

UNESP

Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá

Guaratinguetá

2004



1110000580



***"Utilização do Método de Taguchi no
Processo de Eletrodeposição de Cobre
Sobre Fio de Titânio, Empregado como
Reforço Mecânico em
Magnetos Supercondutores"***

JORGE LUIZ ROSA

253

JORGE LUIZ ROSA

**UTILIZAÇÃO DO MÉTODO DE TAGUCHI NO PROCESSO DE
ELETRODEPOSIÇÃO DE COBRE SOBRE FIO DE TITÂNIO,
EMPREGADO COMO REFORÇO MECÂNICO EM MAGNETOS
SUPERCONDUTORES.**

**CARO LEITOR NÃO
RISQUE O LIVRO**

Dissertação apresentada à Faculdade de
Engenharia do Campus de
Guaratinguetá, Universidade Estadual
Paulista, para obtenção do título de
Mestre em Engenharia Mecânica na
área de Projeto e Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Mauro Pedro Peres
Co-Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Baldan

FACULDADE DE ENGENHARIA
DE GUARATINGUETÁ

BIBLIOTECA

580

Guaratinguetá
2004

580



Data: 24/5/05
Valor: R\$ 20,00
C/D/T: D

JORGE LUIZ ROSA

UTILIZAÇÃO DO MÉTODO DE TAGUCHI NO PROCESSO DE
ELETRODEPOSIÇÃO DE COBRE SOBRE FIO DE TITÂNIO,
EMPREGADO COMO REFORÇO MECÂNICO EM MAGNETOS
SUPERCONDUTORES

CARO LEITOR NÃO
RISQUE O LIVRO

Dissertação apresentada à Faculdade de
Engenharia de Guaratinguetá,
Universidade Estadual Paulista
para obtenção do título de
Mestre em Engenharia Mecânica na
Área de Projeto e Materiais

Rosa, Jorge Luiz

R788u Utilização do método de Taguchi no processo de eletrodeposição
de cobre sobre fio de titânio, empregado como reforço mecânico em
magnetos supercondutores / Jorge Luiz Rosa.- Guaratinguetá :
[s.n.], 2004
112f.: il.

Bibliografia: f. 106-109

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista,
Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2004

Orientador: Prof. Dr. Mauro Pedro Peres

Co-orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Baldan

1. Eletrodeposição 2. Cobre 3. Titânio I. Título

CDU 621.357



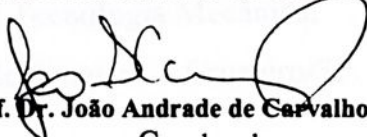
**“UTILIZAÇÃO DO MÉTODO DE TAGUCHI NO PROCESSO DE
ELETRODEPOSIÇÃO DE COBRE SOBRE FIO DE TITÂNIO,
EMPREGADO COMO REFORÇO MECÂNICO
EM MAGNETOS SUPERCONDUTORES”**

JORGE LUIZ ROSA

**ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA”**

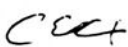
**PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA: PROJETOS E MATERIAIS**

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Prof. Dr. João Andrade de Carvalho Júnior
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. MAURO PEDRO PERES
Orientador / Unesp-Feg


Prof. Dr. CARLOS EDUARDO SILVA DE AMORIM
Unesp-Feg


Prof. Dr. MESSIAS BORGES SILVA
FAENQUIL

Dezembro de 2004

DADOS CURRICULARES

JORGE LUIZ ROSA

NASCIMENTO: 18 de Novembro de 1968, PIQUETE – SP.

FILIAÇÃO: Jorge Rosa
Maria Antônia dos Santos Rosa

1998-1999 Curso de Especialização em Engenharia da Qualidade,
Faculdade de Engenharia Química de Lorena – Lorena/SP.

1991-1994 Curso de Graduação em Tecnologia Mecânica,
Faculdades Integradas de Cruzeiro – Cruzeiro/SP.

1983-1985 Curso Técnico em Mecânica Geral
SENAI – Taubaté/SP

A meus pais, Jorge Rosa (in memorian), Maria Antônia e meus irmãos por existirem e pelo imenso carinho e compreensão.

À minha querida esposa Geórgia e meus amados filhos Geovana e Thiago, pelo carinho e pela sua alegria.

Aos meus amigos de verdade, pelo apoio e motivação.

A Deus por ter permitido realizar este trabalho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por ter me proporcionado sabedoria, equilíbrio, paciência, saúde e discernimento.

A realização deste trabalho só foi possível graças à colaboração direta e indireta de muitas pessoas. Os meus sinceros agradecimento e gratidão a todas, e especialmente:

Ao Prof. Dr. Mauro Pedro Peres - FEG/UNESP, não só pela orientação técnica e científica, mas principalmente pela amizade, incentivo e pelo exemplo de vida.

Ao Prof. Dr. Carlos Alberto Baldan - FAENQUIL/DEMAR, pela colaboração e concessão do titânio utilizado no trabalho, e pela valiosa orientação.

Ao Prof. Dr. Alain L. M. Robin - FAENQUIL/DEMAR, pela amizade, importante colaboração na realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Luis Rogerio de Oliveira Hein - FEG/UNESP, pelo voto de confiança e apoio na realização deste trabalho.

Ao Doutorando Rosinei B. Ribeiro pela amizade e valiosas contribuições ao trabalho.

Ao amigo Francisco P. Reis e o Prof. Dr. Carlos Batista do Laboratório de Ensaios Mecânicos da FAENQUIL/DEMAR, pela amizade, sugestões e pela realização dos ensaios.

Ao Prof. Dr. Carlos Yujiro Shigue - FAENQUIL/DEMAR, pelas dicas e realização dos testes de resistividade elétrica

Ao Doutorando Gilbert - FAENQUIL/DEMAR, Silva pela amizade e valiosas sugestões.



Ao amigo Bento Ferreira - FAENQUIL/DEMAR, pela amizade, colaboração, apoio e incentivo.

Ao Dr. Fernando Vernilli - FAENQUIL/DEMAR, pela amizade, colaboração, apoio e incentivo.

Aos amigos da oficina mecânica do FAENQUIL/DEMAR, Beto, José Carlos, Bananeira, Lili, Valdir Donizete, Batatinha, Luizão, Corujinha, em fim todos que colaboram na realização deste trabalho.

Ao mestrandos Everaldo Pinheiro Bruno - FAENQUIL/DEMAR, pela amizade e realização dos desenhos técnicos.

A minha sogra Elzira da Silva, pelo carinho, apoio e incentivo.

Aos técnicos do Departamento de Materiais e Tecnologia da FEG/UNESP, em especial ao Manoel Francisco do Santos Filho e José Manoel Bernades.

Ao Prof. Dr. João Zangrandi, pela colaboração e sugestões.

As secretárias da Pós-Graduação da FEG/UNESP, pela dedicação, alegria e qualidade no atendimento.

E a todos que de alguma forma colaboram para a realização deste trabalho.

***“Jamais alguém aceitará rastejar-se, quando descobre
que pode voar”***

ROSA, J. L. Utilização do método de Taguchi no processo de eletrodeposição de cobre sobre fio de titânio, empregado como reforço mecânico em magnetos supercondutores. 2004, 112f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica – Projetos e Materiais), Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá.

RESUMO

Este trabalho tem por objetivo estudar a influência das principais variáveis do processo de eletrodeposição de cobre sobre fio de titânio, a fim de obter-se depósitos coerentes e com uma boa aderência ao substrato, para posterior aplicação como reforço mecânico na construção de magnetos supercondutores. Devido às excelentes propriedades mecânicas do Ti em temperaturas criogênicas, e pelo fato do Cu possuir boa condutividade elétrica. A combinação destas características nestes materiais, torna o conjunto com propriedades ideais para atuarem como reforço mecânico em magnetos supercondutores. Na realização deste estudo, foi aplicada a metodologia de Taguchi de experimentos estatisticamente planejado, visando a racionalização e otimização do trabalho. Após um estudo inicial do processo, foram definidos seis fatores principais de controle sendo estudadas três interações, onde foram estabelecidos dois níveis de ajustes, um baixo e um alto. Os revestimentos de cobre foram obtidos a partir de soluções de sulfato de cobre (CuSO_4) e de ácido sulfúrico (H_2SO_4). Os fatores de controle estabelecidos foram: densidade de corrente catódica; preparação da superfície do titânio (com e sem decapagem química); carga elétrica; concentração do CuSO_4 e do H_2SO_4 ; agitação ou não do banho eletrolítico. Foram também avaliados os rendimentos catódicos, a morfologia e principalmente a aderência do revestimento. Utilizou-se para o planejamento dos experimentos, um arranjo ortogonal L_{16} proposto por Taguchi. Os resultados experimentais e a respectiva análise da variância comprovaram uma forte influência da densidade de corrente, seguida da concentração do sulfato de cobre e da agitação do banho, na qualidade do revestimento, principalmente no que diz

respeito à aderência, sendo que os outros fatores e as interações investigadas, não apresentaram uma influência significativa no processo.

PALAVRAS CHAVES: Eletrodeposição, Taguchi, Tiânio, Cobre.

ROSA, J. L. Utilization of Taguchi's method in the copper electrodeposition process on titanium wires used as mechanical reinforcement in superconducting magnets. 2004, 112f. Dissertation (Master's degree in Mechanical Engineering Mecânica – Project and Materials), University of Engineering of the Campus of Guaratinguetá, State University, Guaratinguetá.

ABSTRACT

The objective of this work was to study the influence of the main parameters of copper electrodeposition on titanium in order to obtain coherent and adherent deposits. Due to the excellent mechanical properties of titanium at cryogenic temperatures and the good electrical conductivity of copper, the copper coated titanium wires could be used as mechanical reinforcement in superconducting magnets. The copper coatings were obtained from copper sulfate (CuSO_4) and sulfuric acid (H_2SO_4) solutions. The study was carried out using the L_{16} orthogonal arrangement proposed by Taguchi. After a preliminary study of the deposition process, six main factors of control and three interactions were defined. Two levels of adjustment (low and high) were chosen for each factor. The studied factors were: cathodic current density, preparation of titanium surface (with and without chemical cleaning); electrical charge; CuSO_4 and H_2SO_4 concentrations; stirred or unstirred electrolytic bath. The responses, cathodic efficiency, morphology and adherence of the copper deposits were evaluated. The experimental results and the analysis of variance proved that the current density has the highest influence on the morphology and the adherence of the copper deposits, followed by the copper sulfate concentration and stirring of the solution. The other factors and the three investigated interactions did not significantly influence the process.

Key-words: Electrodeposition – Taguchi – Titanium – Copper

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE ABREVEATURAS

LISTA DE SÍMBOLOS

Resumo

Abstract

1	INTRODUÇÃO E OBJETIVO.....	20
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	25
2.1	Classificação e propriedade do cobre.....	25
2.2	Propriedades e classificação do titânio.....	27
2.2.1	Características do titânio.....	27
2.2.2	Propriedade Físicas e Mecânicas do titânio, da liga Ti6Al4V e do aço inoxidável austenístico AISI-304	28
2.3	Introdução à supercondutividade.....	31
2.3.1	Aplicações da supercondutividade.....	34
2.4	Alguns fundamentos da eletrodeposição.....	35
2.4.1	Processos de eletrodeposição metálica.....	35
2.4.2	Aspectos fundamentais da eletrocristalização.....	37
2.4.3	Cinéticas das reações eletródicas.....	39
2.4.4	Principais fatores que influenciam nas características do depósito.....	40
2.5	Deposição eletrolítica de cobre.....	41
2.5.1	Mecanismo da eletrodeposição de cobre.....	41
2.5.2	Morfologia dos depósitos de cobre.....	42
2.5.3	Tipos de eletrólitos para eletrodeposição de cobre.....	46
2.5.4	Anodos usados para eletrodeposição de cobre.....	51
2.5.6	Propriedades mecânicas das camadas eletrodepositadas de cobre.....	52

2.6	Método de Taguchi – Projeto robusto.....	53
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	57
3.1	Materiais.....	58
3.2	Métodos.....	60
3.2.1	Medidas de rendimento catódico.....	64
3.2.2	Medidas de força de aderência.....	65
3.2.3	Análise da morfologia dos depósitos.....	66
3.2.4	Análise estatística dos resultados.....	67
3.3	Projeto e desenvolvimento da planta experimental.....	68
3.3.1	Características da planta experimental.....	69
3.3.2	Etapas do processo de eletrodeposição.....	70
4	REULTADOS, DISCUSSÃO E EXPERIMENTOS COMPLEMENTARES	71
4.1	Resultados dos ensaios de eletrodeposição em célula eletroquímica de laboratório.....	71
4.2	Análise dos resultados pelo método de Taguchi.....	78
4.2.1	Análise dos efeitos em relação à média das respostas da força de aderência.....	79
4.2.2	Análise por gráfico de superfície de resposta.....	81
4.2.3	Experimentos de confirmação em relação à resposta média da força de aderência.....	82
4.2.4	Análise dos resultados em relação à razão sinal ruído S/R.....	87
4.2.5	Experimento de confirmação em relação ao fator de ruído S/R.....	89
4.3	Otimização do processo.....	90
4.4	Testes de resistividade elétrica.....	91
4.5	Testes de eletrodeposição na planta experimental.....	95
5	CONCLUSÕES.....	103
6	PROPOSTA DE TRABALHOS FUTUROS.....	105
7	REFERÊNCIAS BIBRIOGRÁFICAS.....	106
8	APÊNDICE A.....	110

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Propriedades físicas do cobre	26
Tabela 2.2	Principais propriedades mecânicas do cobre	27
Tabela 2.3	Propriedades físicas do titânio e do aço inoxidável AISI 316	28
Tabela 2.4	Propriedades mecânicas do titânio e do aço inoxidável AISI 316	29
Tabela 2.5	Características do processo de eletrodeposição	36
Tabela 2.6	Solubilidade do sulfato de cobre em ácido sulfúrico	47
Tabela 2.7	Principais tipos de eletrólitos	51
Tabela 3.1	Composição química do anodo de cobre	58
Tabela 3.2	Composição química do catodo de titânio grau 2	58
Tabela 3.3	Fatores principais e níveis	61
Tabela 3.4	Arranjo ortogonal L_{16} e atribuição dos fatores	62
Tabela 3.5	Arranjo Ortogonal L_{16} com respectivos níveis de controle	63
Tabela 4.1	Rendimentos catódicos dos depósitos	72
Tabela 4.2	Resultados dos testes de aderência	73
Tabela 4.3	Classificação qualitativa da morfologia dos depósitos.....	74
Tabela 4.4	Composição química do anodo e dos depósitos.....	78
Tabela 4.5	Resultados dos efeitos das respostas médias da força de aderência	79
Tabela 4.6	Análise da variância pela resposta média da força de aderência	80
Tabela 4.7	Proposta de melhor ajuste dos níveis dos fatores.....	82
Tabela 4.8	Resultados dos efeitos na razão S/R.....	88
Tabela 4.9	Análise da variância na razão S/R.....	89
Tabela 4.10	Medidas do potencial na planta experimental	97
Tabela 4.11	Potenciais (mV/ECS) em vários pontos da planta experimental, com polarização em P1, P2 e P3 (corrente total 5 A).....	99

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Condutividade térmica do titânio e outros metais e ligas.....	29
Figura 2.2	Condutividade elétrica do titânio e outros metais e ligas.....	29
Figura 2.3	Módulo de Young do titânio e de outros metais e ligas.....	30
Figura 2.4	Resistência máxima e tensão e limite de escoamento do titânio e outros metais e ligas	30
Figura 2.5	Ímã permanente flutuando sobre um espécime no estado supercondutor	31
Figura 2.6	Elementos da tabela periódica que apresentam supercondutividade	32
Figura 2.7	Curvas do campo crítico versus temperatura para alguns metais supercondutores	33
Figura 2.8	Três previsões sobre o comportamento da resistência elétrica de metais próximos ao zero absoluto.....	34
Figura 2.9	Etapas de eletrodeposição e eletrocristalização.....	37
Figura 2.10	Principais acidentes morfológicos no processo de eletrodeposição.....	38
Figura 2.11	Áreas de estabilidade de diferentes depósitos policristalinos	45
Figura 3.1	Fluxograma das etapas do trabalho	57
Figura 3.2	Desenho esquemático da célula Eletroquímica.....	59
Figura 3.3	Foto da célula Eletroquímica.....	59
Figura 3.4	Gráfico linear AO L ₁₆	63
Figura 3.5	Desenho esquemático do dispositivo do ensaio de aderência	65
Figura 3.6	Foto do ensaio de aderência na MTS.....	66
Figura 3.7	Foto do microscópio stereoscópio.....	67
Figura 3.8	Foto do microscópio eletrônico de varredura – MEV.....	67
Figura 3.9	Desenho esquemático da planta experimental.....	68
Figura 3.10	Fotos da construção e montagem final da planta experimental.....	69

Figura 3.11	Fluxograma das etapas do processo de eletrodeposição na planta experimental.....	70
Figura 4.1	Curva do ensaio de aderência no experimento 11.....	75
Figura 4.2	Curva do ensaio de aderência no experimento 5.....	75
Figura 4.3	Foto de um depósito de cobre liso.....	76
Figura 4.4	Foto de um depósito de cobre dendrítico.....	76
Figura 4.5	Foto de um depósito com falha e respectivo EDS.....	76
Figura 4.6	Foto da superfície do depósito de cobre em chapa de Ti, obtidas nas condições do experimento 9.....	77
Figura 4.7	Foto da superfície do depósito de cobre em chapa de Ti, obtidas nas condições do experimento 9.....	77
Figura 4.8	Secção transversal do depósito de cobre, obtido no experimento 9.....	78
Figura 4.9	Gráficos dos efeitos dos fatores com relação à força de aderência da resposta média.....	80
Figura 4.10	Gráficos da superfície de resposta da aderência em função da densidade de corrente e do sulfato de cobre.....	81
Figura 4.11	Gráficos da superfície de resposta da aderência em função da densidade de corrente e da agitação.....	81
Figura 4.12	Curva do ensaio de aderência do depósito obtido no experimento de confirmação.....	83
Figura 4.13	Superfície de depósito no experimento de confirmação.....	83
Figura 4.14	Superfície do fio de titânio como recebido.....	85
Figura 4.15	Superfície do depósito dendrítico.....	85
Figura 4.16	Superfície do depósito pouco dendrítico.....	86
Figura 4.17	Superfície do depósito liso trefilado.....	86
Figura 4.18	Superfície do depósito pouco dendrítico, trefilado.....	86
Figura 4.19	EDS da superfície do revestimento da figura 4.18.....	86
Figura 4.20	Gráficos dos efeitos dos resultados dos fatores na S/R.....	88
Figura 4.21	Superfície do depósito com densidade de corrente de 30 mA.cm ⁻²	90

Figura 4.22	Superfície do depósito com densidade de corrente de 40 mA.cm^{-2}	91
Figura 4.23	Superfície do depósito com densidade de corrente de 30 mA.cm^{-2}	91
Figura 4.24	Foto do teste de resistividade elétrica na MTS.....	92
Figura 4.25	Curva do teste de resistividade elétrica do fio de Ti sem revestimento.....	93
Figura 4.26	Curva do teste de resistividade elétrica do fio de Ti com revestimento.....	93
Figura 4.27	Testes de resistividade elétrica, na condição estática em temperatura de 300 K	93
Figura 4.28	Testes de resistividade elétrica, na condição estática em temperatura de 77 K	94
Figura 4.29	Foto da polarização inicial da planta experimental.....	95
Figura 4.30	Representação esquemática da polarização da planta experimental.....	95
Figura 4.31	Fotos do depósito com a polarização inicial da planta experimental.....	96
Figura 4.32	Polarização dinâmica catódica do ($\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$) à 25°C... ..	98
Figura 3.33	Representação esquemática dos pontos de medição dos potenciais na planta experimental.....	99
Figura 3.34	Representação esquemática do sistema de medição do potencial do fio de Ti sob polarização.....	99
Figura 3.35	Evolução do potencial na planta experimental.....	100
Figura 3.36	Curva da variação da densidade em função do potencial estacionário	100
Figura 4.37	Morfologia do depósito no M6 (-151mV) da planta experimental.....	101
Figura 4.38	Medida de espessura do depósito no M6 (-151mV) na planta experimental.....	101

Figura 4.39	Morfologia do depósito no M7 (-130mV) da planta experimental.....	101
Figura 4.40	Medida de espessura do depósito no M7 (-130mV) na planta experimental.....	101
Figura 4.41	Morfologia do depósito no M4 (-95mV) da planta experimental.....	102
Figura 4.42	Medida de espessura do depósito no M4 (-95mV) na planta experimental.....	102

LISTA DE ABREVEATURAS E SIGLAS

<i>ABNT</i>	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AISI	American Iron Steel Institute
ASTM	American Society of Testing Materials
ETP	Cobre Eletrolítico
FRAC	Cobre Refinado
DHP	Cobre Desoxidado
DEMAR	Departamento de Engenharia de Materiais
FEG	Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá
UNESP	Universidades do Estado de São Paulo
FAENQUIL	Faculdade de Engenharia Química de Lorena
CP	Comercialmente Produzido
ANOVA	Análise de Variância
PA	Pureza Analítica
ECC	Eficiência de Corrente Catódica
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
EDS	Espectrometria de Energia Dispersiva
ECS	Eletrodo Saturado de Calomelano
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
GL	Grau de Liberdade
ECC	Eficiência de Corrente Catódica
m_t	Massa Teórica
m_{ic}	Massa Inicial do Catodo
m_{fc}	Massa Final do Catodo
DC	Densidade de Corrente
PS	Preparação do Substrato
CG	Carga Elétrica
AG	Agitação do Banho



LISTA DE SÍBOLOS

Ti	Titânio
Cu	Cobre
L _n	Arranjo ortogonal genérico
K	Graus Kelvin
T	Tesla
°C	Graus Celcius
mol	Molaridade
g	Gramma
ohm	Resistência ômica
V	Voltagem
mm	Milímetro
nm	Nanômetro
IACS	Condutividade elétrica
i	Densidade de corrente elétrica
A	Amper
mA	Miliamper
mV	Milivolt
e ⁻	Eletrón
I	Corrente
µm	Micrômetro
F	Fator de Significância

1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVO

A eletrodeposição é um processo muito empregado na aplicação de camadas metálicas sobre um substrato. Normalmente a eletrodeposição é empregada como camada de proteção, para aumentar a resistência ao desgaste e à corrosão, para fins decorativos e para várias outras aplicações.

O cobre, por ser um material maleável e apresentar alto grau de conformabilidade, cerca de 90% de deformação a frio, sem tratamento intermediário, por possuir excelente condutividade elétrica [1], foi empregado como depósito sobre titânio com a finalidade de conferir ao composto melhor condutibilidade elétrica para aplicação do conjunto como reforço mecânico em magnetos supercondutores.

O fio de titânio revestido com no mínimo de 10 % da sua área transversal com cobre, será empregado na construção de magnetos supercondutores, atuando como reforço mecânico, devido as excelentes propriedades mecânicas do titânio em baixas temperaturas (4,2 K) e por não apresentar mudanças nas características magnéticas com a variação da temperatura, e principalmente devido a camada de cobre depositada, que apresenta uma baixa resistividade elétrica e atuar como um circuito secundário quando ocorre o aumento da temperatura no magneto, limitando a corrente elétrica durante a ocorrência do “Quench” (quando o supercondutor passa para o estado normal). A corrente elétrica induzida será dissipada rapidamente circulando pelo revestimento de cobre, evitando assim a elevação da temperatura e danos na parte supercondutora, consequentemente, aumentando a vida útil do magneto.

Na construção de magnetos supercondutores de NbTi e Nb₃Sn, para gerar campos magnéticos intensos, é necessário utilizar materiais como reforço mecânico, para garantir que as tensões mecânicas geradas pela contração térmica até a temperatura 4,2K, e devido à energização do magneto, não degradem as propriedades supercondutoras dos filamentos que apresenta uma estrutura muito frágil, não suportando solicitações mecânicas. No caso dos magnetos de Nb₃Sn que são produzidos pela rota de enrolamentos e posterior tratamento térmico (700 °C x



100h) para a difusão do Sn e formação da fase supercondutora, as propriedades do material do reforço mecânico, principalmente magnéticas não podem ser alteradas.

Considerando que este reforço mecânico é executado na parte externa do enrolamento, e o material empregado atualmente é o fio de aço inoxidável aplicado em várias camadas, necessariamente enlaçado pelo fluxo magnético da bobina, sendo que o aço inoxidável sofre alterações durante o tratamento térmico. Passou-se a considerar a possibilidade de deposição de cobre na superfície do fio de titânio, seguido de isolamento elétrico, utilizando-se este “enrolamento” externo como parte atuante do circuito magnético.

Eyssa *et al* [2] relata a aplicação de fios de aço inoxidável com 10% de cobre, com excelentes propriedades mecânicas a 4,2K, no reforço mecânico de magnetos supercondutores para gerar 20T (Tesla), sendo que estes “enrolamentos” curto-circuitados por um diodo, passam a operar quando da ocorrência do “quench” (transição do estado supercondutor para normal, quando ocorre a variação brusca do fluxo magnético). Devido a esta variação de fluxo no enrolamento do reforço mecânico, circula uma corrente contrária à variação, ocorrendo um decaimento mais rápido da corrente do magneto supercondutor, agora em processo de descarregamento devido ao “quench”.

Para utilização em projetos futuros de construção de magnetos supercondutores, está sendo estudada a aplicação de fios de Ti6Al4V para atuarem como reforço mecânico, os quais apresentam melhores propriedades mecânicas a 4,2K, e por não apresentar variação nas propriedades magnéticas, sendo necessária a deposição de cobre de no mínimo 10% da área transversal do fio na sua superfície, para garantir a circulação da corrente elétrica durante o quench. Neste trabalho utilizou-se o fio de titânio, devido a dificuldade de se encontrar comercialmente fios da liga Ti6Al4V, e pelo fato que tanto o titânio quanto a liga apresenta as mesmas condições superficiais para efeito de estudos das características da qualidade necessária para o reforço mecânico.

Um dos métodos de revestimento utilizado para obtenção do fio é o encapsulamento da barra de titânio, proveniente de fusão em forno a arco ou de feixe de elétrons, em um tubo de cobre, posteriormente, o fio de titânio é

conformado mecanicamente por processo de forjamento rotativo a frio, durante o qual o cobre adere ao titânio por compressão da parede. Este método além de gerar grandes tensões no material, não apresentava resultados satisfatórios. Ocorrem muitos defeitos de esfoliamento do revestimento, soltando-se do titânio durante o processo de trefilação, processo este, que consiste em tracionar o material através de uma ferramenta (fieira), causando uma deformação plástica do material por esforço resultante entre o metal com a matriz[3].

A eletrodeposição em solução aquosa, sobre materiais refratários, especificamente o titânio, é dificultada pela formação rápida ao ar de um filme passivo na superfície do material, causando falhas no revestimento e baixa força de aderência [4].

Para estudar as principais variáveis presentes no processo de eletrodeposição que possam ter influência na qualidade do revestimento, o número de experimentos seria muito alto, inviabilizando o trabalho. Por este motivo foi aplicado o método de Taguchi de experimentos estatisticamente planejados, que visa fundamentalmente a redução da variabilidade, da sensibilidade do processo aos parâmetros de difícil controle (fatores de ruídos) e a otimização do processo, com um número reduzido de experimentos, tornando-o “robusto”. Taguchi utiliza matrizes ortogonais, genericamente designadas por L_n , onde “n” representa o número de experimentos a ser realizado e gráficos lineares e triangulares, para orientar o posicionamento dos fatores nas colunas [5].

Os arranjos ortogonais mais usuais são as L_4 , L_8 , L_{12} , L_{16} , L_{32} para fatores operando em 2 níveis e as L_9 , L_{18} , e L_{27} para fatores operando em 3 níveis.

Após um estudo inicial, decidiu-se trabalhar com eletrólito a base de sulfato de cobre e ácido sulfúrico à temperatura ambiente, por apresentar vantagens com relação aos outros meios, como baixo custo dos reagentes, simplicidade da célula galvânica por apresentar baixo grau de perigo, e por ser recomendada para deposição de cobre sobre titânio [6-7].

As variáveis de controle investigadas foram: densidade de corrente, carga elétrica, concentração de sulfato de cobre, concentração de ácido sulfúrico, método de preparação da superfície e agitação, cada uma apresentando dois níveis de

controle (baixo/alto²). Foram medidas como variáveis respostas: o rendimento catódico (calculado pela Lei de Faraday) e a aderência medida por uma técnica desenvolvida especificamente para quantificar esta resposta, no qual é medido a força necessária para o descolamento do revestimento, em dispositivo projetado para este fim, instalada na máquina de ensaios mecânicos onde são realizados os teste [4,8].

O mecanismo da eletrodeposição e eletrocristalização de um íon metálico, como o de cobre (II), envolve várias etapas. A primeira é o transporte do cátion metálico do interior da solução para a superfície do substrato catódico, seguido pela redução do cátion no substrato. Em seguida, ocorre a difusão do átomo adsorvido sobre a superfície do substrato para um sítio energeticamente favorável ao seu crescimento. Outros átomos se agregam ao primeiro, formando os núcleos da nova fase. Os núcleos podem crescer paralelamente e/ou perpendicularmente à superfície. Quando a superfície do substrato estiver completamente coberta, a deposição passa a ser do cobre sobre cobre [9].

As características do substrato exerce um papel importante na qualidade do revestimento final. O titânio por possui uma camada de óxido (TiO_2), formada instantaneamente pela simples exposição ao ar, com uma espessura aproximadamente a 3nm. Essa camada reduz a taxa de passagem dos elétrons, pois age como uma barreira, e possui poucos defeitos disponíveis que possam servir como sítios ativos para a formação de núcleos de cobre.

Objetivo:

Este trabalho teve como objetivo estudar influência dos principais parâmetros do processo de eletrodeposição de cobre sobre o titânio em meio aquoso, à temperatura ambiente, em célula eletroquímica em escala de laboratório, bem como o efeito das interações entre os fatores principais citados, na qualidade final do revestimento, como morfologia superficial, falhas de recobrimento e principalmente a força de aderência. E a aplicação das melhores condições encontradas da escala de laboratório em uma planta piloto de escala industrial. Empregando uma técnica estatística (método de Taguchi) para o planejamento experimental, minimizando o

número de experimentos, como objetivo decorrente foi avaliar o potencial dessa ferramenta no tratamento dos dados em pesquisa na área de eletrodeposição.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Para realização deste trabalho, foram feitas revisões das aplicações e propriedades dos materiais empregados na construção de reforço mecânico em magneto supercondutor, como, o aço inoxidável, titânio e cobre. Também foi feita uma introdução e as áreas de aplicações da supercondutividade, dos processos de eletrodeposição do cobre e das ferramentas estatísticas de planejamento de experimentos.

2.1 – Classificação e propriedades do cobre

Considera-se como cobre, o metal que contenha no mínimo 99,3 % do elemento cobre (incluindo teor de prata) ao qual não foi adicionado propositalmente outro elemento, exceto para fins de desoxidação [1].

Os principais tipos de cobre são:

- *Cobre eletrolítico tenaz (Cu ETP)*: é fundido a partir de cobre eletrolítico, com um teor mínimo de cobre de 99,90 % e prata até 0,1 % devendo ter quantidade controlada de oxigênio com a finalidade de obter no molde uma superfície plana.

A condutibilidade elétrica mínima no estado recozido deve ser de 100 % IACS (1,15328 ohm. g/m² à 20°C).

- *Cobre refinado a fogo de alta condutibilidade (Cu FRAC)*: é o cobre refinado a fogo com um teor mínimo de cobre de 99,90 %, incluindo a prata e uma condutibilidade elétrica mínima, no estado recozido, de 100 % IACS.

- *Cobre desoxidado com fósforo, alto teor de fósforo (Cu DHP)*: é obtido mediante emprego de fósforo como desoxidante não metálico, com um teor mínimo de cobre (e prata) de 99,80% e teores residuais de fósforo entre 0,015 a 0,040%.

- *Cobre isento de oxigênio (Cu OF)*: é o cobre eletrolítico de alta condutibilidade, no mínimo 100% IACS, processado posteriormente de tal maneira que não contenha nem óxido cuproso e nem resíduos de desoxidantes e com um teor mínimo de cobre (e prata) de 99,95%.

- *Cobre fundido (Cu CAST)*: é o cobre fundido obtido de cobre secundário e destinado à fabricação de ligas de cobre. Divide-se em dois graus: o Cu CAST Grau

A – com um teor mínimo de 99,75% de cobre, incluindo prata e o Cu CAST Grau B
 - com um teor mínimo de 99,50% de cobre, incluindo a prata.

O cobre é um metal dúctil, fácil de ser trabalhado mecanicamente, de baixa dureza, de cor avermelhada e bom condutor de calor e eletricidade. É resistente à corrosão em água, solução salina e ácida, desde que estas não contenham oxigênio dissolvido, nem atuem como oxidantes. Substâncias oxidantes como, por exemplo, o oxigênio do ar, transformam-no facilmente em óxido, que ao contrário do metal, é solúvel em diferentes ácidos. O cobre está presente nos seus compostos com duas valências. No entanto, em soluções ácidas, tem a valência dois, enquanto em soluções cianídricas sua valência é um, em forma de complexos [7]. As principais características físicas e mecânicas do cobre são apresentadas nas Tabelas 2.1 e 2.2.

Tabela 2.1- Propriedades físicas do cobre:

Massa atômica	63,59 g/mol
Densidade	8,86 g/cm ³
Ponto de fusão	1083 °C
Coefficiente de dilatação térmica linear	16,5 x 10 ⁻⁶ cm/cm/°C (20°C)
Condutibilidade térmica	0 cm/°C (20°C)
Resistividade elétrica 273 K	1,55 x 10 ⁻⁸ ohm.m
Resistividade elétrica 4 K	1,673 x 10 ⁻¹⁰ ohm.m
Potencial padrão	$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^+ + \text{e} = -0,521 \text{ V}$ $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e} = +0,3419 \text{ V}$
Equivalente eletroquímico	(Cu ⁺) 2,371 g/Ah
Forma cristalina	Cúbica de face centrada

Tabela 2.2 - Principais propriedades mecânicas do cobre:

Designação	Sigla	Limite de resistência (a tração) MPa	Limite de escoamento MPa	Dureza Brinell	Resistência ao cisalhamento MPa	Módulo de elasticidade GPa
Cobre eletrolítico tenaz	Cu-ETP	230 (273 K) 185 (4 K)	69	45-105	1.6-2.3	120-135
Cobre refinado a fogo tenaz de alta condutibilidade	Cu-FRHC	4.5	69	45-105	1.6-2.3	120-135
Cobre desoxidado de alto resíduo de fósforo	Cu-DHP	2.2-3.8	69	45-105	1.6-2.0	120-135
Cobre isento de oxigênio	Cu-OF	2.2-3.8	68	45-105	1.6-2.0	120-135

2.2 – Propriedades e Classificação do Titânio

2.2.1 - Características do titânio

O titânio apresenta transformação alotrópica a 882,5 °C, alterando a estrutura hexagonal compacta (fase α) para estrutura cúbica de corpo centrado (fase β). A formação da fase α é favorecida pela presença de elementos alfa-gênicos que proporciona a transformação alotrópica e a estabilização da fase [10]. Nos anos 60, com o início da guerra fria, o crescimento e a expansão mercadológica dos produtos à base de titânio resultou na aplicação em diversos setores industriais, como, em vaso de pressão (mecânica), aeronaves supersônicas e submersíveis (militar).

As características de alta resistência mecânica e boa resistência à corrosão em alguns meios e a sua baixa massa específica, foram fatores decisivos observados

nos últimos 40 anos, para o desenvolvimento e o crescimento na produção de componentes de titânio e de suas ligas, em diversas formas e dimensões [11].

Sua aplicação em particular tem sido desenvolvida pelas indústrias aeronáutica, química, marítima, médica e outras. Sendo que neste trabalho estamos propõe-se mais esta aplicação para o titânio na área da pesquisa em supercondutividade no qual ele atua como reforço mecânico na construção de magnetos supercondutores.

2.2.2 - Propriedades físicas e mecânicas do titânio, liga Ti6Al4V e aço inoxidável austenítico AISI 316 materiais

Para efeito de comparação, são apresentado nas Tabelas 2.3 e 2.4, algumas propriedades físicas e mecânicas do titânio, da liga Ti6Al4V e do aço inoxidável AISI 316. As Figuras 2.1 a 2.4 comparam algumas destas propriedades para o titânio, e para outros metais e ligas usados para aplicações em engenharia [12-14].

Tabela 2.3: Propriedades físicas do titânio, da ligaTi6Al4V e do aço inoxidável AISI 316 [11-14]

Material	Ti-CP	Ti6Al4V	AISI 316
Número atômico	22	-	-
Massa atômica (g/mol)	47,9	-	-
Estrutura cristalina	hc	hc	cfc
Densidade (g/cm ³)	4,51	4,43	7,9
Ponto de fusão (°C)	1702	1630	1400-1427
Calor específico a 20°C (J /Kg-k)	528	610	500
Coefficiente de expansão linear (°C)	8,6	8,6	16,5
Condutividade térmica a 300K (W/m-k)	17	6,7	16,2
Resistividade elétrica a 300K (10 ⁻⁸ .Ω. m)	43	156	88
Resistividade elétrica a 4K (10 ⁻⁸ .Ω. m)	2,2	133	~53

Tabela 2.4: Propriedades mecânicas do titânio, da liga Ti6Al4V e do aço inoxidável 316 [11-14]

Material	Ti-CP	Ti6Al4V	316
Coefficiente de Poisson	0,34	0,34	0,30
Resistência máxima em tensão a 300K (MPa)	250	900	515
Resistência máxima em tensão a 4K (MPa)	1214	-	1461
Alongamento (%) 300k	26	14	47
Alongamento (%) 4k	37	-	52
Dureza (HB)	200	40	160-200

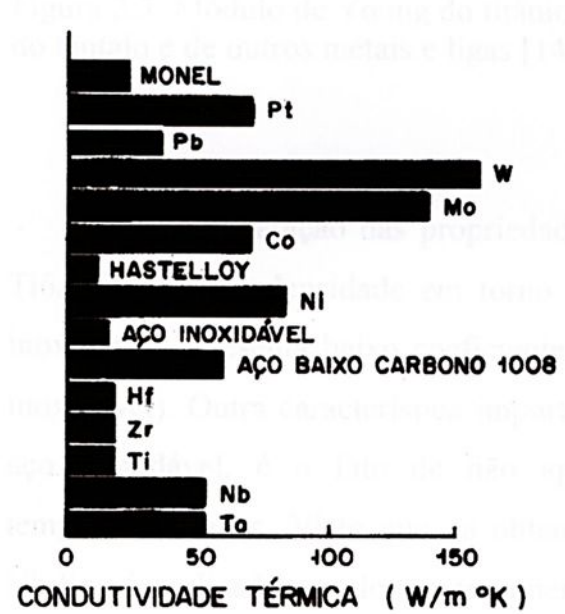


Figura 2.1: Condutividade térmica do titânio e de outros metais e ligas [14]

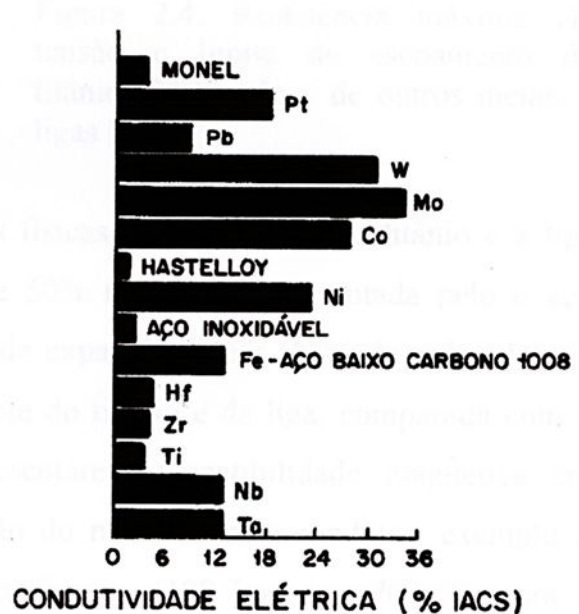


Figura 2.2: Condutividade elétrica do titânio e de outros metais e ligas [14]

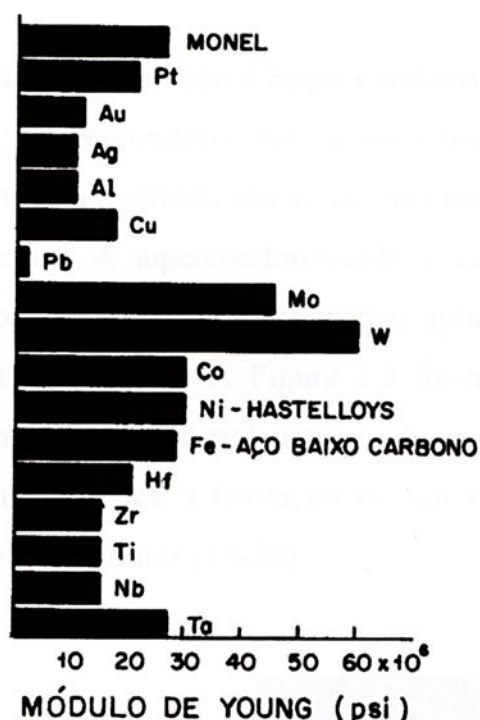


Figura 2.3: Módulo de Young do titânio, do tântalo e de outros metais e ligas [14]

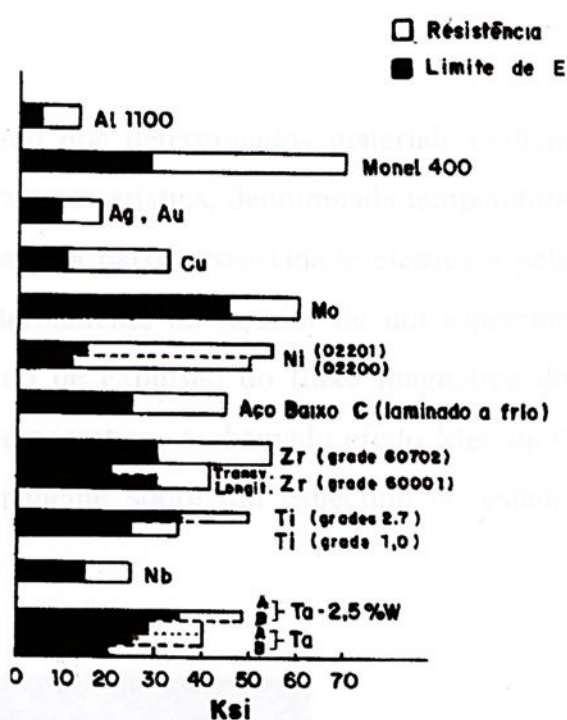


Figura 2.4: Resistência máxima em tensão e limite de escoamento do titânio, do tântalo e de outros metais e ligas [14]

Da comparação das propriedades físicas, destaca-se que o titânio e a liga Ti6Al4V, possui densidade em torno de 50% menor da apresentada pelo o aço inoxidável, apresenta baixos coeficientes de expansão linear (50% do valor do aço inoxidável). Outra característica importante do titânio e da liga, comparada com o aço inoxidável, é o fato de não apresentarem suscetibilidade magnética em temperaturas altas. Visto que na obtenção do material supercondutor, exemplo o Nb₃Sn, é realizado um longo tratamento térmico (100 horas) a 700 °C, para a formação da fase supercondutora, com o conjunto já montado com o reforço mecânico. O aço inoxidável nestas condições, apresenta mudança de fase, gerando uma suscetibilidade magnética, o que é prejudicial para se obter campos magnéticos uniformes, pois devemos considerar a contribuição magnética do reforço mecânico do magneto. Já o titânio não apresenta este tipo de comportamento, nestas condições, sendo o ideal para aplicação citada.

2.3 – Introdução à Supercondutividade

Supercondutividade é um comportamento que determinados materiais exibem quando resfriado abaixo de uma temperatura característica, denominada temperatura crítica. A supercondutividade se caracteriza pela baixa resistividade elétrica e pela expulsão do fluxo magnético aplicado externamente do interior de um espécime supercondutor. A Figura 2.5 ilustra o efeito de expulsão do fluxo magnético do interior do material supercondutor de alta temperatura, o chamado efeito Meissner, que provoca a levitação de um ímã permanente sobre um espécime no estado supercondutor [15-20].

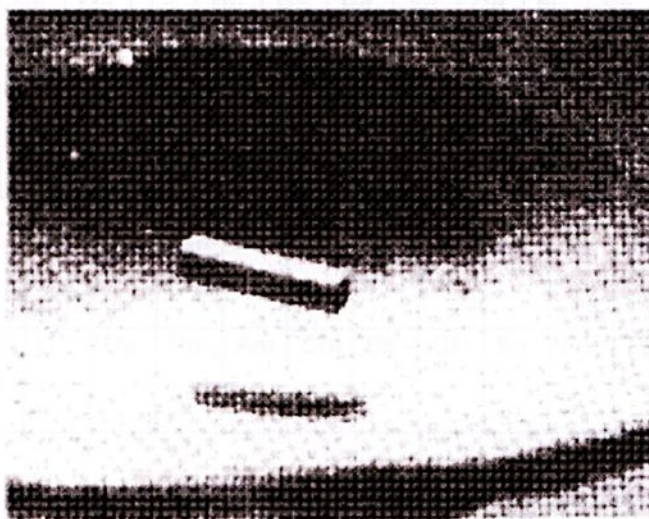


Figura 2.5 - Ímã permanente flutuando sobre um material supercondutor de alta temperatura crítica [16].

A despeito de suas características, os materiais supercondutores geralmente são materiais que possuem elevada resistividade elétrica na temperatura ambiente em comparação ao cobre e ao alumínio, e são paramagnéticos no estado normal (ou estado resistivo).

A supercondutividade se manifesta em diferentes tipos de elementos e compostos. Na Figura 2.6 são apresentados os elementos supercondutores na Tabela Periódica e a respectivas temperatura e campo crítico. Observar-se que os elementos semicondutores não são supercondutores na sua estrutura normal. Sob aplicação de

será a sua corrente crítica. Na Figura 2.7 são mostradas curvas de campo crítico para diversos materiais supercondutores de interesse tecnológico.

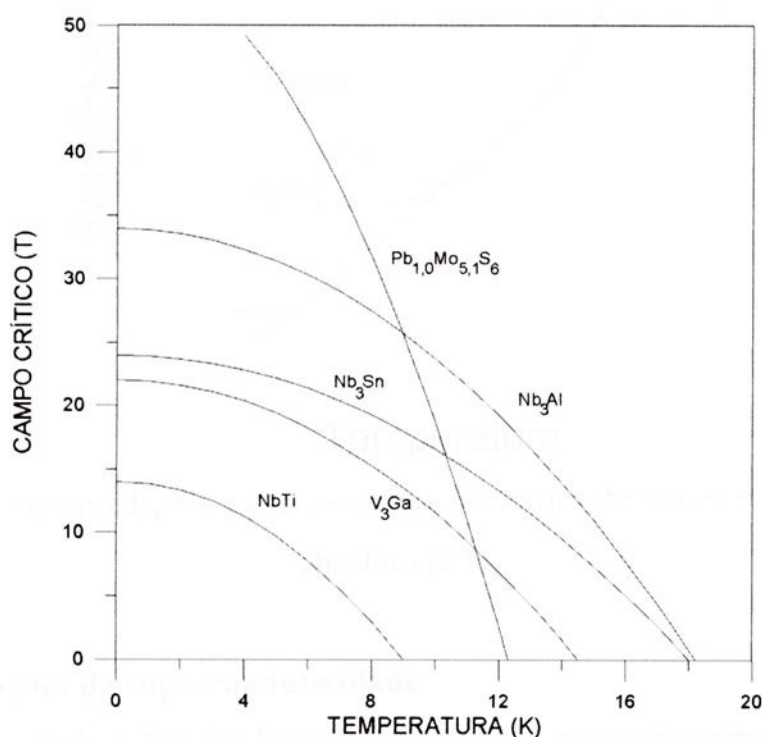


Figura 2.7 - Curvas de campo crítico versus temperatura para alguns metais supercondutores [16].

No início do século xx, diversas teorias tentavam descrever o comportamento da resistência elétrica de materiais metálicos a baixas temperaturas. A Figura 2.8 ilustra os modelos propostos nessa época por três cientistas: 1) Mathiesen predizia que a resistência elétrica dos metais seria constante a baixas temperaturas porque as impurezas dominariam o processo de condução de elétrons; 2) Lord Kelvin propunha que a resistência elétrica dos metais aumentaria com o abaixamento da temperatura, porque haveria uma redução do número de portadores de carga; e 3) James Dewar, por sua vez, predizia que a resistência dos metais desapareceria gradativamente com a diminuição da temperatura, devido ao desaparecimento da vibração térmica da rede cristalina [17].

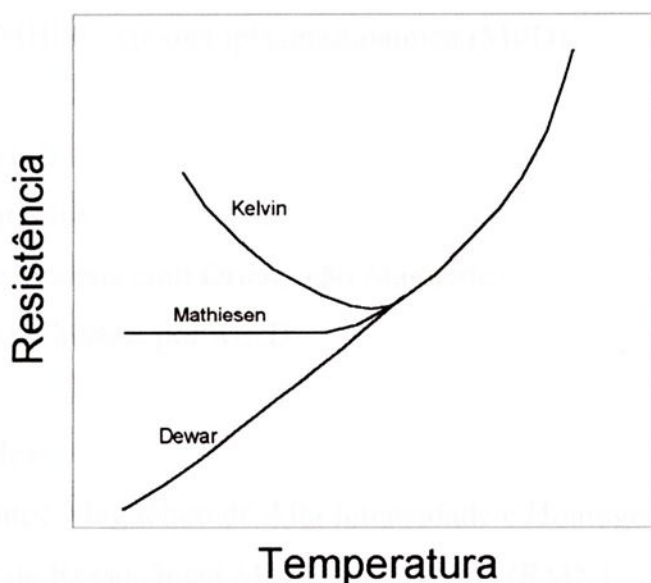


Figura - 2.8 Três previsões sobre a resistência elétrica de metais próximo ao zero absoluto [17].

2.3.1 – Aplicações da supercondutividade

Dentre as aplicações dos fios supercondutores para gerar campo magnéticos intensos, destacamos as seguintes aplicações:

Produção de Energia:

- Gerador de Energia Magnetohidrodinâmica (MHD)
- Confinamento de Plasma em Reator de Fusão Nuclear Termocontrolada
- Aquecimento de Plasma por Radio-Frequência

Conversão e Transmissão de Energia:

- Geradores e Motores
- Linha de Transmissão de Alta Potência
- Reservatório de Energia Magnética
- Limitadores de Corrente

Transporte:

- Trem magneticamente levitado
- Motor Linear Síncrono

- Propulsão por MHD e Magnetoplasmadinâmica (MPD)

Aplicação Industrial:

- Separação Magnética
- Crescimento de Cristais com Orientação Magnética
- Refino e Fusão de Metais por MHD

Aplicação Científica:

- Geração de Campo Magnético de Alta Intensidade e Homogeneidade
- Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Medicina:

- Tomografia por RMN
- Magnetoencefalografia e Magnetocardiografia

2.4 – Alguns Fundamentos da Eletrodeposição

2.4.1 – Processos de eletrodeposição metálica

A eletrodeposição metálica se baseia em fenômenos eletroquímicos, ou seja, um processo de deposição de um metal sobre um substrato, é necessário a aplicação de tensão elétrica para transferir eletroquimicamente os íons do eletrólito para material que se deseja recobrir. Pode ser classificada este processo em quatro tipos: galvanotécnico, eletrorrecuperação, eletrorrefino e produção de pós.

O processo utilizado neste trabalho é o **galvanotécnico**. Neste processo, faz-se a eletrodeposição de um metal sobre um material condutor com o objetivo de revesti-lo, tendo por finalidade proteger o material base (galvanostegia) ou obter uma réplica negativa do material base (galvanoplastia).

No processo de **eletrorrecuperação**, um mineral ou um sal preparado ou extraído de um minério é convertido em metal no cátodo da célula, processo empregado na eletrometalurgia, na separação de metais em meio aquoso.

O processo de **eletrorrefino** é aquele no qual um metal contendo impurezas é purificado por meio de dissolução anódica, e simultânea deposição catódica do metal puro. O processo de redução do íon no eletrólito produz um metal depositado com alto grau de pureza. É um processo muito empregado na retirada de impurezas de metais, chamados comercialmente de materiais eletrolíticos.

No processo de produção de pó metálico, estes são obtidos por meio de uma eletrólise sob condições especiais. Tais condições operacionais permitem a geração de pó metálicos com granulometria definida e uniforme. É uma rota da metalurgia do pó, na qual são empregados na confecção de peças de geometria complexas e produção de ligas metálicas.

Todos os processos mencionados, embora conduzam ao mesmo resultado final (depósito de metais), apresentam diferentes exigências técnicas e econômicas [18].

A Tabela 2.5, sintetiza as principais características dos processos de deposição metálica.

Tabela 2.5 - Características dos processos de eletrodeposição

Processo	Anodo	Alimentação da Célula	Característica mínima do depósito catódico
Eletrorrecuperação	Metal distinto daquele depositado	Composto do metal a depositar, dissolvido no eletrólito.	Metal em forma recuperável, conveniente para refino ou utilização.
Eletrorrefino	Metal impuro	Anodos somente	Metal puro em forma recuperável
Galvanostegia	Metal puro	Anodos somente + sais do metal a depositar	Recobrimento contínuo e uniforme, aderente ao substrato
Galvanoplastia	Metal puro	Anodos somente + sais	Recobrimento espesso, coerente, réplica negativa do cátodo substrato

2.4.2 – Aspectos fundamentais da eletrocrystalização

A eletrodeposição e eletrocrystalização de um metal, como, por exemplo, o cobre, envolvem várias etapas. A primeira etapa é o transporte, por difusão, do íon do interior da solução para a superfície do substrato, seguida pela redução do cátion no substrato, formando um ad-átomo. Isto acontece pela aplicação de corrente ou de potencial para formar o ad-átomo. Em seguida, ocorre a difusão do ad-átomo sobre a superfície do substrato para um sítio energeticamente favorável à sua estabilização [19]. Outros átomos se agregam ao primeiro, formando os núcleos da nova fase, conforme mostra a Figura 2.10. Os núcleos podem crescer paralelamente e/ou perpendicularmente à superfície. No caso da eletrodeposição de cobre sobre titânio, por exemplo, quando toda a superfície estiver totalmente recoberta, a deposição passa a ser do cobre sobre cobre, alterando o sobrepotencial da eletrocrystalização. Como é de se esperar, a formação das primeiras camadas determina a estrutura e a adesão do eletrodepósito [9,19].

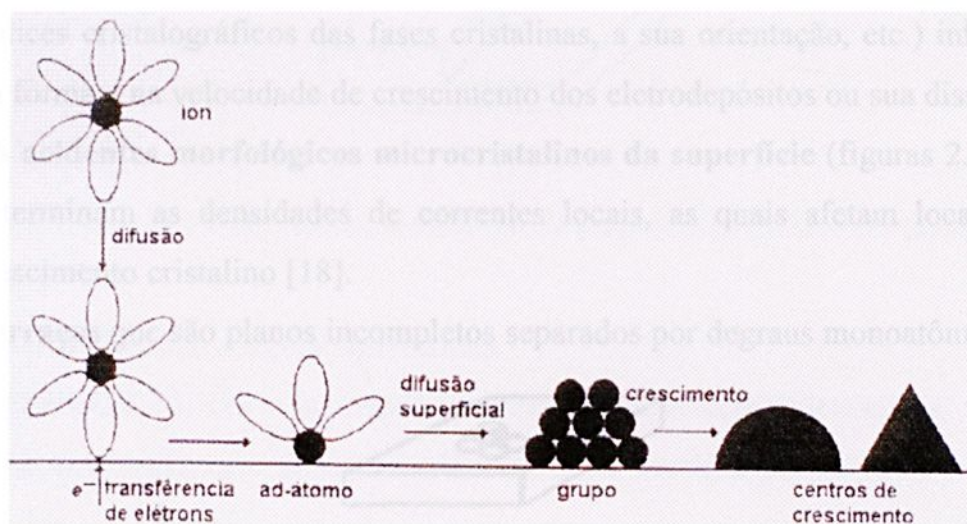


Figura 2.10 – Etapas de eletrodeposição e eletrocrystalização [19]

A eletrocrystalização consiste na obtenção de depósitos sólidos metálicos ou não, sob a ação de uma corrente elétrica. Ela engloba dois processos designados por eletrodeposição e crystalização [20].

A eletrodeposição consiste no transporte do íon desde a solução até a incorporação na rede cristalina, enquanto a cristalização se baseia na formação de planos cristalinos a partir de átomos metálicos.

A eletrocristalização é definida por vários fatores que conferem-lhe características estritamente peculiares, a saber:

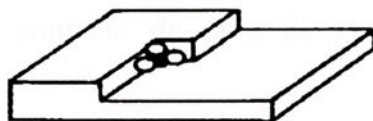
- a) **Transporte iônico no eletrólito:** As forças propulsoras deste transporte são forças elétricas do campo externo (migração) e no caso das descargas, o gradiente do potencial químico (difusão).
- b) **Uma dupla camada elétrica** existe na interface eletrodo-eletrólito, cuja estrutura e composição dependem da natureza e da carga das espécies. As espécies eletroativas deverão atravessar esta "barreira de cargas" para dar origem ao aparecimento e crescimento de uma fase sólida.
- c) **O potencial do eletrodo** influencia na descarga, enquanto a sobretensão influencia na formação e crescimento do depósito na sua fase inicial.
- d) **As condições de superfície** do metal do catodo (discordâncias emergentes, índices cristalográficos das fases cristalinas, a sua orientação, etc.) influenciam na forma e na velocidade de crescimento dos eletrodepósitos ou sua dissolução;
- e) **Os acidentes morfológicos microcristalinos da superfície** (figuras 2.11 a – e) determinam as densidades de correntes locais, as quais afetam localmente o crescimento cristalino [18].

Os **Terraços** que são planos incompletos separados por degraus monoatômicos.



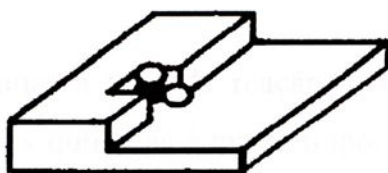
(a)

As **Cabeças-de-Fila** ou "Kink": são degraus com filas incompletas.



(b)

As **Filas Interrompidas** pela falta de uma ou mais malhas reticulares.



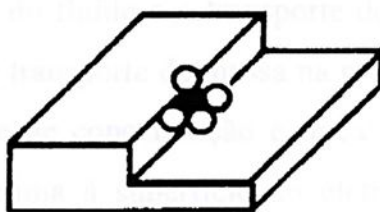
(c)

As **Cavidades nos Terraços** ou falhas reticulares.



(d)

Os **Terraços delimitados por mais de um degrau.**



(e)

Figura 2.11 – (a-e) Acidentes morfológicos no processo de eletrodeposição [18]

2.4.3 - Cinética das reações eletródicas

Conceitos básicos relacionados à cinética das relações eletródicas, tais como força motriz, transporte de massa, densidade de corrente limite entre outros, são abordados nesta seção.

A taxa com a qual uma reação se processa na superfície de um eletrodo pode ser limitada pela cinética intrínseca do processo heterogêneo. Nas reações eletroquímicas, é possível manipular o parâmetro força motriz, pelo controle do potencial elétrico ou pelo controle da taxa de reação através de controle da temperatura e/ou catálise.

Um fator que pode limitar a taxa de reação, é o transporte de massa. O transporte de massa nas reações químicas é muito importante, pois frequentemente

potencial elétrico ou pelo controle da taxa de reação através de controle da temperatura e/ou catálise.

Um fator que pode limitar a taxa de reação, é o transporte de massa. O transporte de massa nas reações químicas é muito importante, pois freqüentemente os processos eletroquímicos em suas aplicações de engenharia, são limitados pela taxa de transporte do reagente do seio da solução para a área superficial do eletrodo. Essa taxa pode ser aumentada através da agitação do fluido, do incremento da concentração do reagente, ou do aumento na temperatura.

Para células eletrolíticas de elevada simetria, a taxa de transporte de massa pode ser calculada a partir de soluções analíticas das equações relevantes [21].

Para sistemas onde o gradiente de concentração não pode ser desprezado, um número de métodos aproximados foi desenvolvido para fazer cálculos de engenharia, evitando assim a solução rigorosa das equações diferenciais parciais, que descrevem o movimento do fluido e o transporte de massa. Uma simplificação consta em tratar a camada de transporte de massa na proximidade do eletrodo como uma região onde o gradiente de concentração é linear. Esse método supõe que a difusão ocorre somente próxima à superfície do eletrodo, e ela é invariável. O gradiente de concentração nessa camada imaginária está sendo tomado como o gradiente correspondente ao fluxo da espécie ativa para a superfície do eletrodo. Esse modelo da camada de difusão é conhecido como a camada de difusão de Nerst. A espessura dessa camada é uma medida conveniente para avaliar a resistência ao transporte de massa [22].

No processo de eletrodeposição de cobre, o ácido sulfúrico aumenta a condutividade, mas não participa da reação. Como os íons de hidrogênio possuem mobilidade muito elevada, sua concentração pode ser incrementada muito além da do cobre, visto que o número de transferência de cobre em soluções ácidas é muito menor do que em seu eletrólito binário [23].

2.4.4 - Principais fatores que influenciam nas características dos depósitos

Dentre os fatores que influenciam as características finais dos eletrorrevestimentos metálicos, pode-se destacar [21]:



- **Substrato:**

-Tratamentos termo-mecânicos prévios do substrato (forjamento, laminação, trefilação, revenimento, recristalização) agem sobre a estrutura, e tensões internas do substrato, que por sua vez influem nas características dos depósitos.

-Estado superficial do substrato (rugosidade, porosidade, existência de filmes superficiais), influi na morfologia e na aderência do depósito.

- **Densidade de corrente catódica:**

Influi na morfologia do depósito (compacto, dendrítico, pulverulento) e no tamanho de grãos.

- **Temperatura:**

Efeito variável, em determinadas condições pode melhorar a condutividade do banho, mas gerar variação da sua composição, refinamento dos grãos.

- **Composição do banho eletrolítico** (constituintes principais bem como teor de impurezas)

- **Tempo:**

Influi na espessura do revestimento.

- **Agitação:**

Efeito variável, podendo gerar renovação do eletrólito na interface do eletrodo e aumento da condutividade elétrica, retirada de bolhas de gás no eletrodo.

- **Anodos:**

Posicionamento em relação ao catodo e composição química.

2.5 – Deposição Eletrolítica de Cobre.

2.5.1 Mecanismo da eletrodeposição de cobre.

Gopalakrishna [23] resumiu de forma muito clara o mecanismo da redução eletrolítica de Cu^{2+} a partir de soluções de sulfato, proposto por Bockris e Enyo [24]. Ele primeiramente afirmou que o processo da eletrodeposição envolve várias etapas. O caminho mais simples envolve o transporte dos íons a serem reduzidos, por difusão, do seio da solução para a interface solução-eletrodo e a redução dos

íons nessa interface, ou seja, a realização de uma reação, de transferência de carga. O mecanismo da etapa de redução, agora bem estabelecido, é o seguinte:



A teoria eletroquímica de formação de cristais pressupõe a possibilidade da formação de um empilhamento de camadas de crescimento, quando os efeitos de passivação da superfície e a mudança da concentração iônica da solução cessam a nucleação [25]. Foi suposto que a parte da superfície, em contato com o eletrólito por muito tempo, se passiva e que é requerido uma a energia adicional para a formação de novos núcleos bidimensionais. Por outro lado, a superfície dos novos núcleos bidimensionais permaneceu livre de substâncias alheias adsorvidas, favorecendo a possibilidade de formação de um novo núcleo bidimensional nesta superfície, já que a quantidade de energia requerida era menor. A espessura de tal empilhamento foi limitada pela queda de concentração da espécie eletroativa na região, onde os núcleos bidimensionais se encontravam, e o depósito cresceu, portanto, preferencialmente ao longo, em vez de perpendicularmente, à superfície do substrato.

2.5.2 - Morfologia dos depósitos de cobre

Os pesquisadores Winand e Cook [31], observaram que durante a deposição catódica de metais, depósitos cristalinos são formados, um depósito consistindo de um elevado número de cristais pequenos, porém unidos, ou de grãos de face de diferentes índices. Faces cristalinas diferentes crescem com taxas diferentes, de modo que o depósito sofre uma transformação morfológica durante a deposição. Por este motivo, ao descrever os depósitos catódicos, usa-se não somente a análise da estrutura cristalográfica, mas também a análise da estrutura do crescimento, textura e natureza do depósito.

A estrutura de crescimento se refere geralmente às formas micro e macro-estruturais, que são formadas durante o crescimento. As formas mais conhecidas são: piramidal, lamelar, e suas combinações e derivadas: blocos (pirâmides

truncadas), com nervura (um caso especial da forma lamelar com arestas muito bem definidas), e cúbico (forma intermediário entre a forma piramidal e lamelar); como também depósitos em forma de filetes e dendritas. Sob polarizações baixas, freqüentemente pirâmides são formadas, as quais assumem uma estrutura lamelar com o aumento da polarização, e se transformam em depósitos cristalinos ou dendritas sob polarizações mais elevadas.

Entende-se por textura uma direção preferencial assumida pelas faces de um depósito, em relação a algum eixo. O eixo mais importante em eletrodeposição é aquele perpendicular à superfície do eletrodo, ou seja, no sentido de crescimento granular.

A natureza do depósito engloba as seguintes características: monocristalinidade, policristalinidade, homogeneidade ou heterogeneidade e tamanho de grão.

Winand [26] afirma que o controle do crescimento metálico é possível com auxílio de estudos, que estabelecem a correlação entre a polarização e o crescimento metálico. A morfologia, por exemplo, depende do potencial aplicado, que por sua vez depende da presença de aditivos ou impurezas na solução.

Um quadro indicando as áreas de estabilidade de diferentes estruturas de depósitos metálicos em função de dois parâmetros, foi desenvolvido por Winand [26], e é ilustrado pela Figura 2.12. Nele a fração i/C_{Me}^{z+} , onde i é a densidade de corrente e C_{Me}^{z+} a concentração do íon metálico, está relacionada com o transporte de massa do íon metálico a ser reduzido no eletrodo. As evidências experimentais respaldam sua conexão direta com a estrutura do depósito. O segundo parâmetro, a intensidade de inibição, foi considerado através da densidade de corrente de troca, I_0 , do metal numa dada solução. Novamente mostrando um elo com a estrutura dos depósitos, que pode ser explicado através da difusão de ad-átomos, nucleações unidimensionais, bidimensionais e inibição secundária. Os tipos de depósitos policristalinos são: (FI) Cristais isolados com orientação do campo elétrico, (BR) Textura com orientação de reprodução da base, (Z) Textura intermediária com maclas, (FT) Textura com orientação do campo elétrico, e (UD) Dispersão não orientada. O primeiro tipo de depósito (FI) é geralmente observado com uma baixa

inibição e com o aumento da densidade de corrente; cristais em forma de prisma, dendritas e finalmente pós são observados. O segundo tipo de depósito (BR) é observado com uma inibição e densidade de corrente moderado. Se a eletrólise continua por muito tempo, a rugosidade superficial média aumenta, e o tipo BR pode se modificar para o tipo FI. O terceiro tipo de depósito (Z) é uma forma intermediária entre o tipo BR e o tipo FT. O quarto tipo de depósito (FT) é observado com uma elevada inibição e/ou densidade de corrente. Ele se caracteriza pelo elevado número de cristais alongados, perpendiculares ao substrato e forma um depósito coeso. O quinto tipo de depósito (UD) é obtido sob níveis de inibição e densidade de corrente ainda mais elevados. Ele é formado por um elevado número de cristais pequenos, resultando num depósito coeso.

		$i/C \text{ MeZ.}$				
		Muito baixo	Baixo	Médio	Elevado	Muito elevado
Intensidade da Inibição	Muito baixo	sem depósito, nucleação, falhas 	FI BR 	FI 	FI dendritas 	FI pó
	Baixo	BR 	BR 	BR 	FI ou dendrita 	FI pó ou UD Desprendimento de hidrogênio
	Médio	BR 	BR 	Z ou FT 	FT 	UD Descarga de um outro íon
	Elevado	Z 	FT 	FT 	UD Em pó 	UD
	Muito elevado	FT 	UD 	UD Em pó 	Desprendimento de hidrogênio ou Descarga de um outro íon 	

Figura 2.12 - Áreas de estabilidade de diferentes de depósitos policristalinos [26]

Ching *et al.* [27] afirmaram que uma estrutura granular colunar e a orientação anisotrópica em filmes de cobre eletrodepositados eram meramente resultado do crescimento de grão preferencial. Nos depósitos por eles realizados, o crescimento granular anisotrópico foi inibido e a nucleação intensificada. Consequentemente, filmes com tamanho de grãos extremamente pequeno e uniforme foram obtidos e os grãos exibiram orientação cristalina aleatória. Um perfil mais suave e arredondado, comparado com a topografia com formas piramidais dos filmes convencionais, foram obtidos. Em decorrência disso, a rugosidade dos filmes novos se mostrou menor e sua qualidade superior.

Um dos primeiros trabalhos a respeito da eletrodeposição de cobre sobre titânio foi realizado por Gopalakrishna *et al.* [23], mostrando que as principais características do titânio são sua resistência à corrosão na eletrólise de cobre, e principalmente pelo fato de apresentar pouca aderência do depósito no substrato. É bem conhecido, que a cobertura de substratos com filmes influencia a reação de transferência de carga, pois fornecem uma barreira à transferência de elétrons entre o cátion na interface eletrólito/filme e a superfície do metal. Para filmes com uma espessura menor que $0,004\ \mu\text{m}$, o filme é simplesmente uma barreira para os elétrons, que precisam ultrapassá-lo, mas para filmes com uma espessura maior que $0,004\ \mu\text{m}$, a transferência dos elétrons vai depender das propriedades condutoras do filme.

Sun *et al.* [27] observaram ainda, que apesar da maior espessura da camada superficial de óxidos em chapas de titânio ($0,27\ \mu\text{m}$), obtida galvanicamente à densidade de corrente constante ($100\ \text{A m}^{-2}$) e numa solução de ácido sulfúrico pura (1M), com tensões de até 124V, a nucleação e a taxa de crescimento dos depósitos de cobre são maiores do que em chapas polidas mecanicamente. Isto pode ser explicado pela presença de uma densidade de defeitos na camada de óxidos, aumentando sua condutividade e facilitado, desta forma, a nucleação, o que resulta num depósito denso e uniforme, com nucleação instantânea e crescimento

de núcleos tridimensionais sob controle difusivo, o que mostra que a tentativa de retirar a camada de óxido da superfície do titânio por processo químico, pode diminuir a densidade de defeito da camada de óxido, devido ao crescimento rápido e irregular do filme. Desta forma, pode ser concluído da exposição acima, que a propriedade semi-condutora e a estrutura porosa das camadas do óxido, e nem tanto sua espessura, influenciam a densidade de sítios ativos disponíveis por unidade de área nos substratos de titânio. Nesses substratos, quando tratados quimicamente com uma mistura de ácido nítrico e fluorídrico, uma camada não uniforme de óxidos de espessura variável foi obtida. Em decorrência da estrutura não uniforme dessa camada, nucleação e taxas de crescimento de cobre diferenciadas resulta num depósito metálico não uniforme, com aspecto dendrítico e com falhas [9].

2.5.3 Tipos de eletrólitos para eletrodeposição de Cobre [6]

a) Eletrólitos ácidos de sulfatos de cobre

Os eletrólitos ácidos de cobre apresentam uma composição muito simples que normalmente são composta por sulfato de cobre, ácido sulfúrico e de um ou mais aditivos.

O sulfato de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) precisa ser o mais puro possível.

O sulfato de cobre é o fornecedor dos íons de cobre II (Cu^{2+}), porém a camada de cobre obtida somente com o sulfato de cobre contém sais básicos. Assim, obtém-se, no cátodo, óxido de cobre I, havendo, pois um decréscimo no rendimento do cobre metálico. Para obter camadas de cobre aceitáveis e melhorar também a condutividade, é necessário adicionar ácido sulfúrico ao eletrólito.

As oscilações da composição da solução não influenciam muito na qualidade da camada. Os eletrólitos contém geralmente:

150 - 250 g/l de sulfato de cobre

40 - 120 g/l de ácido sulfúrico

As concentrações mais elevadas são preferidas para altas densidades de corrente.

A solubilidade do sulfato de cobre diminui com o aumento da concentração em ácido sulfúrico (Tabela 2.6). É lógico que se deve manter o teor salino abaixo do limite de solubilidade, em banhos galvânicos, para evitar a cristalização de sais no ânodo. Não recomenda-se utilizar o eletrólito galvânico com mais de 250 g/l de sulfato de cobre.

Tabela 2.6- Solubilidade do sulfato de cobre em ácido sulfúrico.

<i>Ácido sulfúrico(g/l)</i>	<i>Solubilidade do sulfato de cobre (g/l)</i>
0	352
24,5	326
49,0	304
72,5	285
98,1	267
122,6	250

O aumento da concentração de ácido sulfúrico tem maior influência sobre a capacidade condutora do eletrólito do que as alterações do teor de sulfato de cobre. Assim, por exemplo, aumentando-se a concentração de ácido sulfúrico de 50 para 100 g/l teremos uma duplicação da condutividade elétrica. O aumento do teor de ácido sulfúrico atua também sobre o refinamento dos cristais, diminuindo-os, enquanto o teor de cobre do eletrólito é de pouca importância para o tamanho dos cristais [7].

O teor de cloretos de um eletrólito de sulfato tem grande importância na sua boa condução. Nos eletrólitos de cobre brilhante usual, o teor de cloreto é mantido, normalmente entre 20 e 100 mg/l. Quando este teor é muito pequeno, obtém-se camadas de cobre listradas, ou mesmo ásperas.

Existem, porém, eletrólitos de cobre que necessitam até 250mg/l de cloreto, para trabalharem satisfatoriamente. Os íons cloretos atuam de forma análoga aos inibidores orgânicos, devendo-se observar a ação simultânea dos outros aditivos, podendo haver assim grande influência nas propriedades dos depósitos. Este fato precisa ser muito bem observado, pois os íons de cloreto podem ser arrastados de diferentes maneiras para dentro do eletrólito, aumentando, assim, o teor destes.

Quando o teor de cloreto é muito elevado (acima de 100 mg/l), obtém-se camadas foscas e conseqüentes diminuição da capacidade de cobertura. Quando existe excesso de cloretos, forma-se um filme branco de cloreto de cobre I sobre o anodo.

Trabalha-se com eletrólito de cobre usualmente à temperatura ambiente, podendo-se elevar a temperatura até 50°C, e usar densidades de correntes mais altas. Um abaixamento de temperatura provoca uma diminuição do tamanho dos cristais. A tiouréia bem como os demais aditivos orgânicos usados em eletrólitos para a obtenção de depósitos de cobre brilhante possuem uma grande influência sobre as propriedades mecânicas das camadas de cobre. Com um teor de 0,025 g/l de tiouréia no eletrólito, há um aumento de dureza no cobre de 25%. Com um teor de 0,4 g/l o aumento é de 70%.

A faixa de densidade de corrente admissível no eletrólito de sulfato de cobre é bastante ampla, e seu limite superior depende, sobretudo da concentração, da temperatura e da movimentação da solução, trabalhando na faixa de 5-20 mA/cm²[7].

b) Eletrólitos ácidos de fluorboratos de cobre

Para a deposição de camadas de cobre mais espessas, por intermédio de densidades de corrente extremamente altas, são usados eletrólitos ácidos de fluorboratos de cobre de alto rendimento. Estes eletrólitos contém ainda, além de fluorboratos de cobre, ao qual corresponde um teor de cobre de 55 a 120 g/l, ácido borofluorídrico com um pH que varia de 0,2-1,7.

Com soluções de fluorborato de cobre, que contém 100 g/l de cobre, obtém-se, sobre peças de perfil médio, ótimas camadas de cobre, trabalhando-se, porém, a 28°C e com 20 mA/cm² de densidade de corrente. Em cilindros rotativos foram utilizadas densidades de corrente de até 50-60 mA/cm², fazendo-se a movimentação do eletrólito através de agitadores, ou por insuflação de ar. Mesmo com estas densidades de corrente muito altas, as camadas de cobre obtidas são de cristalização fina, dúcteis e de fácil polimento [6].

A manutenção deste eletrólito restringe-se ao controle do teor de cobre, da densidade de corrente e do pH. A concentração metálica não é crítica no caso de

densidades de corrente médias. A correção do pH é feita com ácido fluorídrico, quando este tem tendências a subir e com carbonato de cobre quando o pH descer.

A solubilidade anódica é boa e a formação de lama é menor do que no eletrólito de sulfato de cobre. Devem ser evitadas as impurezas de chumbo. Um teor de ferro até 3 g/l não tem nenhuma influência sobre o andamento do processo.

Compostos orgânicos levam a deposições frágeis e multicoloridas e precisam ser filtrados com carvão ativado.

Uma grande desvantagem do eletrólito é o preço relativamente alto do fluorborato de cobre.

c) Eletrólitos cianídricos de cobre

Ao lado dos eletrólitos ácidos de cobre, os eletrólitos cianídricos alcançaram grande destaque devido a suas excelentes propriedades, mesmo sendo muito venenosos. As camadas de cobre obtidas a partir de eletrólitos cianídricos cobrem bem as superfícies, são de cristalização fina e possuem uma boa aderência. A capacidade de dispersão dos eletrólitos cianídricos é muito superior à dos eletrólitos ácidos usuais, devidos aos fortes efeitos de polarização que surgem durante o processo.

No processo de cobreação cianídrica distinguem-se:

- Eletrólitos de cobre com alto teor de cobre e pequena faixa de densidade de corrente;
- Eletrólitos de tartaratos de sódio e potássio;
- Eletrólitos de alto rendimento e eletrólitos brilhantes com alto teor de cobre e altas densidades de corrente.

O eletrólito de cobre precisa conter, além da quantidade de cianeto ($\text{Na}_2\text{Cu}(\text{CN})_3$) necessária à formação de complexo de cobre, uma certa quantidade de "cianeto livre", geralmente adicionada sob forma de NaCN , pelas seguintes razões:

1 – Através da ação do gás carbônico do ar, há sempre uma pequena decomposição do cianeto livre de sódio, pela qual se forma ácido cianídrico volátil é muito venenoso. Também uma parte do cobre precipitaria em forma de cianeto de

cobre (CuCN) ou hidróxido de cobre ($\text{Cu}(\text{OH})_2$), após a transformação do cianeto de sódio em carbonato de sódio, caso não existisse um pequeno excesso de cianeto alcalino.

2 – Em soluções pobres em cianetos, o cobre se deposita freqüentemente de forma esponjosa.

3 – Quando o eletrólito contém pouco cianeto de sódio, os ânodos se cobrem com uma crosta insolúvel de cianeto de cobre (CuCN), havendo uma queda apreciável do aproveitamento energético e um empobrecimento no teor de cobre no eletrólito.

Outros reagentes como, os hidróxidos de sódio e de potássio, são também usados nos eletrólitos de alto rendimento, para melhorar a condutividade elétrica do eletrólito, a qualidade da camada depositada e evitar uma solubilidade anódica excessiva.

d) Eletrólitos de pirofosfatos de cobre

Os eletrólitos de pirofosfato de cobre são utilizados para fins decorativos de galvanização do zinco fundido, aço, ligas de alumínio, bem como na cobertura do aço temperado. Circuitos impressos também são feitos nestes eletrólitos. Também são utilizados na cobreação de arame de aço. Ultimamente, os eletrólitos de pirofosfato de cobre vem sendo usados na indústria elétrica. As camadas obtidas a partir de pirofosfato de cobre são de cristalização fina, semibrilhantes e de fácil polimento. Através de aditivos, obtém-se camadas de cobre de alto brilho. Uma grande vantagem deste eletrólito é que ele não contém cianetos venenosos.

Uma das principais desvantagens é que se deve fazer sempre uma cobreação preliminar em meio cianeto. Estes eletrólitos são, geralmente, mais caros que os eletrólitos de cianetos, e não podem concorrer em preço com o banho de sulfato de cobre.

A Tabela 2.7, dá as composições e condições de operação dos principais tipos de eletrólitos.

Tabela 2.7 - Principais tipos de eletrólitos [7]

Condições	Sulfatos g/l	Fluorboratos g/l	Cianídricos g/l	Pirofosfato g/l
	CuSO ₄ 200-240 H ₂ SO ₄ 45-75	Cu(BF ₄) ₂ 225 HBF ₄ para pH 0,8-1,7	Cu cianídrico 80 No cianeto 105 NaOH 30	K pirofosfato 235-405 Cu pirofosfato 52-84 NH ₄ OH 3,75-11 KNO ₃ 3-12
T °C	20-50	20-70	60-75	43-60
i (mA/cm ²)	2-10	7-13	2-6	1-7
(V)	6	6	6	2-6

2.5.4 – Anodos usados para eletrodeposição de cobre[6]

No processo de eletrodeposição de cobre, anodos de alta pureza são geralmente recomendados, pois anodos impuros podem conduzir à formação de lamas durante a eletrólise e contribuem para a formação de revestimentos rugosos de cobre.

Os anodos usados para eletrólitos ácidos de sulfato devem conter fósforo em pequena quantidade (cerca de 0,02 a 0,08 % P) que ajuda no controle da dissolução química.

Estes anodos não devem ser usados em banhos de cianetos, por provocar polarização anódica, conduzir a depósitos rugosos e tornar difícil o controle de cobre no banho[6]. Em meios diluídos de cianetos são geralmente usados anodos de Cu/aço e nos outros de cianetos, pirofosfatos e fluoboratos pode ser usado cobre de alta pureza livre de oxigênio.

2.5.6 – Propriedades mecânicas das camadas eletrodepositadas de cobre[6].

- **Resistência à tração**

O aumento da concentração de sulfato de cobre aumenta muito pouco a resistência à tração, enquanto o teor de ácido sulfúrico já possui influência mais acentuada. Com o aumento crescente da densidade de corrente observa-se um aumento da resistência à tração. A resistência à tração diminui com a elevação da temperatura.

- **Ductilidade**

A medida da ductilidade pode ser avaliada através da dilatação da camada. De modo geral, a ductilidade se comporta no cobre fundido de maneira inversa à resistência à tração, ao contrário do que acontece com as camadas de cobre eletrolítico, apresentando valores na faixa de 20-40 % de dilatação em cobre eletrolítico.

- **Dureza**

As camadas de cobre obtidas a partir de banhos de cobre cianídrico, sulfúrico e outros, poderão ser mais duras do que o cobre fundido.

É comum notar uma diminuição da dureza com o aumento da concentração de sulfato de cobre, bem como com o aumento do teor de H_2SO_4 . Um aumento da densidade de corrente provoca um aumento da dureza.

- **Tensões internas**

As tensões internas das camadas são fatores de grande importância para a qualidade do depósito. A fragilidade e o descascamento têm relação direta com as tensões internas. Os eletrólitos isentos de aditivos produzem pequenas tensões internas, ao contrário dos eletrólitos para deposição de níquel e cromo.

O teor de cobre no eletrólito não tem influência sobre a tensão interna, o que já não acontece com o teor de enxofre. Por este motivo é que a escolha do anodo

adequado é de vital importância para a qualidade do depósito e para evitar a formação de lama.

Também não existe nenhuma relação linear entre as tensões internas e a densidade de corrente usada.

2.6 Método de Taguchi – Projeto Robusto

O projeto Robusto foi desenvolvido pelo Dr. Genichi Taguchi na década de 60 (Japão). Trata-se de uma modalidade de planejamento estatístico de experimentos (Experimental Design), que pode ser aplicada no desenvolvimento de produtos e processos.

De uma maneira geral um esforço enorme é empregado com experiências que visam gerar informações necessárias, para orientar as decisões a serem tomadas pela engenharia. O projeto Robusto é uma metodologia para a melhoria da produtividade e redução da variabilidade. Consequentemente é aplicado durante a pesquisa e desenvolvimento, visando produzir produtos ou processos com alta qualidade e baixo custo [29].

Taguchi considera três tipos de variáveis que afetam a variação da resposta: fatores de controle, fatores de sinal, que são aqueles controlados pelo operador, que afetam o valor médio da resposta; e os fatores de ruídos, que são aqueles que não são ou não podem ser controlados, embora afetem na variável resposta [30].

Para definição dos experimentos, Taguchi utiliza vários arranjos ortogonais (matrizes experimentais), genericamente designados por L_n , onde "n" representa o número de experiências a realizar. As matrizes mais usuais são as L_4 , L_{12} , L_8 , L_{16} , L_{32} e L_9 , L_{18} e L_{27} , para respectivamente, fatores de dois e três níveis [30-32].

As matrizes são utilizadas no projeto de experimentos com a finalidade de estudar as variáveis significativas, que ocorrem ao mesmo tempo.

Taguchi desenvolveu gráficos lineares e tabelas triangulares, que permitem a identificação de interações e a atribuição dos fatores e interações à matriz ortogonal, de acordo com o que se deseja investigar. Uma vez definida a arranjo ortogonal, a seleção do gráfico a utilizar é muito importante [33].

A escolha do arranjo ortogonal pode ser definida pelo método da contagem do número de Graus de Liberdade [5]. Como exemplo para elucidar o uso da contagem do grau de liberdade para escolha do arranjo ortogonal, é apresentado um passo-a-passo do método:

- Definido os números de fatores e os números de níveis;
- Somam-se os números de graus de liberdades (GL_i) de cada fator $_i$, onde o grau de liberdade é o número de níveis menos um.

Para o Fator $_i$

$GL_{Ai} = (n_i - 1)$ onde n_i é o número de níveis do fator.

Para Interação, o grau de Liberdade é dado pelo produto dos graus de liberdade de cada um dos fatores. Ex: interação $A_i \times B_j$

$$GL_{ij} = GL_i \times GL_j.$$

Portanto: $\sum_i GL_i + \sum_{i,j} GL_{ij} + 1 \rightarrow$ onde o número 1, corresponde ao grau de liberdade consumido pela média.

Exemplo: No caso de se ter que estudar as influências de seis fatores a dois níveis e três interações dentro de um processo tem-se, $(2 - 1 = 1)$ para cada fator e $(2-1) \times (2-1) = 1$ para cada interação, mais 1 para a média, somando no total 10 experimentos, no mínimo, a serem realizados.

Para análise dos resultados, recorre-se normalmente à análise da variância (ANOVA) das respostas médias, da razão S/R e do grau de significância (Teste F).

A análise da variância (ANOVA ou ANAVA): é um método estatístico utilizado para interpretar os dados experimentais auxiliando nas tomadas de decisões. Produtos ou processos com alta variabilidade causam perdas para sociedade, gerando produtos de baixa qualidade.

ANOVA é uma ferramenta de decisão estatisticamente formulada para detectar quaisquer diferenças no desempenho médio experimentado. A decisão longe de considerar somente o julgamento leva em consideração a variação [32].

Razão Sinal-Ruído: os fatores de controle que contribuem na redução da variação (aperfeiçoamento da qualidade) podem ser rapidamente identificados,

observando o quanto de variação aparece como resposta. Taguchi idealizou uma transformação dos dados de repetição em outro valor, que representa a medição da variação existente. A transformação é designada como razão sinal-ruído (S/R).

A razão S/R combina diversas repetições (exige-se no mínimo, dois valores observados) em um valor que reflete o quanto a variação está presente. Existem diversas relações S/R disponíveis, de acordo com o tipo de característica; menor-é-melhor (Smaller-the-better ou meM), nominal-é-melhor (Nominal-the-better ou noM) e maior-é-melhor (Larger-the-better ou Mem) [5].

As equações para cálculo de razão S/R são:

- a) **Menor-é-melhor:** o valor do "Target" (esperado) para resposta é zero ($M=0$). Taguchi propõe a seguinte equação:

$$S/R = -10 \log \sum_{i=1}^n (y^2)/n \quad (2.6)$$

Sendo: n = número de observações por experimentos

y = observação de cada condição experimental

A meta no experimento para condição menor-é-melhor, é no sentido de minimizar $\sum y^2$. Isto é conseguido pela maximização da equação 2.6.

- b) **Maior-é-melhor:** agora a meta é minimizar a variabilidade da resposta (por exemplo, a aderência). Para minimizar a variabilidade ($1/y^2$) é necessário maximizar S/R.

$$S/R = -10 \log \sum_{i=1}^r \frac{(1/y^2)}{n} \quad (2.7)$$

- c) **Nominal-é-melhor:** para esta condição Taguchi recomenda a relação:

$$S/R_{Nem} = 10 \log(\bar{y}/S^2) \quad (2.8)$$

Onde: $\bar{y}$ = média das observações de cada experimento

S^2 = variância de cada observação

A razão S/R é tratada como resultado do experimento, que constitui uma medida da variação dentro do ensaio quando os fatores de ruídos estão presentes. Se um arranjo externo é empregado, a variação do ruído é estimulada num experimento. Porém, com repetições simples (sem arranjo externo), a variação de ruído não sofre estímulo. A relação S/R consiste num resultado que concentra as repetições e o efeito dos níveis de ruído, num único valor observado. A ANOVA padrão pode ser realizada de acordo com a relação fator S/R, que identificará fatores significativos para o aumento do valor médio de S/R e, subsequente, redução da variação [32].

Nível de significância (Teste F): é uma ferramenta estatística que proporciona uma decisão com um certo nível de confiança quanto o fato de estas estimativas serem significativamente diferentes. Esta ferramenta é chamada de Teste F, nomeada após a surgimento do método da ANOVA. O Teste F consiste simplesmente na razão de variâncias de amostras.

$$F = \frac{S_{y1}^2}{S_{y2}^2} \quad (2.9)$$

DEFINIÇÕES: As definições dos termos utilizados na aplicação do método de Taguchi são apresentadas no Apêndice A [32].

3 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão descritos os procedimentos e os materiais utilizados na execução e desenvolvimento deste trabalho. A Figura 3.1 mostra um fluxograma das etapas de execução.

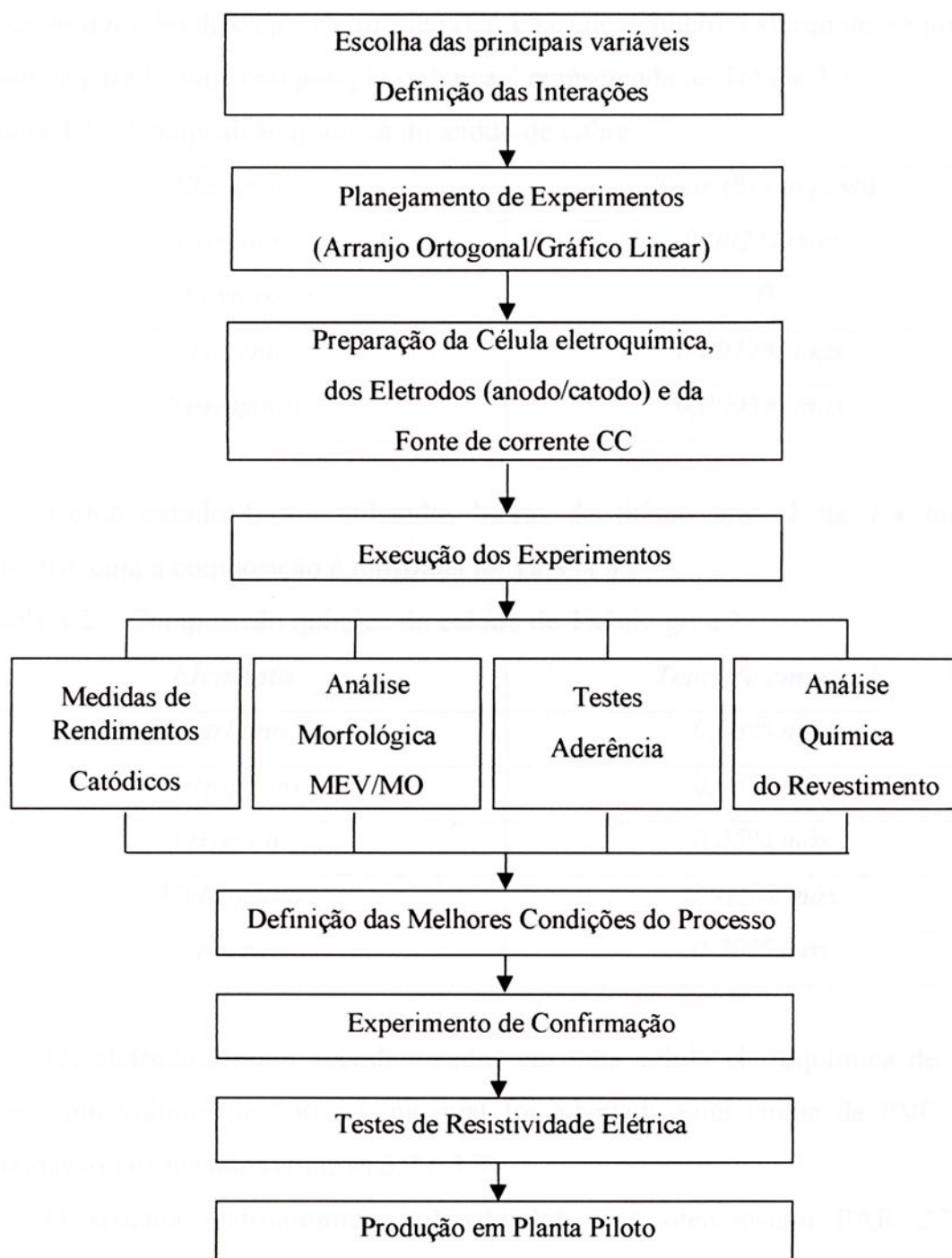


Figura 3.1 – Fluxograma das etapas do trabalho

3.1 – Materiais

O eletrólito escolhido para deposição de cobre sobre o fio de titânio, foi a rota ácida (H_2SO_4) e o sulfato de cobre.

Para preparação do eletrólito, foi utilizado sulfato de cobre pentahidratado $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ P.A. (Synth) e ácido sulfúrico H_2SO_4 (MERK). Como anodo, foi utilizado um tubo de cobre eletrolítico (Cu ETP) de diâmetro externo de 35 mm por 3 mm de parede, cuja composição química é apresentada na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Composição química do anodo de cobre.

<i>Elemento</i>	<i>Teor (% em peso)</i>
<i>Carbono</i>	<i>0,002% máx.</i>
<i>Fósforo</i>	<i>0</i>
<i>Oxigênio</i>	<i>0.0017% máx.</i>
<i>Nitrogênio</i>	<i>0,0005% máx.</i>

Como catodo foram utilizadas barras de titânio grau 2 de 1,4 mm de diâmetro, cuja a composição é mostrada na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Composição química do catodo de Titânio grau 2.

<i>Elemento</i>	<i>Teor (% em peso)</i>
<i>Carbono</i>	<i>0,08% máx.</i>
<i>Nitrogênio</i>	<i>0,03% máx.</i>
<i>Oxigênio</i>	<i>0.25% máx.</i>
<i>Hidrogênio</i>	<i>0,015% máx.</i>
<i>Ferro</i>	<i>0,20% máx.</i>

Os eletrodos foram acondicionados em uma célula eletroquímica de vidro Pirex, com volume de 250 ml, na qual foi adaptada uma tampa de PVC, para sustentação dos mesmos (figuras 3.2 e 3.3).

O sistema eletroquímico utilizado foi um potenciostato PAR 273 A, fornecendo corrente contínua constante.

Para a agitação do eletrólito foi utilizada uma placa magnética agitadora da Tecnal.



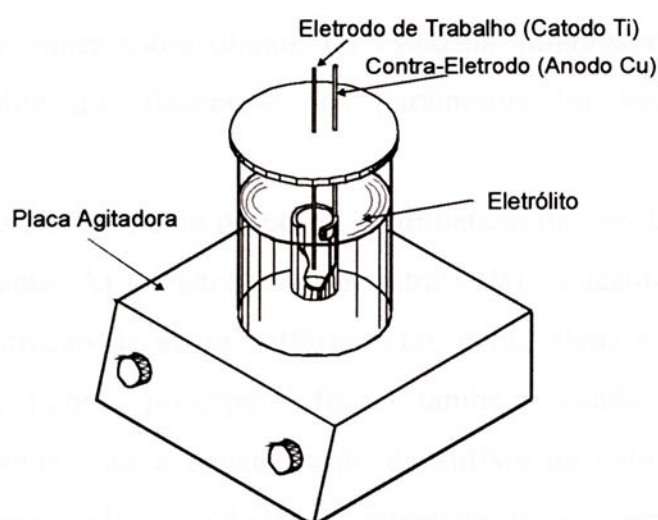


Figura 3.2 – Desenho esquemático da célula eletroquímica

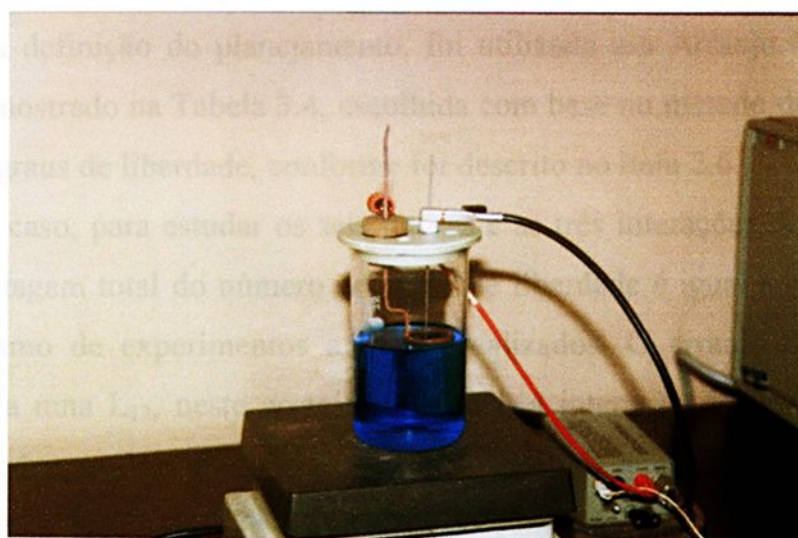


Figura 3.3 – Foto: célula Eletroquímica

Antes de cada experimento, a célula era lavada com detergente e água deionizada e depois secada, e eram feitas a limpeza e a decapagem química do anodo de cobre, com uma solução ácida de HNO_3 e H_2O (2:1 vol.), para remoção de óxidos.

Em determinados experimentos, os cátodos foram previamente submetidos a uma decapagem química em soluções de HNO_3 e HF (3:1 vol).

3.2 – Métodos

A influência dos fatores principais e dos parâmetros no processo de eletrodeposição de cobre sobre titânio, foi estudada empregando-se o método de Taguchi. A escolha dos fatores e dos parâmetros foi baseada em estudos preliminares [4-7].

Foi considerada para este processo, a influência de seis fatores de controle: densidade de corrente (A), preparação do substrato (B), concentração do sulfato de cobre (C), concentração de ácido sulfúrico (D), carga elétrica (E) e gitação (F). Além destes seis fatores principais, foram também estudadas as interações da densidade de corrente com a concentração do sulfato de cobre (AxB), e com a concentração do ácido sulfúrico (AxD) e a interação da concentração do sulfato de cobre com a concentração do ácido sulfúrico (CxD), sobre duas variáveis respostas específicas: o rendimento catódico e a aderência do revestimento. Os fatores e os níveis investigados estão dispostos na Tabela 3.3.

Para a definição do planejamento, foi utilizada um Arranjo Ortogonal L_{16} , conforme é mostrado na Tabela 3.4, escolhida com base no método de contagem do número dos graus de liberdade, conforme foi descrito no item 2.6.

Neste caso, para estudar os seis fatores e as três interações desejadas a dois níveis, a contagem total do número de graus de liberdade é igual a dez, portanto o número mínimo de experimentos a serem realizados. O arranjo ortogonal mais próximo seria uma L_{12} , neste arranjo ortogonal, a interação de duas colunas está confundida com as demais colunas, podendo atribuir a este arranjo somente os efeitos principais [5].

Portanto o arranjo ortogonal escolhida foi uma L_{16} .



Tabela 3.3 – Fatores Principais e níveis

FATORES	BAIXO	ALTO
A – Dens. de Corrente (mA.cm^{-2})	5	20
B – Prep. do Substrato (Ti) *	S/Trat.	C/Trat.
C – Conc. CuSO_4 (g/l)	150	230
D – Cons. De H_2SO_4 (g/l)	60	100
E – Carga (C.cm^{-2})	272	544
F – Agitação	S/Agitação	C/Agitação

* 1- S/Tratamento - Desengraxamento, lavagem com água deionizada e limpeza solvente.

- 2- C/Tratamento - (Repete o item 1) + decapagem ácida HNO_3 + HF (3:1 vol.)
- Interações desejadas: A x C A x D C x D

Tabela 3.4 Arranjo Ortogonal L_{16} e atribuições dos fatores.

Exp N.º	Numero de Colunas, Níveis e Posição dos Fatores														
	A	B	e	E	e	e	CxD	C	AxC	F	e	e	e	AxD	D
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
2	1	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2
3	1	1	1	2	2	2	2	1	1	1	1	2	2	2	2
4	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1
5	1	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2
6	1	2	2	1	1	2	2	2	2	1	1	2	2	1	1
7	1	2	2	2	2	1	1	1	1	2	2	2	2	1	1
8	1	2	2	2	2	1	1	2	2	1	1	2	1	2	2
9	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
10	2	1	2	1	2	1	2	2	1	2	1	2	1	2	1
11	2	1	2	2	1	2	1	1	2	1	2	2	1	2	1
12	2	1	2	2	1	2	1	2	1	2	1	1	2	1	2
13	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2	1
14	2	2	1	1	2	2	1	2	1	1	2	2	1	1	2
15	2	2	1	2	1	1	2	1	2	2	1	2	1	1	2
16	2	2	1	2	1	1	2	2	1	1	2	1	2	2	1

*e = coluna vazia (3, 5, 6, 11, 12 e 13)

A distribuição dos fatores e das interações desejadas, foram definidas nas colunas, segundo gráfico linear proposto por Taguchi, que orienta o posicionamento dos fatores nas colunas de forma que se possa obter e estimar as interações entre fatores principais (figura 3.4). Neste caso, a densidade de corrente catódica, foi posicionada na coluna 1, o sulfato de cobre na coluna 8 e o ácido sulfúrico na coluna 15, sendo que nas colunas 7, 9 e 14 são estimadas as possíveis interações citadas[5].

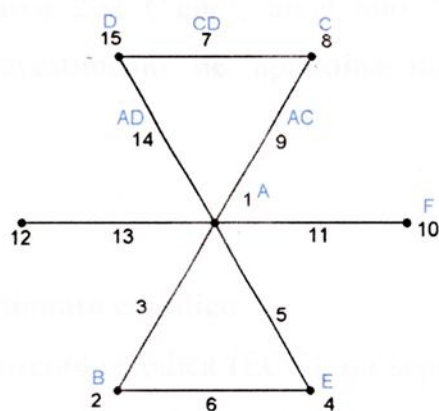


Figura 3.4 – Gráfico linear referente ao arranjo ortogonal L₁₆ [5]

Tabela 3.5 Arranjo Ortogonal L₁₆ com respectivos níveis de controle.

Números de colunas, Níveis e Posição dos Fatores						
Exp N.º	1 A	2 B	4 E	8 C	10 F	15 D
1	5	ST	272	150	SA	60
2	5	ST	272	230	CA	100
3	5	ST	544	150	SA	100
4	5	ST	544	230	CA	60
5	5	CT	272	150	CA	100
6	5	CT	272	230	SA	60
7	5	CT	544	150	CA	60
8	5	CT	544	230	SA	100
9	20	ST	272	150	SA	100
10	20	ST	272	230	CA	60
11	20	ST	544	150	SA	60
12	20	ST	544	230	CA	100
13	20	CT	272	150	CA	60
14	20	CT	272	230	SA	100
15	20	CT	544	150	CA	100
16	20	CT	544	230	SA	60

Legenda: ST = sem tratamento CT = com tratamento SA = sem agitação CA = com agitação

Todos os experimentos foram efetuados de maneira aleatória, com duplicata, na célula eletroquímica mostrada anteriormente e à temperatura ambiente. A espessura do depósito depende do nível da carga aplicada, sendo que a carga foi

definida como: nível baixo 272 C.cm^{-2} ; nível alto 544 C.cm^{-2} , resultando em espessura teórica de revestimento de aproximadamente $0,1\text{mm}$ e $0,2 \text{ mm}$, respectivamente.

3.2.1 – Medidas de rendimento catódico

A eficiência de corrente catódica (ECC), ou seja, a razão entre a massa do metal realmente depositado e a massa que deveria ter sido depositada, se toda a corrente tivesse sido usada para depositá-lo, foi calculada a partir da relação:

$$\text{ECC}(\%) = \frac{m_c}{m_t} \cdot 100 \quad (3.1)$$

m_t é a massa tórica que seria obtida, de acordo com a lei de Faraday, se toda a corrente tivesse sido usada para depositar o metal sob consideração.

Esta massa é calculada pela relação:

$$m_t = \frac{M}{nF} \cdot I \cdot t \quad (3.2)$$

M = massa molar do elemento metálico (g)

I = Corrente de deposição (A)

t = Tempo de duração da eletrólise (s)

n = N° de elétrons envolvidos na redução (= 2)

F = Constante de Faraday (= 96487 A s)

m_c é massa real do metal depositada no cátodo

$$m_c = m_{fc} - m_{ic} \quad (3.3)$$

m_{ic} = massa inicial do cátodo

m_{fc} = massa final do cátodo

3.2.2 – Medidas da força de aderência

A aderência foi medida, utilizando-se uma metodologia desenvolvida no próprio departamento de engenharia de materiais – DEMAR/FAENQUIL, com base em outros métodos normalizados [4], adaptado especificamente para quantificar a aderência do depósito ao substrato.

O teste de aderência consistiu em tracionar o fio de titânio, através de uma matriz com um furo de diâmetro compatível com o diâmetro do fio, mas não permitindo a passagem da parte revestida com o cobre. A matriz é fixada na parte inferior imóvel de uma máquina de ensaios mecânicos, e o fio é fixado em uma garra conectada na célula de carga, na parte superior da máquina.

Os testes foram realizados em uma máquina universal de ensaios mecânicos MTS modelo 810. 23M, com capacidade para 250 KN, controlada e monitorada por um software específico, medindo a força máxima de aderência suportada pelo revestimento.

Uma representação esquemática do dispositivo desenvolvido é mostrada na Figura 3.5. A Figura 3.6 apresenta o dispositivo montado na máquina universal de ensaios.

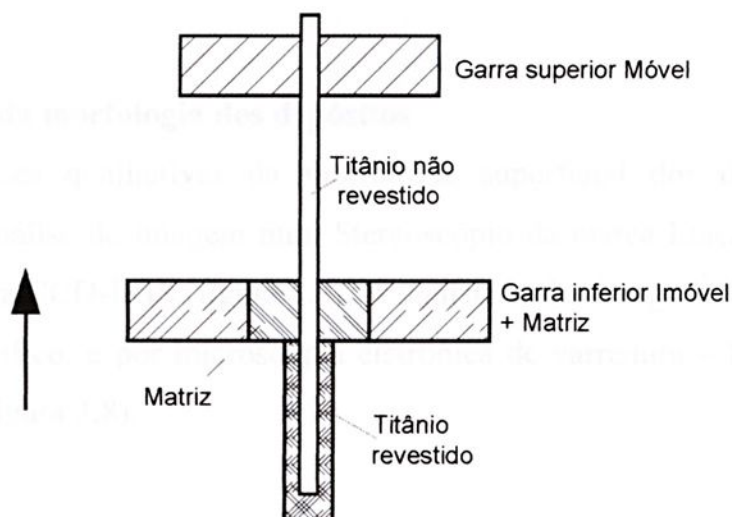


Figura 3.5 – Desenho esquemático do dispositivo de ensaio de aderência

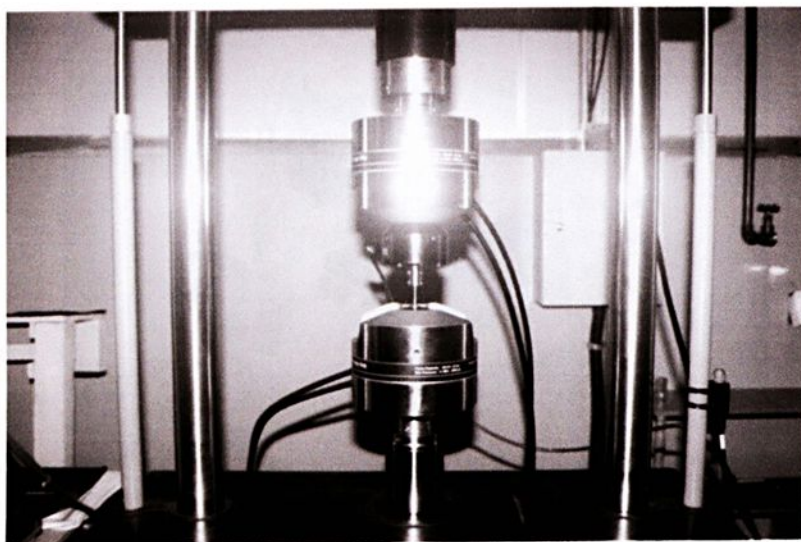


Figura 3.6 – Foto do ensaio de aderência na MTS

Como em ensaios típicos de tração, a velocidade de deslocamento utilizada foi de 1 mm/min e é medida a força de tração em função do deslocamento. O valor máximo da força medida foi considerado como representativo da força de aderência. Estes ensaios, no entanto, foram usados unicamente para comparar a força de aderência dos revestimentos obtidos sob as diversas condições previstas de eletrólise.

3.2.3 - Análise da morfologia dos depósitos

As análises qualitativas da morfologia superficial dos depósitos foram avaliadas por análise de imagem num Stereoscópio da marca Leica G26 acoplado com uma câmara CCD-ÍRIS (figura 3.7). A aquisição das imagens foi feita por um programa específico, e por microscopia eletrônica de varredura – MEV, da marca LEO-450 VP (figura 3.8).

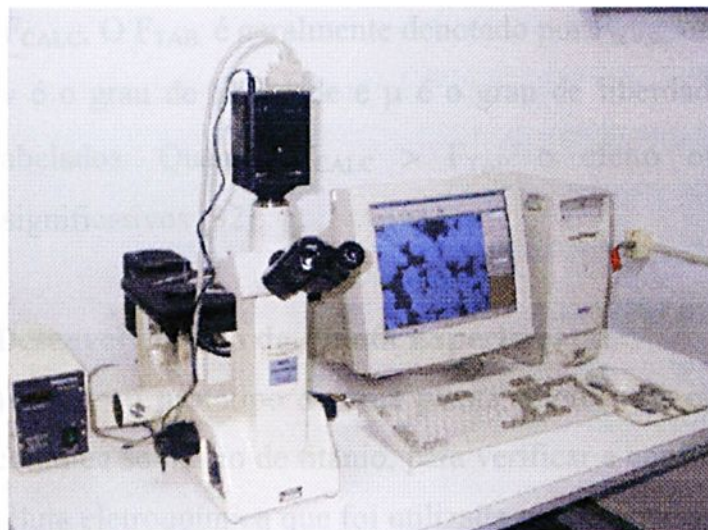


Figura 3.7 – Foto do microscópio Stereoscópio.

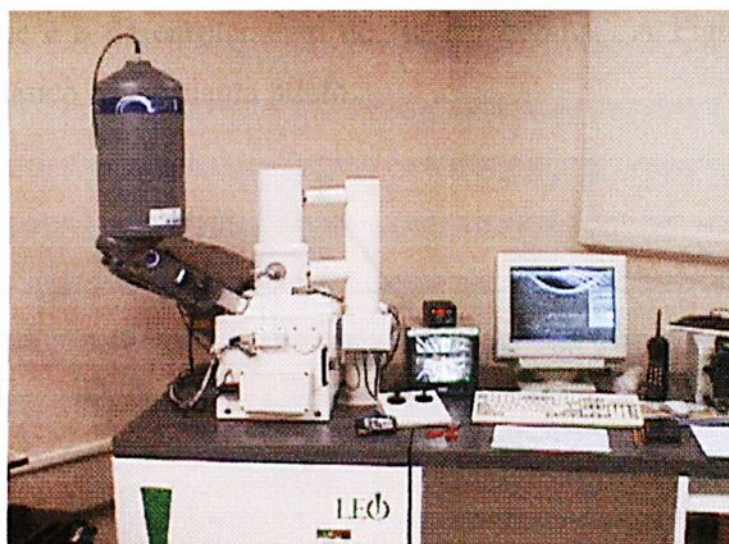


Figura 3.8 – Foto do microscópio eletrônico de varredura – MEV.

3.2.4 - Análise estatística dos resultados

A análise dos dados foi efetuada através do programa STATISTICA, versão 6.0 da Statsoft. Os resultados estão apresentados em tabelas de estimativa dos efeitos principais e das interações, e gráficos do efeito dos fatores com relação à resposta média, na razão sinal ruído (S/R), gráfico de superfície de resposta 3D, erros-padrão (Teste t de Student), e ainda em tabelas de análise da variância, Graus de liberdade (GL), Soma dos quadrados (SQF), Quadrado médio (SMQF) e Teste de grau de liberdade de nível de significância (p). Para se verificar a significância dos efeitos principais das interações, compara-se o valor de F tabelado, F_{TAB} , com o

valor calculado, F_{CALC} . O F_{TAB} é geralmente denotado por $F_{\alpha, \nu, \mu}$, onde α é o nível de significância, ν é o grau de liberdade e μ é o grau de liberdade do erro, sendo estes valores tabelados. Quando $F_{\text{CALC}} > F_{\text{TAB}}$ o efeito ou interação são estatisticamente significativos [32].

3.3 – Projeto e Desenvolvimento da Planta Experimental

Foi desenvolvido o protótipo de uma planta piloto para eletrodeposição de cobre de forma contínua sobre fio de titânio, para verificar e confirmar as condições encontradas na célula eletroquímica que foi utilizada em laboratório.

Esta planta é constituída de módulos, simulando o ciclo completo de obtenção do revestimento, desde a preparação da superfície do fio titânio até a sua forma final, que é o de enrolamento do fio em bobina. A Figura 3.9 mostra o desenho esquemático dessa planta piloto.

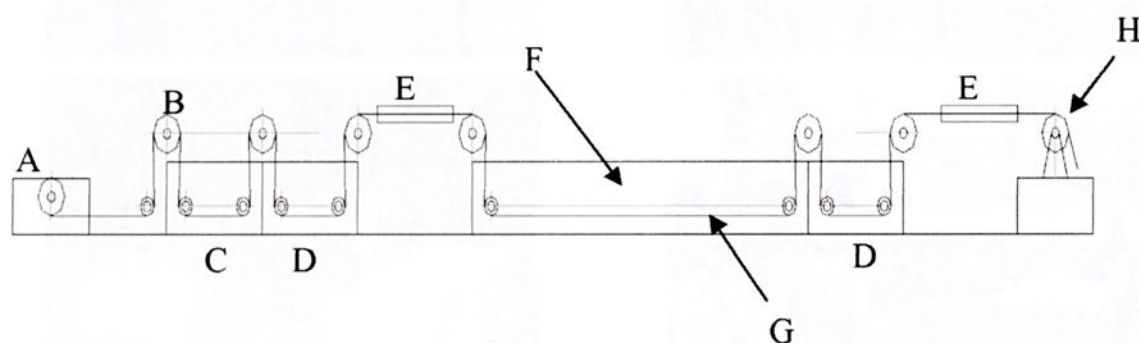


Figura 3.9 – Desenho esquemático da planta experimental.

Sendo:

A – Local de fixação do carretel do fio de titânio sem revestimento

B – Roldanas tensoras de PVC para alinhamento do fio

C – Tanque de desengraxamento

D – Tanque de lavagem

E – Forno de secagem

F – Anodo (tubo de Cobre)

H – Local de fixação do carretel do fio de titânio revestido

G – Fio de titânio

A Figura 3.10, mostra fotos da construção e montagem final da planta experimental mostrada no desenho esquemático da Figura 3.9.

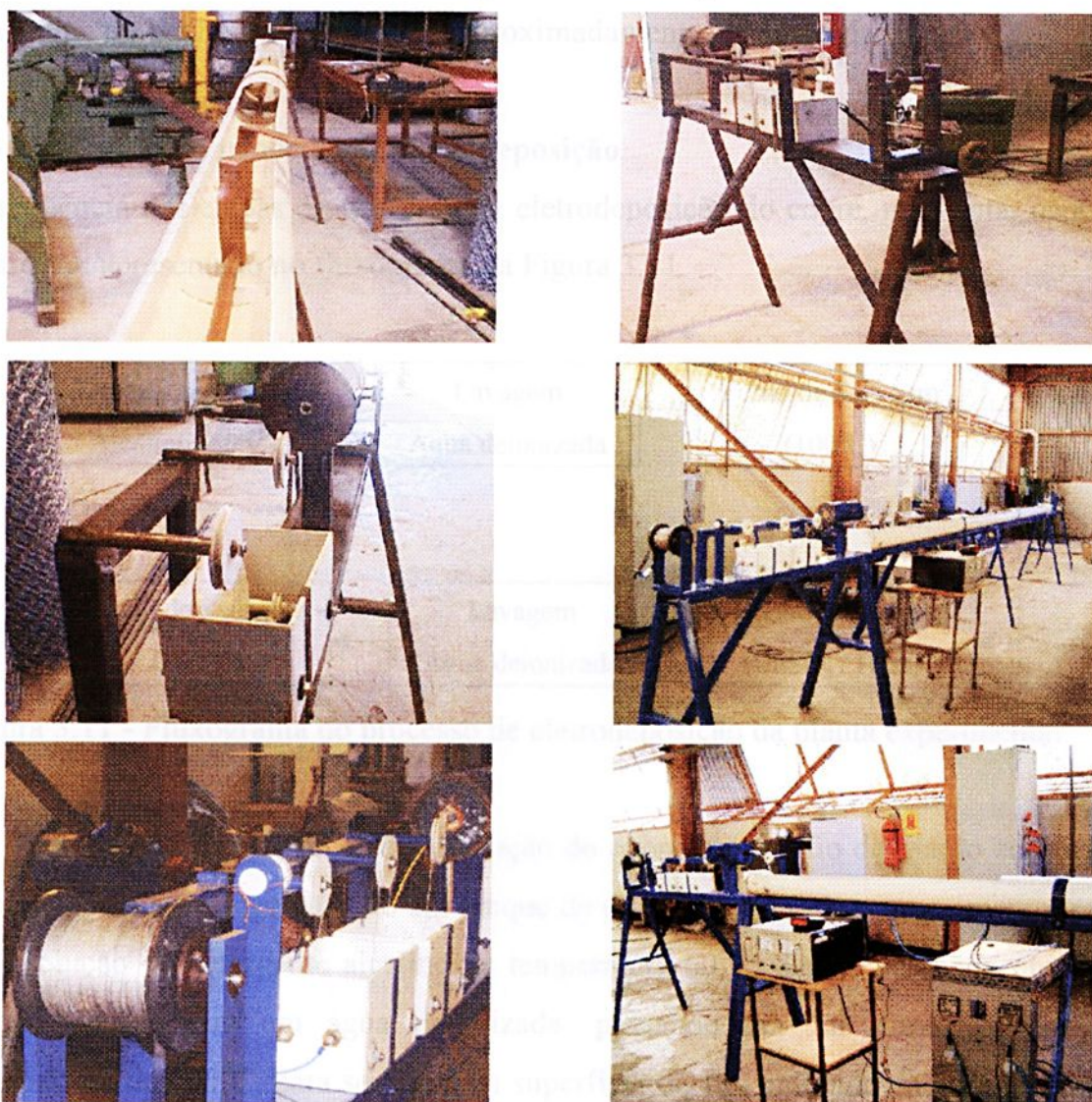


Figura 3.10 – Fotos da planta experimental de eletrodeposição.

3.3.1 – Características da planta experimental

Os diversos elementos que compõem a planta apresentam as seguintes características técnicas:

O fio é transportado através de enrolamento por um carretel conduzido e um condutor, movido por um motor de corrente contínua de 12 volts, acoplado a uma caixa de redução, controlado por uma fonte de tensão constante, que permite gerar e controlar velocidade baixa (aproximadamente de 0,1 m/mim), para obter a

espessura de camada desejada na densidade de corrente ideal de trabalho. A obtenção da camada de espessura de revestimento é de aproximadamente 0,05 mm. O volume do banho eletrolítico tem aproximadamente 30 litros de solução.

3.3.2 – Etapas do processo de eletrodeposição

A sequência das etapas do processo de eletrodeposição do cobre, na planta, ocorre conforme apresentado no fluxograma na Figura 3.11.

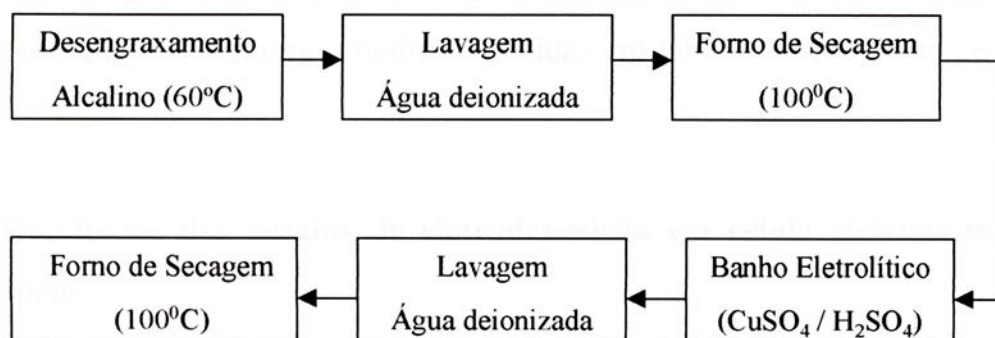


Figura 3.11 - Fluxograma do processo de eletrodeposição da planta experimental.

As etapas da rota de eletrodeposição do cobre sobre o fio de titânio consiste, inicialmente da passagem do fio em tanque de uma limpeza e desengraxamento, em uma solução de detergente alcalino na temperatura 60°C; depois passando em um tanque de lavagem em água deionizada; passando por um forno tubular à temperatura de 100°C, para secagem da superfície do fio; entrando então no tanque com a solução eletrolítica (CuSO₄ / H₂SO₄); na sequência o fio passa em um tanque de lavagem com água deionizada; passa por um forno tubular para secagem, e finalmente o fio é enrolado em um carretel.

4 – RESULTADOS, DISCUSSÃO E EXPERIMENTOS COMPLEMENTARES

Neste capítulo, além da apresentação dos resultados e discussão dos resultados dos experimentos da primeira etapa do trabalho, referente aos experimentos obtidos em célula eletrolítica de laboratório e as respectivas análise estatística, pelo método de Taguchi. Será apresentado a segunda etapa da parte experimental, que trata dos testes de resistividade elétrica do conjunto e a experimentação das melhores condições obtidas em laboratório, testadas na planta piloto contínua.

4.1 – Resultados dos ensaios de eletrodeposição em célula eletroquímica de laboratório.

Os ensaios de eletrodeposição de cobre sobre titânio em célula eletroquímica de laboratório foram executados conforme a matriz ortogonal de experimentos L_{16} apresentada na Tabela 3.4. Para cada condição (realizada em duplicata) foram calculados os rendimentos catódicos do processo, forças de aderência do depósito ao substrato e também foi feita uma avaliação qualitativa da morfologia superficial dos revestimentos por microscopia ótica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

As Tabelas 4.1, 4.2 e 4.3 apresentam os resultados obtidos e a média destes valores para cada experimento, sendo eles respectivamente, rendimentos catódicos, força de aderência e morfologia.



Tabela 4.1 – Rendimentos catódicos dos depósitos de cobre sobre titânio.

Número das colunas, níveis e posição dos fatores									
Exp. N.	1 DC	2 PS	4 CG	8 CuSO ₄	10 AG	15 H ₂ SO ₄	$\rho_{\text{cat.}}$ (%)		$\rho_{\text{Médio}}$ (%)
1	1	1	1	1	1	1	98,1	98,2	98,1
2	1	1	1	2	2	2	93	96,9	95,0
3	1	1	2	1	1	2	98,1	98	98,0
4	1	1	2	2	2	1	96,2	98	97,1
5	1	2	1	1	2	2	95,2	96	95,6
6	1	2	1	2	1	1	97,7	92,7	95,2
7	1	2	2	1	2	1	90,6	94,8	92,7
8	1	2	2	2	1	2	97,4	95,5	96,4
9	2	1	1	1	1	1	96	98,8	97,4
10	2	1	1	2	2	2	98,7	98,6	98,6
11	2	1	2	1	1	2	98,5	98,8	98,6
12	2	1	2	2	2	1	98,6	96	97,3
13	2	2	1	1	2	2	97,9	97,5	97,7
14	2	2	1	2	1	1	98,3	98,8	98,5
15	2	2	2	1	2	1	98,4	98,7	98,5
16	2	2	2	2	1	2	98,7	98,4	98,5

DC = Densidade de Corrente / PS = Preparação do Substrato / CG = Carga / AG = Agitação

Tabela 4.2 - Resultados dos testes de aderência do depósito de cobre.

Número das colunas e posição dos fatores									
Exp. N.	1 DC	2 PS	4 CG	8 CuSO ₄	10 AG	15 H ₂ SO ₄	Força (N)		Média (N)
1	1	1	1	1	1	1	352	344	348
2	1	1	1	2	2	2	193	131	162
3	1	1	2	1	1	2	247	302	275
4	1	1	2	2	2	1	244	288	266
5	1	2	1	1	2	2	236	204	220
6	1	2	1	2	1	1	241	271	256
7	1	2	2	1	2	1	313	315	314
8	1	2	2	2	1	2	131	116	124
9	2	1	1	1	1	2	486	498	492
10	2	1	1	2	2	1	247	262	268
11	2	1	2	1	1	1	472	396	435
12	2	1	2	2	2	2	339	295	317
13	2	2	1	1	2	1	340	372	356
14	2	2	1	2	1	2	356	383	370
15	2	2	2	1	2	2	274	231	253
16	2	2	2	2	1	1	469	344	406

DC = Densidade de Corrente / PS = Preparação do Substrato / CG = Carga / AG = Agitação

Tabela 4.3 – Classificação qualitativa da morfologia do revestimento.

N.º Exp.	Liso	Rugoso	Sem Falha	Com Falha
1	X		X	
2	X			X
3		X	X	
4	X		X	
5	X		X	
6	X			X
7	X		X	
8		X		X
9	X		X	
10	X		X	
11	X		X	
12	X		X	
13	X		X	
14		X	X	
15	X		X	
16	X		X	

Os rendimentos catódicos foram calculados conforme as equações 3.1, 3.2 e 3.3.

As forças de aderência foram medidas a partir de curvas força-deslocamento obtidas durante os ensaios de tração em máquina universal de ensaios mecânicos. As Figuras 4.1 e 4.2 mostram as curvas correspondentes aos ensaios das amostras obtidas nos experimentos 11 e 5 respectivamente. A força de aderência foi considerada como sendo o valor máximo da curva força-deslocamento medido no início do ensaio. Para os experimentos citados, as forças de aderência medidas foram respectivamente 472 N e 204 N.

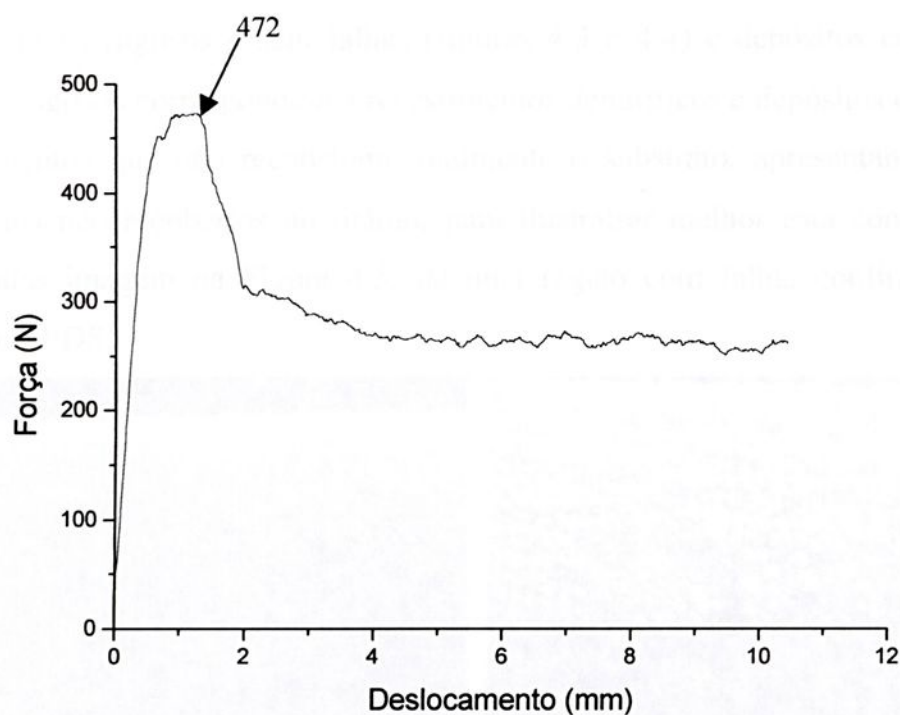


Figura 4.1 – Curva obtida no ensaio de aderência no experimento 11.

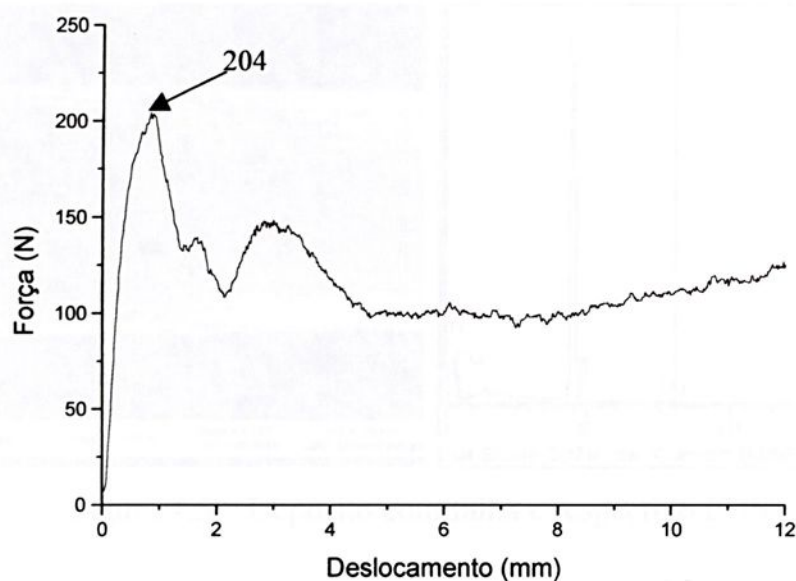


Figura 4.2 – Curva obtida do ensaio de aderência para o depósito no experimento 5.

A morfologia foi avaliada qualitativamente por MO e MEV em termos de depósitos lisos, rugosos e sem falhas (figuras 4.3 e 4.4) e depósitos com falhas. Depósitos rugosos correspondem a revestimentos dendríticos e depósitos com falhas a revestimentos que não recobriram totalmente o substrato, apresentando um ou mais pontos não recobertos no titânio, para ilustrar melhor esta condição, são apresentadas imagem na Figura 4.5, de uma região com falha, confirmada pela análise por EDS.

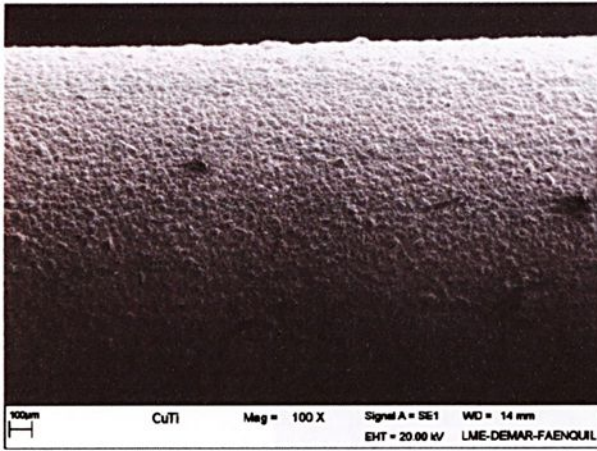


Figura 4.3 – Depósito liso

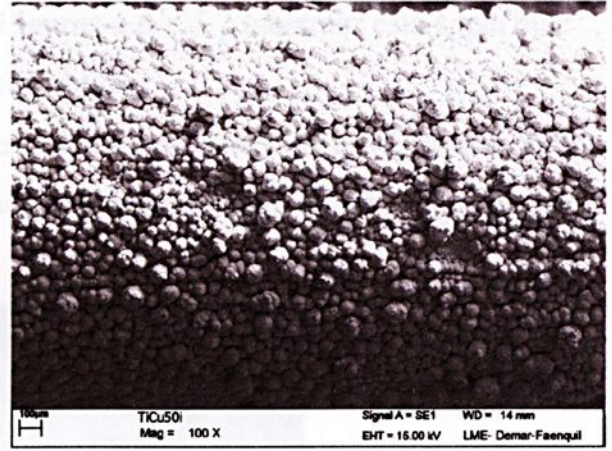


Figura 4.4 – Depósito dendrítico

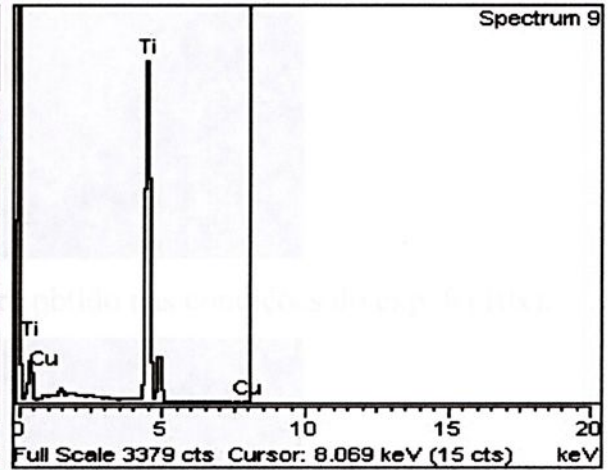
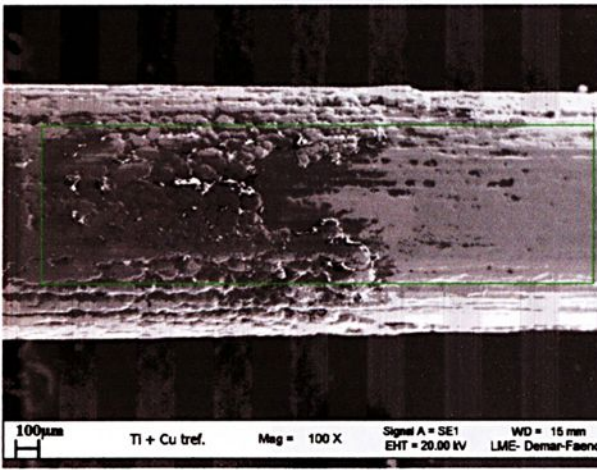


Figura 4.5 – Depósito com falha e respectivo EDS.

Da Tabela 4.1, observa-se que todos os rendimentos catódicos calculados apresentam valores acima de 90%, e não variam significativamente de um experimento para outro, mostrando resultados satisfatórios, pois, segundo a literatura [36], depósitos com rendimentos superiores a 90% são considerados satisfatórios.

Quanto às forças de aderência, grandes variações são observadas (Tabela 4.2) de um ensaio para um outro. Estas forças variam de 162 N (menor valor) para 492 N (maior valor) da reposta média.

A observação microscópica dos revestimentos revela que a maioria dos depósitos de cobre sobre o titânio apresenta uma superfície lisa e sem falhas. Para uma melhor avaliação de falhas na superfície revestida, foi realizado um revestimento sobre chapa de titânio com uma área retangular de aproximadamente 2cm^2 , nas condições do experimento 9. As Figuras 4.6 e 4.7 mostram esta superfície que é representativa da maioria dos depósitos obtidos.

A Figura 4.8 apresenta uma secção transversal do revestimento (experimento 9), onde pode ser observada a uniformidade e a homogeneidade da espessura da camada depositada.

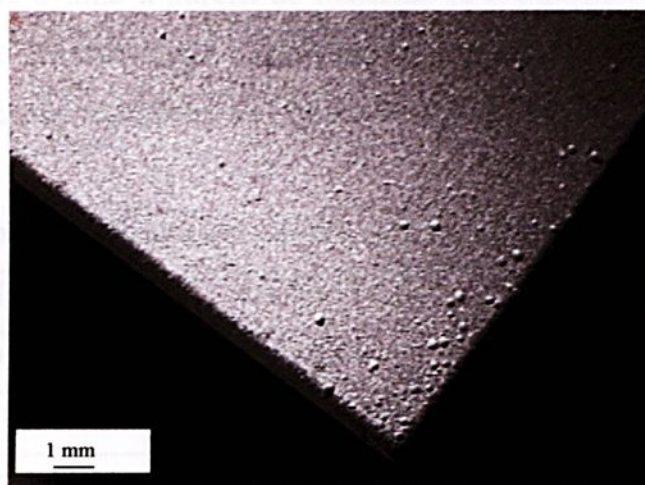


Figura 4.6 - Superfície do depósito de cobre obtido nas condições do exp. 9 (10x).

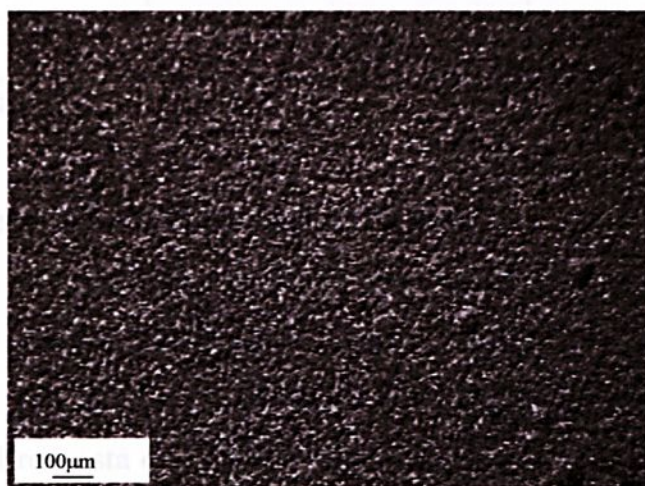


Figura 4.7 - Superfície do depósito de cobre obtido nas condições do exp.9 (40).

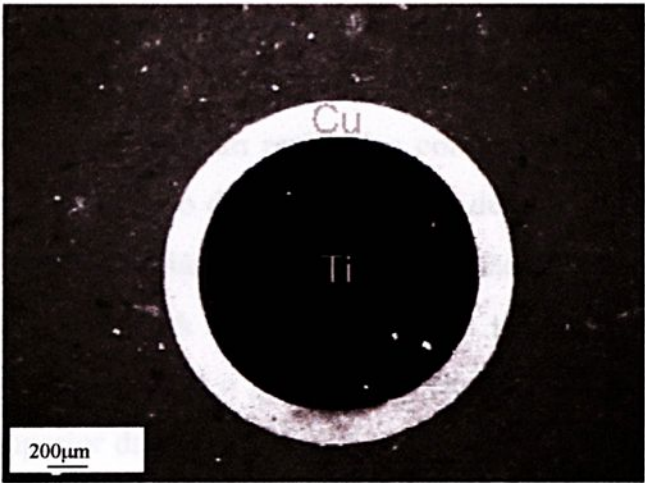


Figura 4.8 – Secção transversal do depósito de cobre obtido no exp. 9(22x).

Foi realizada análise química dos depósitos por Espectrometria de Emissão Atômica (ICP) para avaliar a pureza do material. A composição química típica dos depósitos de cobre é apresentada na Tabela 4.4 e revela uma redução do nível de impurezas contidas nos depósitos em relação ao anodo utilizado.

Tabela 4.4 - Composição química do anodo e dos depósitos.

ELEMENTO	ANODO (Cu)	DEPÓSITO (Cu)
<i>Titânio</i>	<i>N.D.</i>	<i>14/mg/kg</i>
<i>Ferro</i>	<i>28/mg/kg</i>	<i>3/mg/kg</i>
<i>Manganês</i>	<i>0,6 mg/kg</i>	<i>N.D.</i>
<i>Zinco</i>	<i>1,9 mg/kg</i>	<i>N.D.</i>
<i>Prata</i>	<i>19 mg/kg</i>	<i>3 mg/kg</i>

N.D. = Não detectado.

4.2 Análise dos resultados pelo método de Taguchi.

Tendo em vista que os resultados dos rendimentos catódicos não foram influenciados de forma significativa pelos fatores investigados (resultados superiores a 90% de rendimento), o método de Taguchi foi aplicado somente para análise da variável resposta da força de aderência do revestimento, que é a variável de maior interesse neste trabalho.

4.2.1 - Análise dos efeitos em relação à média das respostas da força de aderência

Os testes de aderência foram realizados conforme foi descrito no item 3.2. Que consistiu em tracionar o fio de titânio, através de uma matriz com um furo de diâmetro compatível com o diâmetro do fio, mas não permitindo a passagem da parte revestida com o cobre. A matriz é fixada na parte inferior imóvel de uma máquina de ensaios mecânicos, e o fio é fixado em uma garra conectada na célula de carga, na parte superior da máquina.

Os resultados dos efeitos em relação às respostas médias são apresentados na Tabela 4.5.

Os resultados dos efeitos são mostrados na Figura 4.9, onde verifica-se uma forte influência da densidade de corrente na resposta média da força de aderência, seguida do sulfato de cobre e da agitação do banho, que apresentam influências bastante próximas, e o ácido sulfúrico uma influência muito pequena sobre o processo. Os demais fatores e as interações apresentaram uma influência pouco significativa com relação aos efeitos das respostas médias da força de aderência.

Tabela 4.5 – Resultados dos efeitos das respostas médias da força de aderência.

Média Global = 302,87 / Desvio Padrão = 97,1		
Efeitos	Nível	Efeitos Médios
Dens. Cor.	1	245,5
	2	360,25
Substrato	1	318,5
	2	287,25
Carga	1	307,25
	2	298,5
C x D	1	303
	2	302,75
CuSO ₄	1	336,37
	2	269,37
A x C	1	313
	2	292,75
Agitação	1	338
	2	267,75
A x D	1	326,87
	2	278,87
H ₂ SO ₄	1	329,37
	2	276,37

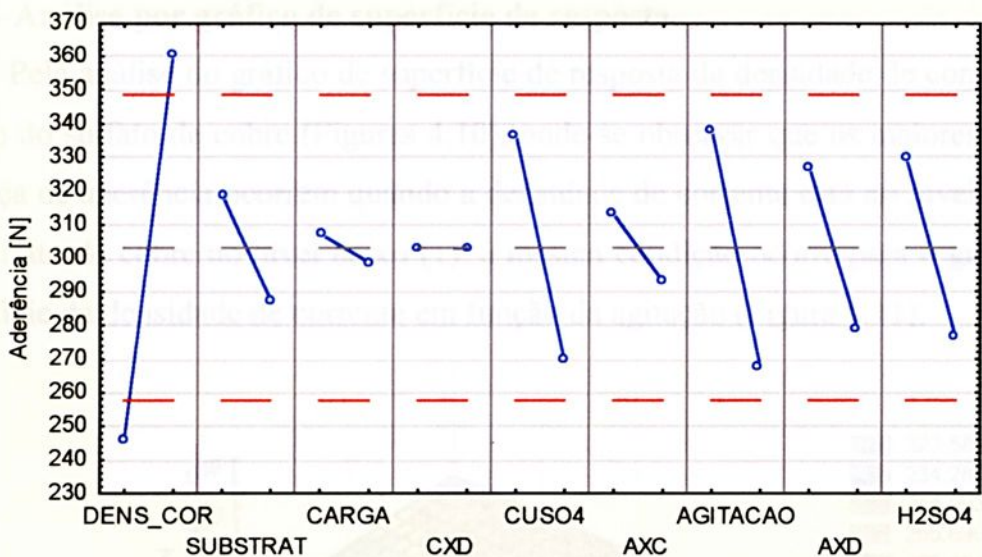


Figura 4.9 – Gráfico dos efeitos dos fatores com relação à força de aderência média.

Com a análise da variância (tabela 4.6), pode-se confirmar o efeito significativo da densidade de corrente, seguida do sulfato de cobre e da agitação.

Tabela 4.6 – Análise de variância pela resposta média da força de aderência.

Efeitos	S.Q.F	G.L	S.M.Q.F	F
Dens. Cor	52670,25	1	52670,25	12,75
Substrato	3906,25	1	3906,25	0,94
Carga	306,25	1	306,25	0,07
C x D	0,25	1	0,25	0
CuSO ₄	17956	1	17956	4,34
A x C	1640,25	1	1640,25	0,39
Agitação	19740,25	1	19740,25	4,77
A x D	9216	1	9216	2,23
H ₂ SO ₄	11236	1	11236	2,72
Erro Total	24778,75	6	4129,79	

Onde:

- G.L Graus de Liberdade
- S.Q.F Soma Quadrática dos Fatores
- S.M.Q.F Soma Média Quadrática = SQF/GL
- F Estatística F (90%) = S.M.Q.F_{efeito}/S.M.Q.F_{erro}

4.2.2 - Análise por gráfico de superfície de resposta

Pela análise do gráfico de superfície de resposta da densidade de corrente em função do sulfato de cobre (Figuras 4.10), pode-se observar que os maiores valores da força de aderência ocorrem quando a densidade de corrente está no nível alto (2) e o sulfato de cobre no nível baixo (1), a mesma condição ocorre para o gráfico de superfície da densidade de corrente em função da agitação (Figura 4.11).

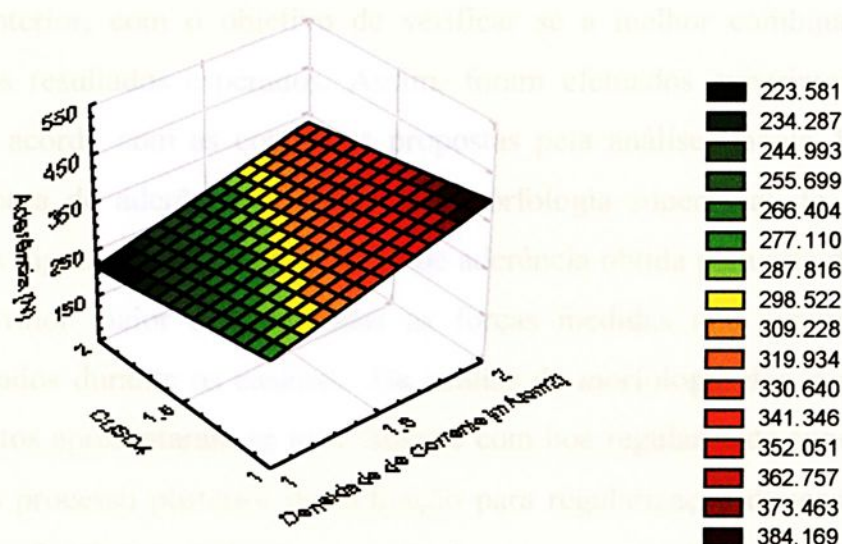


Figura 4.10 - Gráfico de superfície de resposta da aderência em função da densidade de corrente e do sulfato de cobre

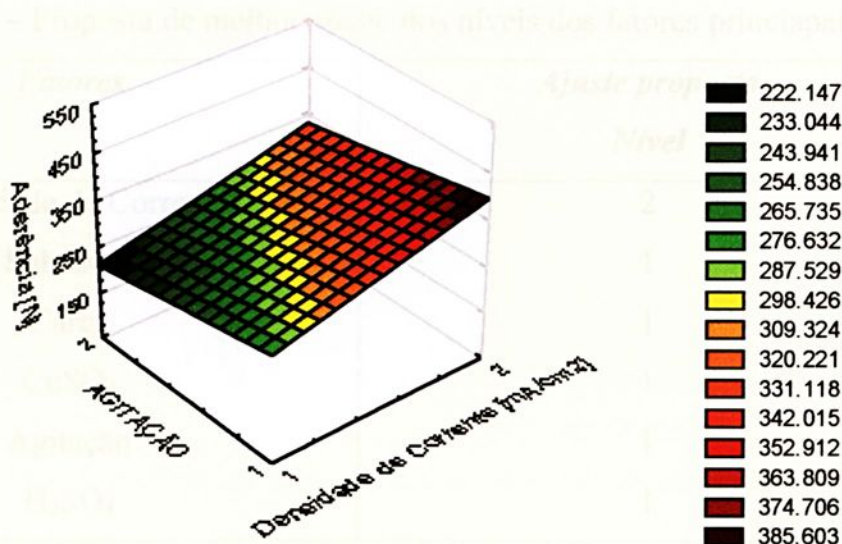


Figura 4.11 - Gráfico de superfície de resposta da aderência em função da densidade de corrente e da agitação.

4.2.3 Experimento de confirmação em relação à resposta média da força de aderência.

A análise anterior permitiu estabelecer os melhores níveis dos fatores de controle investigados. Como já foi referido no capítulo 3, Taguchi sugere que se proceda a realização de um experimento de confirmação com a melhor combinação destes níveis, caso este experimento ainda não tenha sido investigado no planejamento anterior, com o objetivo de verificar se a melhor combinação de níveis produz os resultados esperados. Assim, foram efetuados experimentos de confirmação de acordo com as condições propostas pela análise (tabela 4.7). Os resultados da força de aderência e análise da morfologia superficial do fio são apresentados nas Figuras 4.12 e 4.13. A força de aderência obtida para este depósito foi de 630 N, valor maior do que todas as forças medidas nos experimentos anteriores realizados durante os ensaios. Da análise da morfologia dos depósitos, estes revestimentos apresentaram-se sem falhas e com boa regularidade superficial, que facilitará no processo posterior de trefilação para regularização dimensional e acabamento superficial (rugosidade), comparado com os depósitos dendríticos, obtidos em outros experimentos, mostrados na Tabela 4.3.

Tabela 4.7 – Proposta de melhor ajuste dos níveis dos fatores principais.

<i>Fatores</i>	<i>Ajuste proposto</i> <i>Nível</i>
Densidade de Corrente	2
Substrato	1
Carga	1
CuSO ₄	1
Agitação	1
H ₂ SO ₄	1

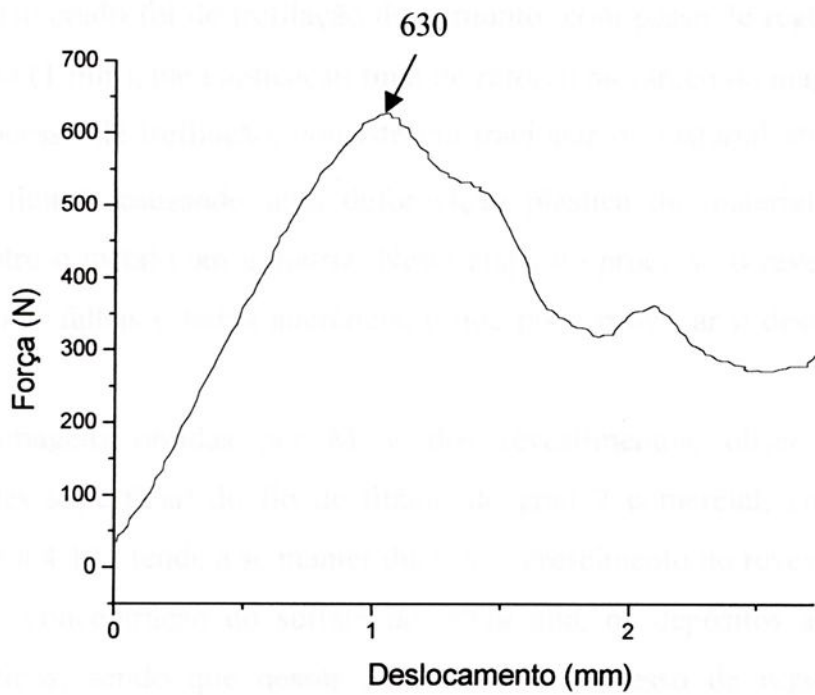


Figura 4.12 – Curva do ensaio de aderência para o depósito obtido no experimento de confirmação.

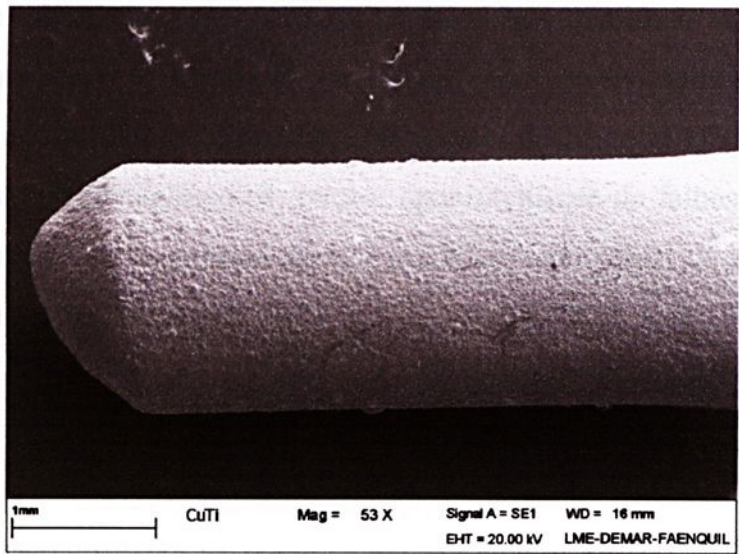


Figura 4.13 – Superfície do depósito no experimento de confirmação.

Para regularização e padronização dimensional do fio com o revestimento, o processo considerado foi de trefilação do conjunto, com passe de regularização até diâmetro final (1 mm), para aplicação final do reforço mecânico no magneto.

O processo de trefilação, consiste em tracionar o material através de uma ferramenta (fieira), causando uma deformação plástica do material por esforço resultante entre o metal com a matriz. Nesta etapa do processo o revestimento não pode apresentar falhas o baixa aderência, o que pode provocar o descolamento do substrato.

Das imagens obtidas por MEV dos revestimentos, observa-se que as irregularidades superficial do fio de titânio de grau 2 comercial, como recebido (Figuras 4.14 a 4.18), tende a se manter durante o crescimento do revestimento. Em condições de concentração do sulfato de cobre alta, os depósitos apresentam-se mais dendríticos, sendo que nessas condições, o processo de regularização da superfície por trefilação fica mais difícil, sendo necessário um maior número de passes.

Na condição de melhor ajuste proposto, os depósitos, além de apresentarem maior força de aderência, apresentaram também boa qualidade superficial e sem falhas. Para verificar a ausência de falhas nos revestimentos, foram feitas mapeamento e análise química por Espectrometria de Energia Dispersivas – EDS, em vários pontos do revestimentos, pontos aparentemente de falhas (figura 4.18), e os espectros obtidos apresentaram apenas picos característicos de cobre, conforme mostra a Figura 4.19.

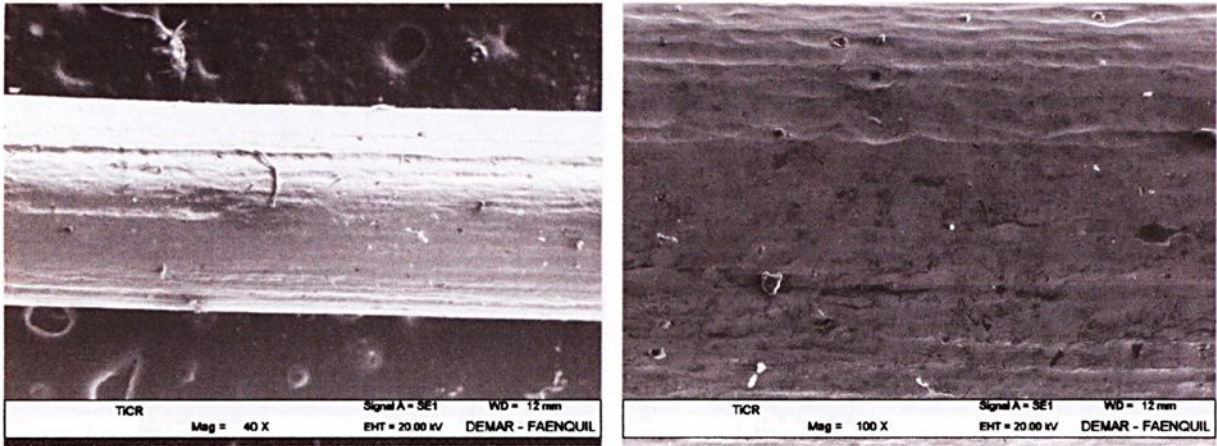


Figura 4.14 – Superfície do fio de Ti como recebido

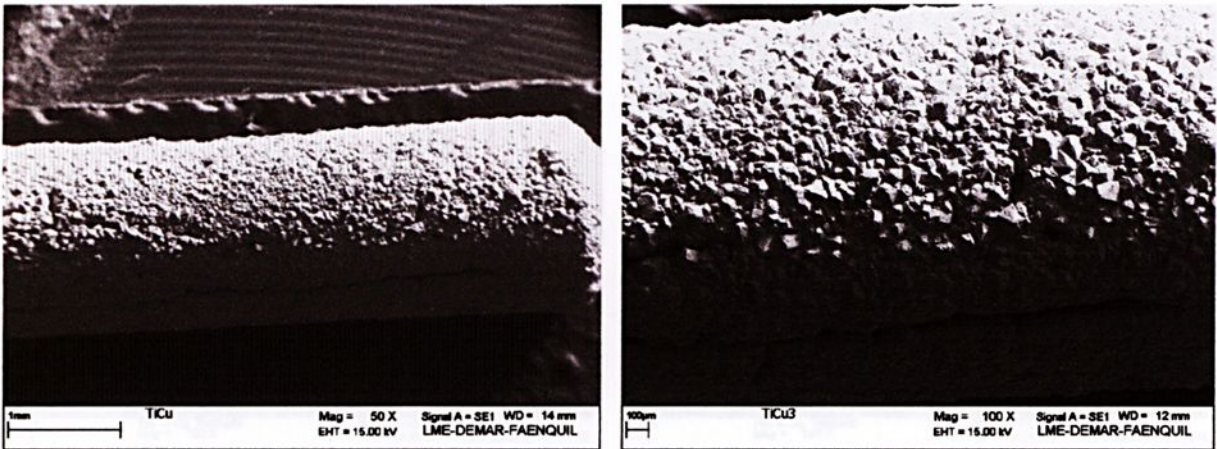


Figura 4.15 – Superfície do depósito dendrítico

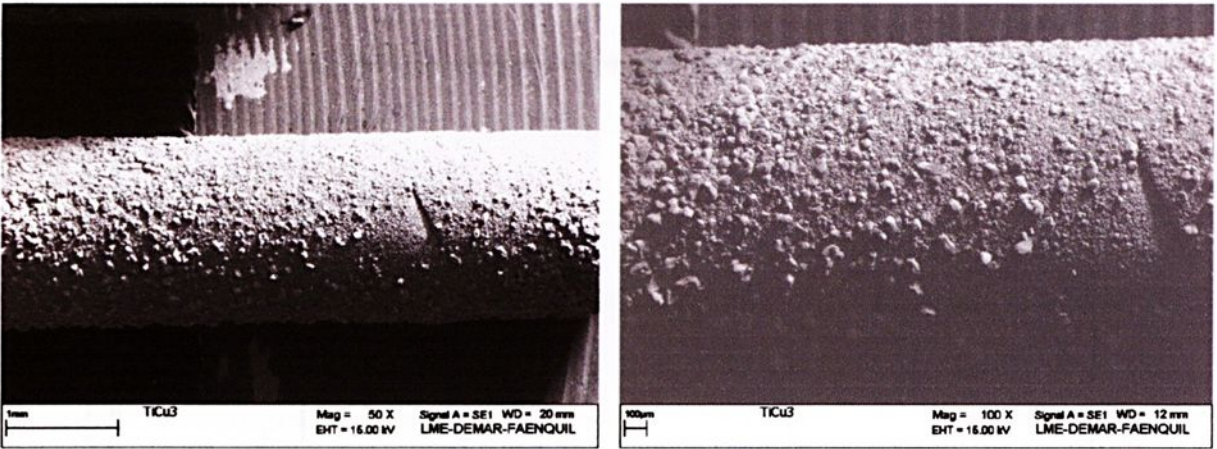


Figura 4.16 – Superfície do depósito pouco dendrítico, não trefilado

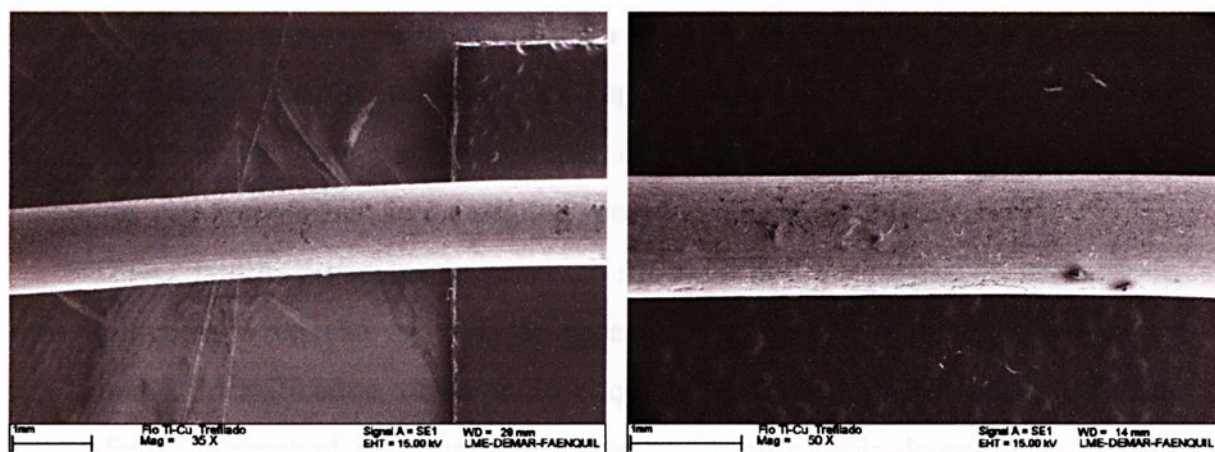


Figura 4.17 – Superfície do depósito liso

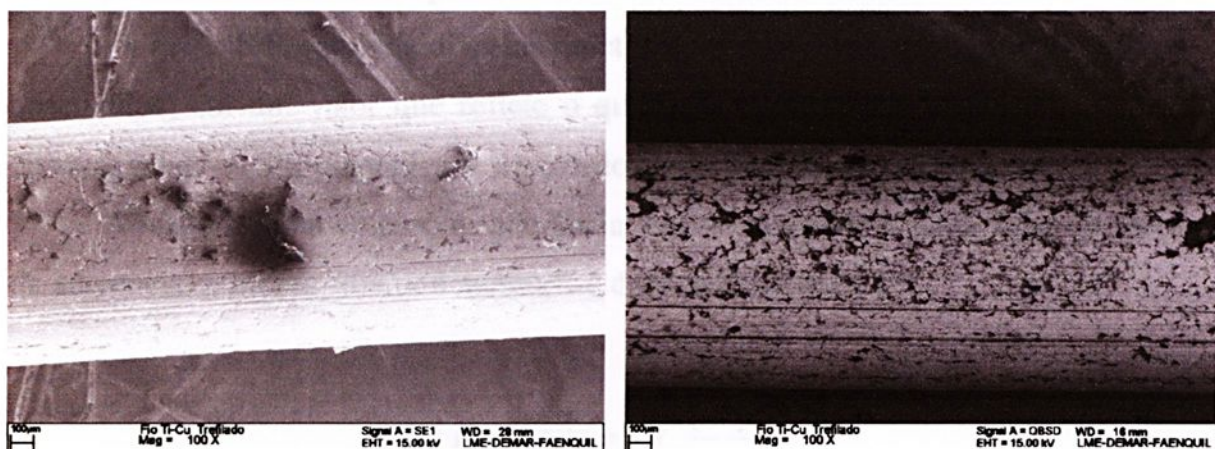


Figura 4.18 – Superfície do depósito pouco dendrítico, trefilado

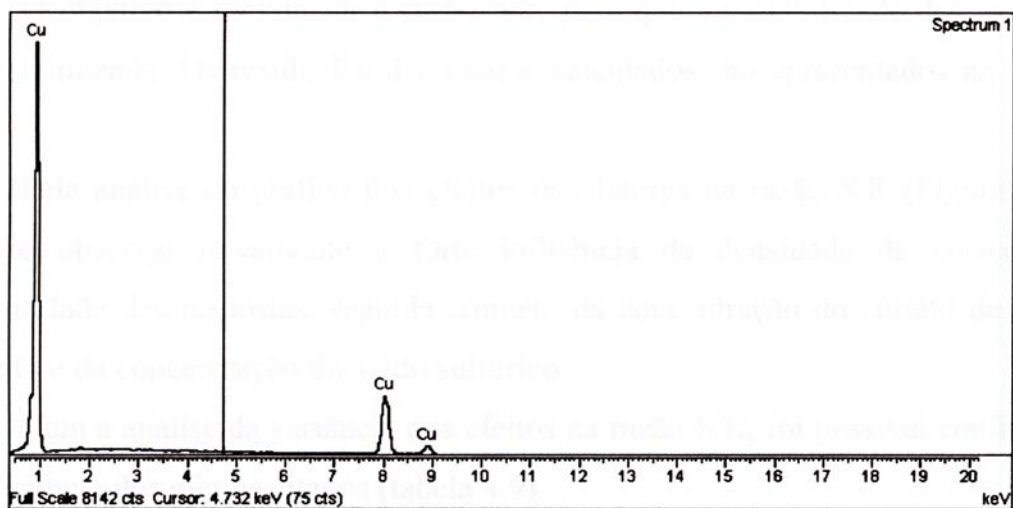


Figura 4.19 – EDS da superfície do revestimento da figura 4.18

4.2.4 – Análise dos resultados em relação á razão sinal ruído S/R

Conforme descrito no item 2.6, Taguchi idealizou uma transformação dos dados de repetição em um outro valor, que representa a medição da variação existente, esta transformação é designada como razão sinal-ruído (S/R) [5].

Estes fatores presentes no processo são de difícil ou impossível de controle, más influenciam redução da variação (aperfeiçoamento da qualidade), podem ser rapidamente identificados, observando o quanto de variação aparece na resposta. Desta forma é possível atuar no ajuste dos fatores principais de controle, visando reduzir a variabilidade das respostas.

A razão S/R combina diversas repetições (exige-se no mínimo, dois valores observados) em um valor que reflete o quanto a variação está presente. Existem diversas relações S/R disponíveis, de acordo com o tipo de característica.

A razão S/R para o caso da aderência, onde é desejado o maior valor da força de aderência, portanto "maior é melhor", é dada pela equação 2.7.

$$S / R = -10 \text{Log} \sum_{i=1}^r \frac{(1 / y^2)}{n}$$

O objetivo é maximizar a razão S/R, para que a variabilidade das respostas seja minimizada. Os resultados dos efeitos calculados são apresentados na Tabela 4.8.

Pela análise do gráfico dos efeitos dos fatores na razão S/R (Figura 4.20), pode-se observar novamente a forte influência da densidade de corrente na variabilidade das respostas, seguida também da concentração do sulfato de cobre, agitação e da concentração do ácido sulfúrico.

Com a análise da variância dos efeitos na razão S/R, foi possível confirmar a significância dos efeitos citados (tabela 4.9).

Tabela 4.8 – Resultados dos efeitos na razão S/R

Média Global = 49,05 / Desvio Padrão = 3,13		
Efeitos	Nível	Efeito Médio
Dens. Cor.	1	47,27
	2	50,83
Substrato	1	49,51
	2	48,59
Carga	1	49,21
	2	48,90
C x D	1	48,90
	2	49,21
CuSO ₄	1	50,20
	2	47,91
A x C	1	49,68
	2	48,43
Agitação	1	49,88
	2	48,23
A x D	1	50,04
	2	48,06
H ₂ SO ₄	1	50,11
	2	47,99

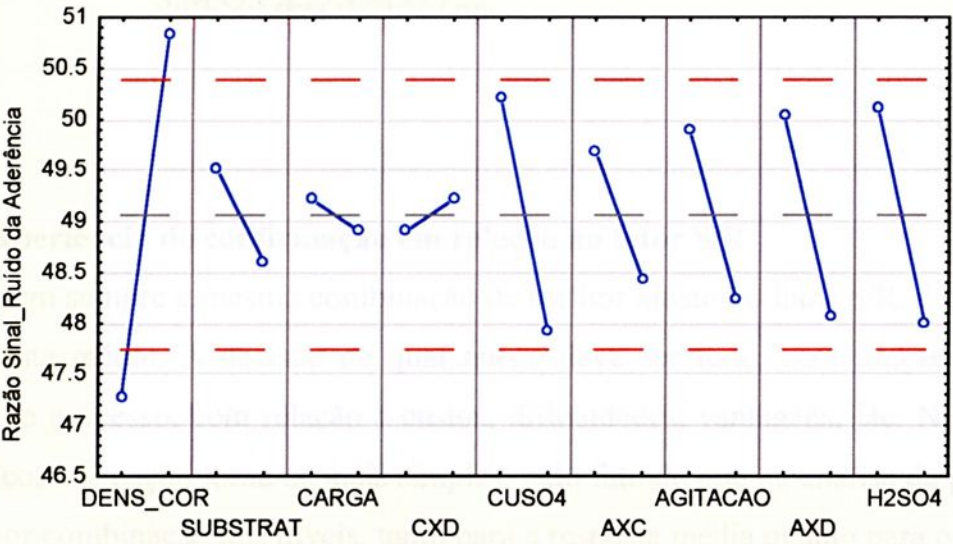


Figura 4.20 – Gráfico dos Efeitos dos resultados dos fatores na razão S/R

Tabela 4.9 – Análise de variância na razão S/R

Efeitos	S.Q.F	G.L	S.M.Q.F	F
Dens. Cor	50,75	1	50,75	14,51
Substrato	3,37	1	3,37	0,96
Carga	0,39	1	0,39	0,11
C x D	0,39	1	0,39	0,11
CuSO ₄	21,01	1	21,01	6,01
A x C	6,23	1	6,23	1,78
Agitação	10,92	1	10,92	3,12
A x D	15,67	1	15,67	4,48
H ₂ SO ₄	17,90	1	17,90	5,12
Erro Total	20,97	6	3,49	

Onde:

G.L	Graus de Liberdade
S.Q.F	Soma Quadrática dos Fatores
S.M.Q.F	Soma Média Quadrática
S.M.Q.F	S.Q.F/G.L
F	Estatística F (90%)
F	$S.M.Q.F_{\text{efeito}}/S.M.Q.F_{\text{erro}}$

4.2.5 Experiência de confirmação em relação ao fator S/R

Nem sempre a mesma combinação de melhor ajuste do fator S/R, é o mesmo da resposta média. A decisão de qual ajuste deve ser feito, será função de uma análise do processo, com relação a custos, dificuldades, vantagens, etc. Neste caso específico, a situação torna-se mais simples, pelo fato de que na análise da proposta de melhor combinação dos níveis, tanto para a resposta média quanto para o fator de S/R foi a mesma.

4.3 – Otimização do Processo

Com as melhores condições do processo, obtidas com a realização do experimento de confirmação, conforme foi observado na discussão dos resultados. Ficou evidenciada que a densidade de corrente é que gera maior influência no processo de eletrodeposição do cobre sobre o fio de titânio. Para efeito de investigação e com objetivo de otimizar ainda mais o processo, reduzindo o tempo de deposição para espessura da camada desejada, foram realizados novos experimentos, aumentando níveis da densidade de corrente de 20 mA/cm^2 para 30, 40 e 50 mA/cm^2 , mantendo os outros fatores fixos, para avaliar as alterações nas características da qualidade do revestimento, principalmente na força de aderência, na morfologia superficial e na sua coerência (sem falhas), visando reduzir o tempo de corrida, buscando refinar o processo de otimização.

Os resultados obtidos mostram que não ocorre nenhuma alteração significativa nas características da qualidade do revestimento, até a densidade de 40 mA/cm^2 , acima desta densidade o depósito passa a apresentar uma superfície muito dendrítica, conforme mostra as Figuras 4.21 a 4.22. Foi definido então, uma faixa de ajuste para densidade de corrente, de 20 mA/cm^2 a 40 mA/cm^2 .

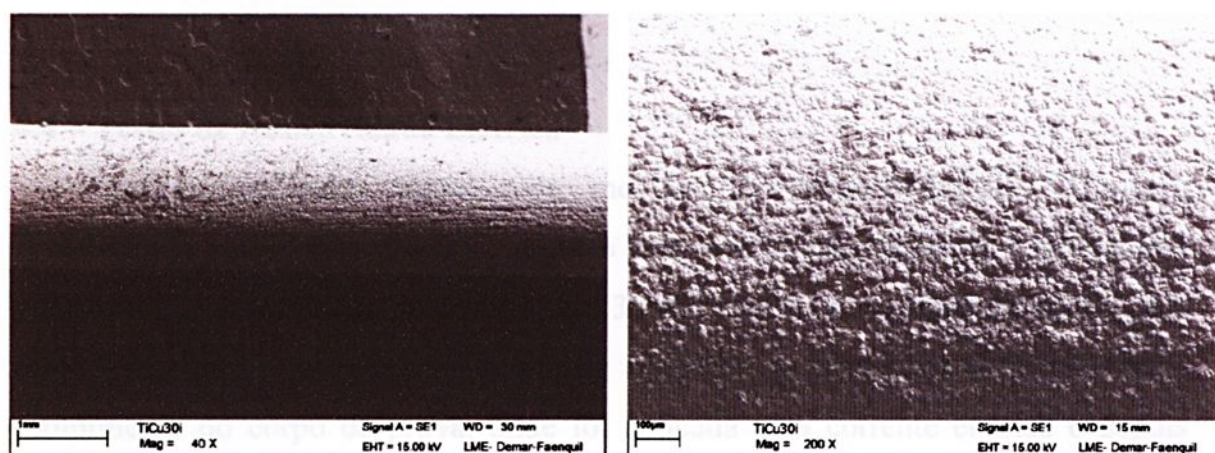


Figura 4.21 – Superfície do depósito na densidade de corrente de 30 mA/cm^2

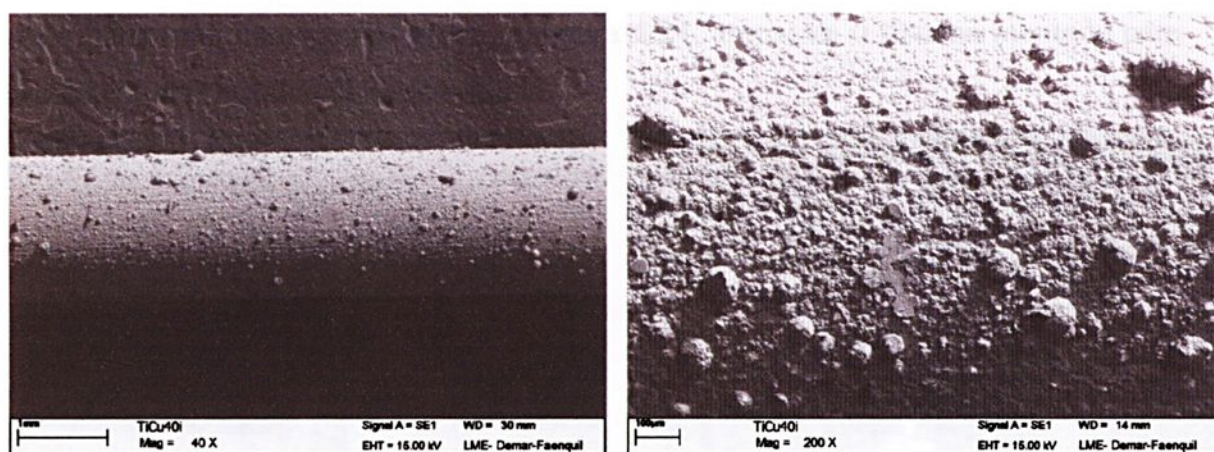


Figura 4.22 – Superfície do depósito na densidade de corrente de 40mA/cm^2

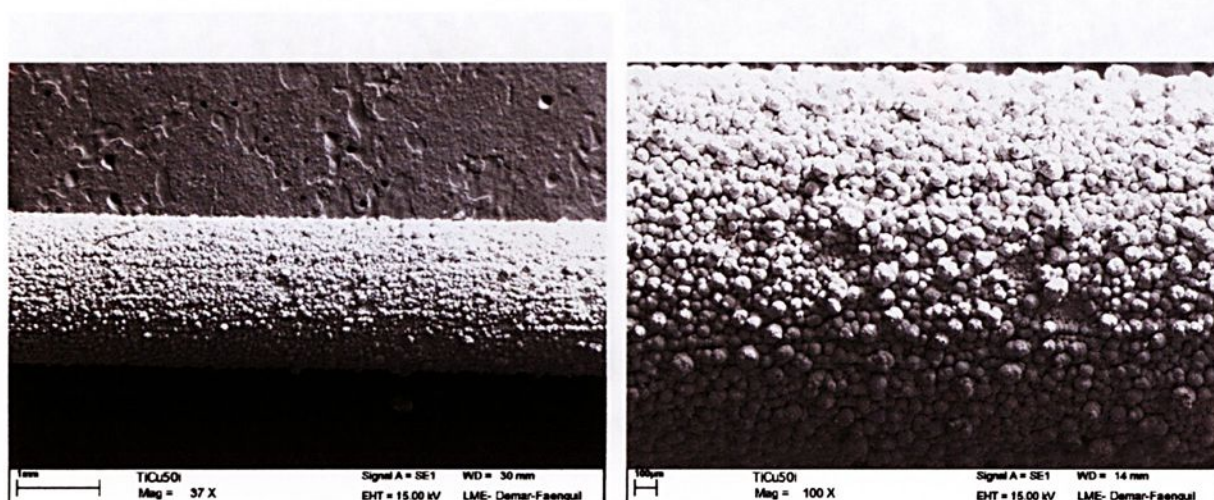


Figura 4.23 – Superfície do depósito na densidade de corrente de 50mA/cm^2 .

4.4 – Testes de Resistividade Elétrica

Foram realizados testes para medidas da resistividade do Ti, com revestimento e sem revestimento, obtidos com a condição de melhor ajustes dos parâmetros, e a densidade de corrente em 30 mA/cm^2 e com diâmetro do fio de 1 mm. A realização do teste consistiu-se na aplicação de uma força de tração, até o rompimento do corpo de prova, onde foi aplicada uma corrente elétrica e depois medida a sua tensão elétrica para calcular a resistência ôhmica. Os ensaios foram realizados em uma máquina de ensaios universal (MTS), onde a aquisição da variação da resistividade foi feita em 4 pontos, de maneira contínua (tempo real)

até a falha total do corpo de prova, a Figura 4.24, apresenta o sistema montado para realização dos ensaios de resistividade.

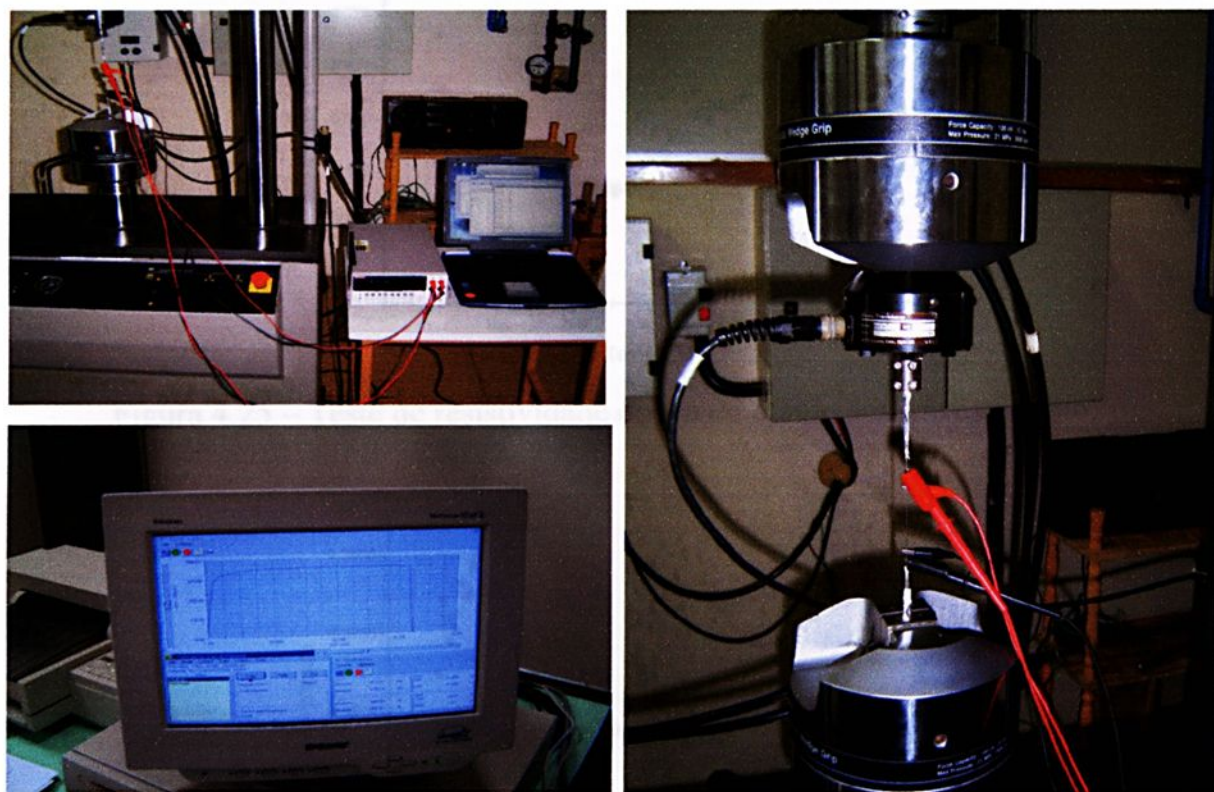


Figura 4.24 – Foto do ensaio de resistividade do fio pelo método de 4 pontos.

As medidas de resistividade foram realizadas com tensão aplica, com o objetivo de avaliar o comportamento do material em condição semelhante a trabalho do reforço mecânico, quando da aplicação do campo magnético e das solicitações mecânicas. Os ensaios foram realizados com duplicata para cada condição (titânio sem revestimento e titânio revestido) do corpo de prova, com deslocamento de 2mm/min. Da análise da Figura 4.25 é possível observar uma pequena queda inicial no valor da resistência ôhmica para o titânio sem revestimento, isto provavelmente deve ocorrer em função da movimentação de bandas de discordância e acomodação da rede cristalina. Logo em seguida ocorreu um aumento da sua resistividade. Para o fio de titânio com revestimento, a resistividade inicial medida foi menor do que para o fio sem revestimento. Observa-se do gráfico da Figura 4.26, que ao contrário do fio sem revestimento, o fio revestido apresenta um pequeno acréscimo inicial no valor da sua resistência seguida de uma queda, o que era um comportamento já esperado, por ser o cobre melhor condutor.

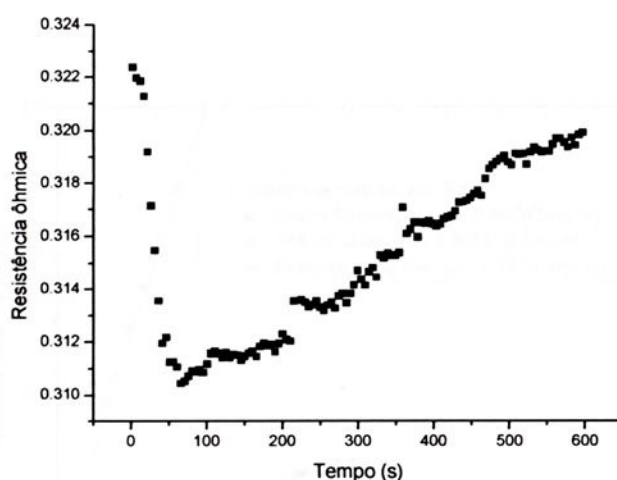


Figura 4.25 – Teste de resistividade do fio de titânio sem revestimento.

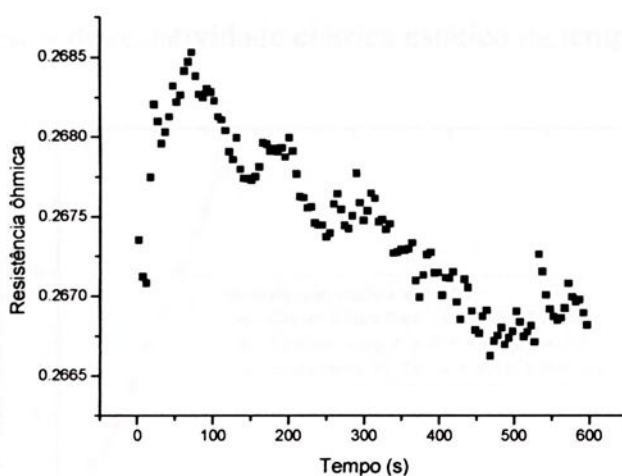


Figura 4.26 – Teste de resistividade do fio de titânio com revestimento.

Foram realizados também, testes da resistividade elétrica na condição estática, a temperatura ambiente (300K) e a baixa temperatura (77K), em nitrogênio líquido. Foram medidas as resistividades elétricas do titânio sem revestimento e com revestimento de cobre e do fio de cobre eletrolítico com uma camada de depósito de cobre eletrodepositado.

Os testes foram realizados com o objetivo de verificar a variação no comportamento dos materiais nas duas condições de temperatura, e a contribuição do revestimento de cobre sobre o fio de titânio formando o conjunto (Ti-Cu). Os resultados do teste são apresentados nas Figuras 4.27 e 4.28.

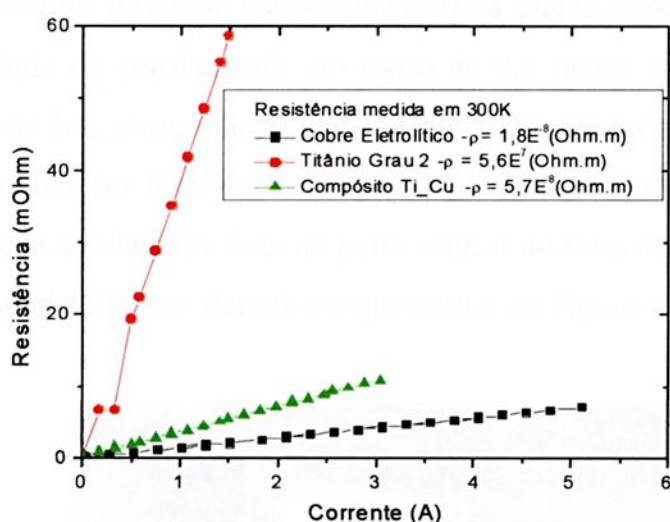


Figura 4.27 – Testes de resistividade elétrica estática na temperatura de 300 K

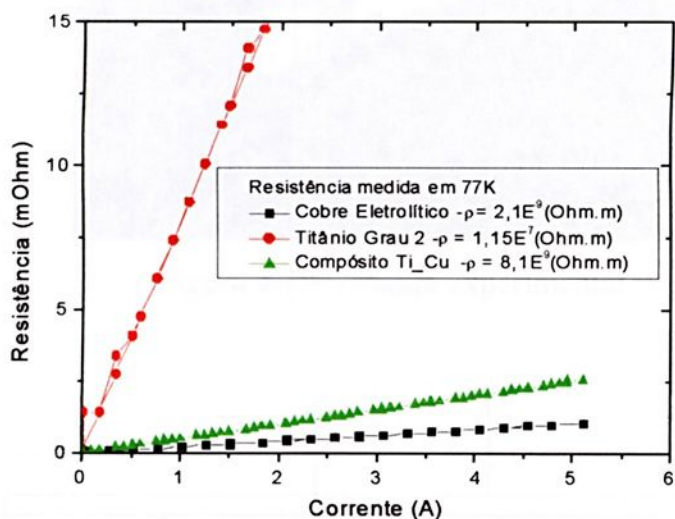


Figura 4.28 – Testes de resistividade elétrica estática na temperatura de 77 K.

A variação da resistividade dos materiais, tanto na temperatura ambiente quanto na baixa temperatura, apresentam comportamentos semelhantes. O titânio apresenta uma maior resistência, comparada ao cobre, já o conjunto (Ti-Cu), apresente uma queda considerável, compara ao titânio sem o revestimento. Na temperatura de 77K, contribuição da camada de cobre é maior ainda ($8,1 \times 10^{-9}$ Ohm.m), o que mostra a eficiência do revestimento.

4.5 – Testes de eletrodeposição em planta experimental contínua.

Foram realizados testes de eletrodeposição na planta experimental contínua, com uma velocidade de enrolamento em torno de 0,1 metro x minuto, com uma corrente catódica de 5A, gerando uma densidade de corrente teórica de 25 mA.cm^{-2} . A polarização catódica foi feita inicialmente no ponto de entrada do fio no tanque (P1), e a polarização anódica foi feita na parte central do tubo de cobre, conforme é apresentado na figura 4.29 e no desenho esquemático da Figura 4.30



Figura 4.29 – Planta experimental

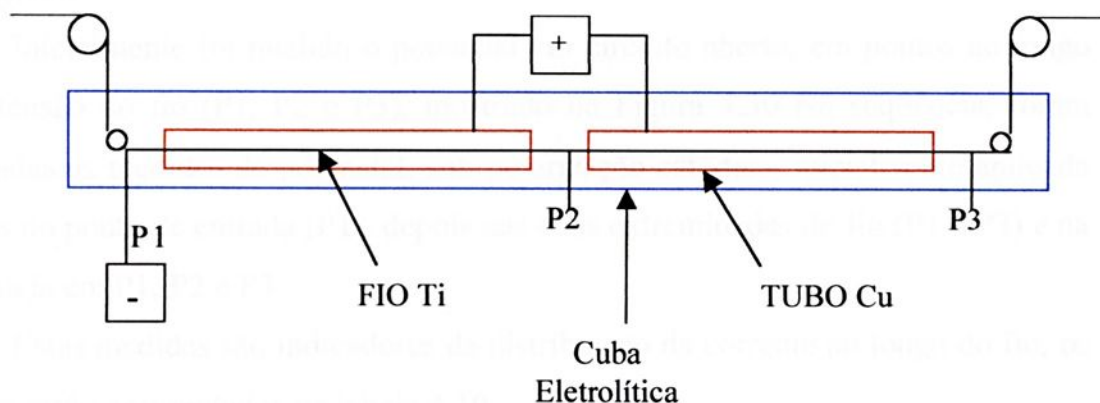


Figura 4.30 – Representação esquemática dos pontos de polarização na planta experimental

Um depósito queimado, dendrítico, muito espesso e com falhas espesso e com falhas foi obtido apenas na extremidade inicial do fio de titânio (P1) com um comprimento em torno de 150 cm (figuras 4.31).

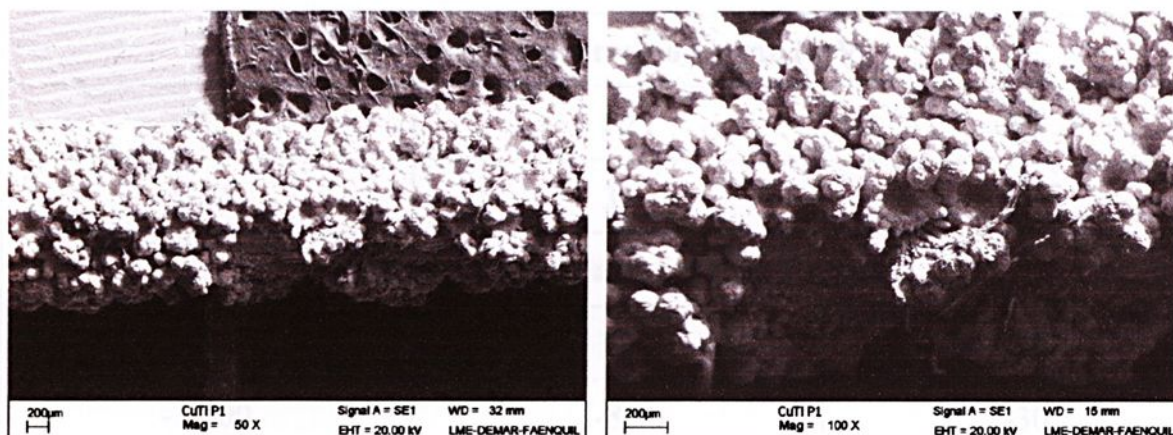


Figura 4.31 – Imagens do depósito com polarização em P1

Foi observada também a formação de hidrogênio sobre o fio de titânio (catódo) na entrada do tubo de cobre (ânodo), o que caracteriza uma densidade muito alta de corrente catódica.

Este comportamento ocorreu devido à má distribuição da corrente e à concentração das linhas de corrente na região do ponto P1. Foi investigada então a distribuição das linhas de correntes, medindo-se a diferença de potencial entre o fio de titânio e o eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) com o fio sem movimento.

Inicialmente foi medido o potencial em circuito aberto, em pontos ao longo da extensão do fio (P1, P2 e P3), mostrado na Figura 4.30 Na seqüência, foram realizadas as medidas de potencial, sob polarização catódica, inicialmente aplicada apenas no ponto de entrada (P1), depois nas duas extremidades do fio (P1 e P3) e na seqüência em P1, P2 e P3.

Estas medidas são indicadores da distribuição da corrente ao longo do fio, os valores estão apresentados na tabela 4.10.

Tabela 4.10 – Medidas do potencial na planta experimental

Potencial em circuito aberto (mV)		
P1	P2	P3
31,8	33	29
Potencial com polarização em P1 (mV)		
P1	P2	P3
-1.100	-80	-30
Potencial com polarização em P1 e P3 (mV)		
P1	P2	P3
-760	-80	-780
Potencial com polarização em P1, P2 e P3		
P1	P2	P3
-430	-260	-470

Com base nestes indicadores da distribuição das linhas de correntes na planta, observa-se que com a polarização apenas em P1, as linhas correntes são concentradas na área inicial do fio, gerando uma densidade de corrente catódica muito alta, ultrapassando certamente a densidade de corrente limite de redução dos íons de Cu^{2+} ($\sim 90 \text{ mA/cm}^2$), deduzido da curva de polarização dinâmica da Figura 4.32. Isto explica a formação de hidrogênio gasoso (H_2) e a formação de um depósito muito dendrítico, irregular e com falhas.

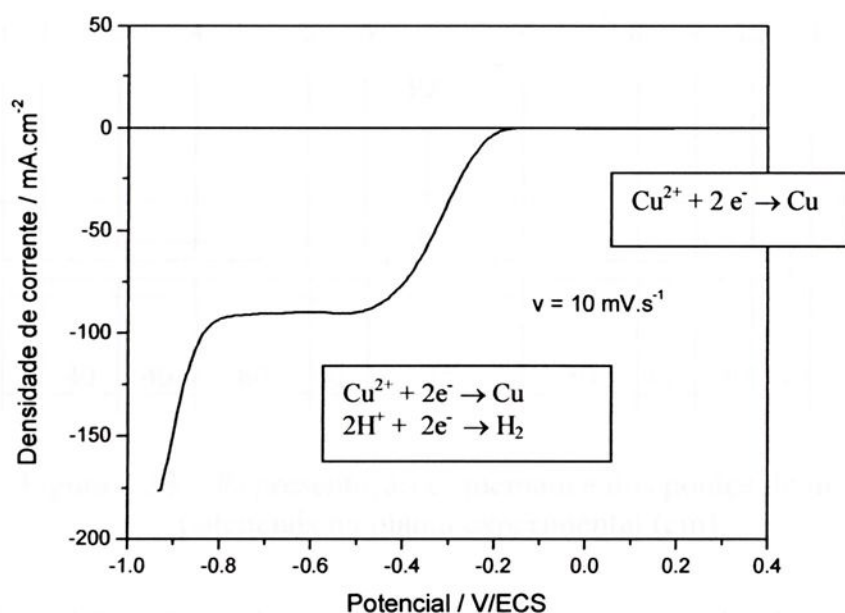


Figura 4.32 – Polarização dinâmica catódica do ($\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$) à 25°C

No restante da superfície do fio, as densidades de correntes devem ser muito baixas, já que os potenciais são muito próximos daquele de circuito aberto. Isto explica a ausência de revestimento no fio fora da região do ponto P1.

Com a polarização em P1 e P3, a corrente foi distribuída entre as duas extremidades do fio, mas a região central ficou pouco polarizada ($E \cong -80 \text{ mV}$). O depósito obtido nesta condição apresentou uma camada mais espessa e rugosa nas duas extremidades (P1 e P3) e uma camada muito fina na região central (P2).

Com a polarização em P1, P2 e P3, a distribuição de corrente apresentou uma melhor homogeneidade. A superfície do fio de titânio foi totalmente recoberta, no entanto apresentando uma variação na espessura do revestimento ao longo do fio.

Com base nestes resultados, foram realizadas alterações no projeto inicial da planta, adequando-a com mais dois pontos de contato, através de eixo e roldanas de cobre adaptados na região central da planta (P2 a P3).

Com as alterações na planta, foi avaliada a distribuição de corrente, de forma sistematizada, realizando uma varredura de medidas do potencial em vários pontos do fio. Estas medidas foram feitas conforme indicado na representação esquemática da figura 4.33 e 4.34. Os valores dos potenciais são apresentados na tabela 4.11.

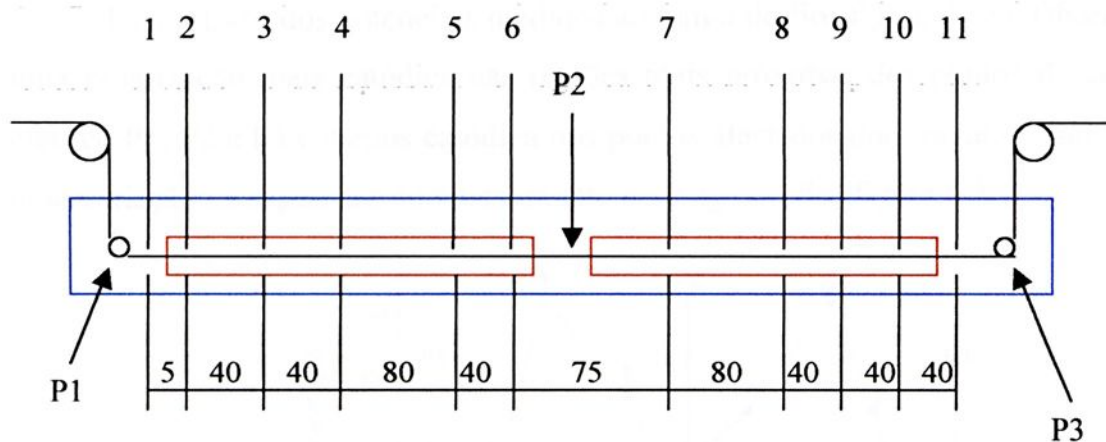


Figura 4.33 – Representação esquemática dos pontos de medição dos potenciais na planta experimental (cm).

Tabela 4.11 – Potenciais (mV/ECS) em vários pontos da planta experimental, com polarização em P1, P2 e P3 (corrente total 5 A)

Pot. (mV)	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ei = 0	15,8	20	22,5	23,6	23,5	23,6	23,8	24,1	24
Ei	-164	-145	-95	-125	-151	-130	-97	-130	-180

Legenda: Ei=0 → circuito aberto Ei → circuito fechado

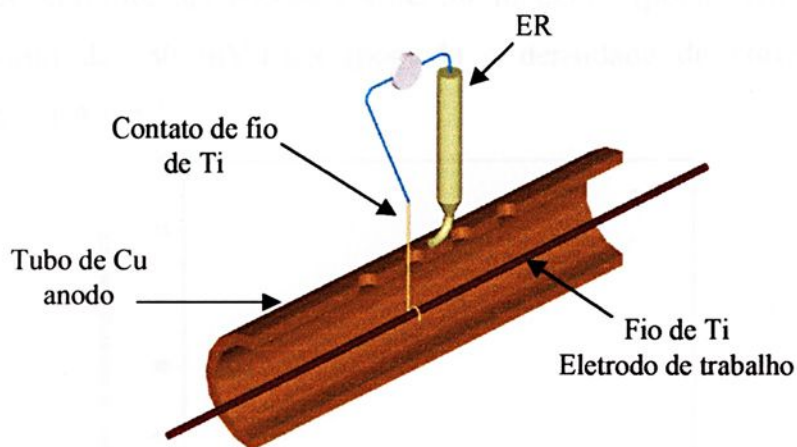


Figura 4.34 – Representação esquemática do sistema de medição do potencial do fio de Ti sob polarização.

Dos valores dos potenciais medidos ao longo do fio (figura 4.33), Observa-se uma polarização mais catódica nas regiões mais próximas dos pontos de contato elétrico P1, P2 e P3 e menos catódica nos pontos afastados dos contatos. Isto leva a uma variação na espessura do revestimento ao longo do fio (figura 4.35).

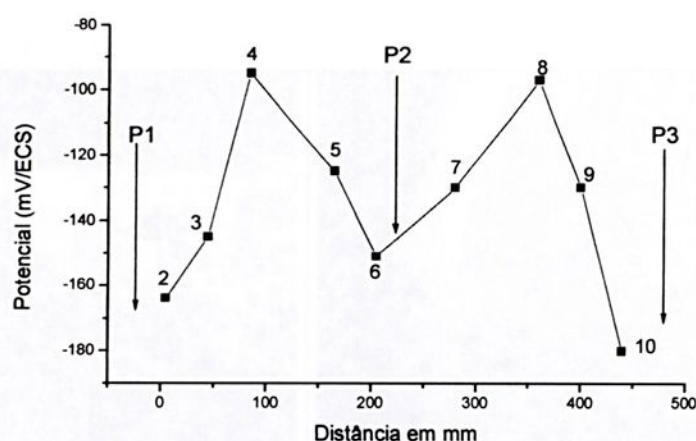


Figura 4.35- Evolução do potencial na planta experimental

Foram realizadas também em célula eletroquímica de laboratório, medidas de densidades de corrente em função do potencial aplicado (figura 4.36), visando estimar a densidade de corrente catódica nos vários pontos investigados do fio na planta experimental. A um potencial em torno de -180 mV/ECS, correspondia a uma densidade de corrente aproximadamente 50 mA.cm^{-2} (ponto 10) e a um potencial em torno de -80 mV/ECS (ponto 1) a densidade de corrente é de aproximadamente 5 mA.cm^{-2} .

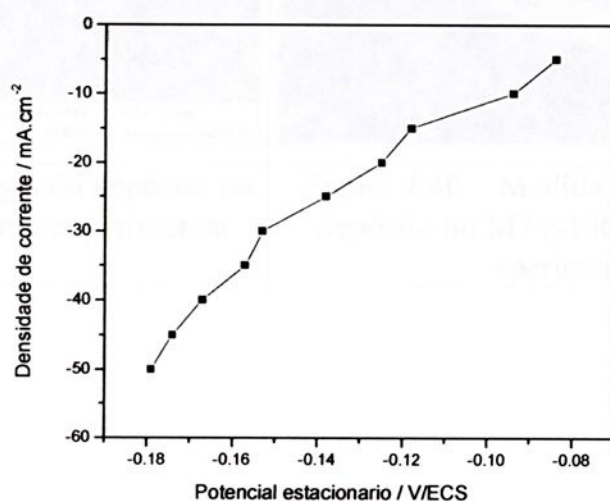


Figura 4.36 – Curva da variação da densidade de corrente em função do potencial estacionário

Nas figuras 4.37 a 4.42, são apresentadas micrografias da morfologia superficial e da seção transversal, representativo do revestimento de cobre nos pontos alta, média e baixa densidades de corrente catódicas, obtido em alguns pontos escolhidos do fio de Ti na planta experimental.

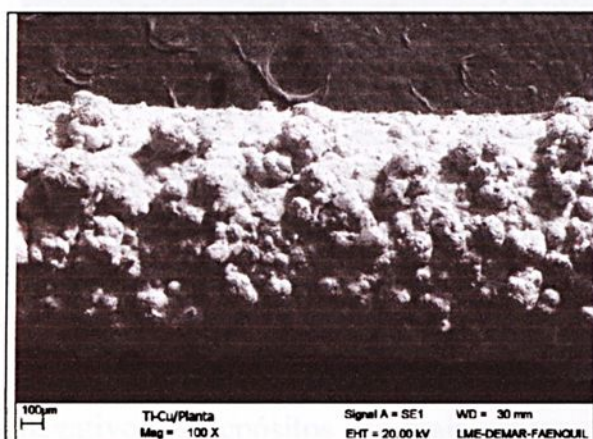


Figura 4.37 – Morfologia do depósito no M6 (-151mV) na planta experimental

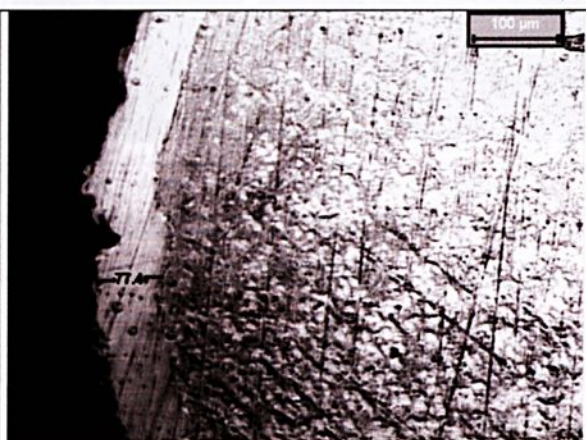


Figura 4.38 – Medida de espessura do depósito no M6 (-151mV) na planta experimental

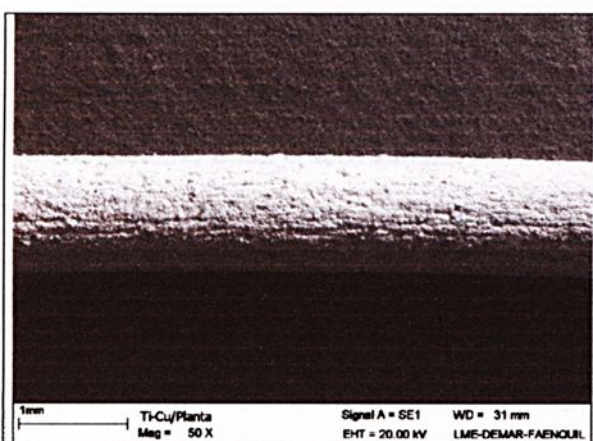


Figura 4.39 – Morfologia do depósito no M7 (-130mV) da planta experimental

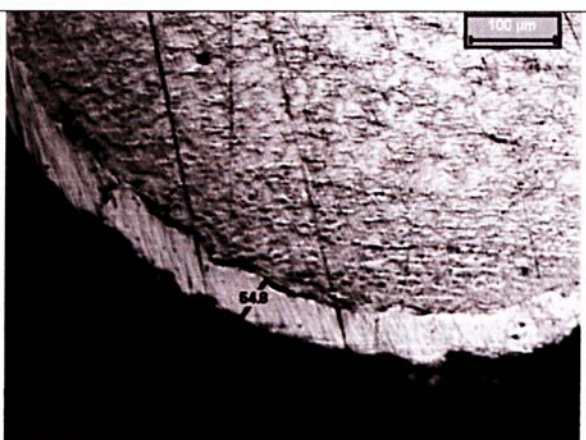


Figura 4.40 – Medida de espessura do depósito no M7 (-130mV) na planta experimental

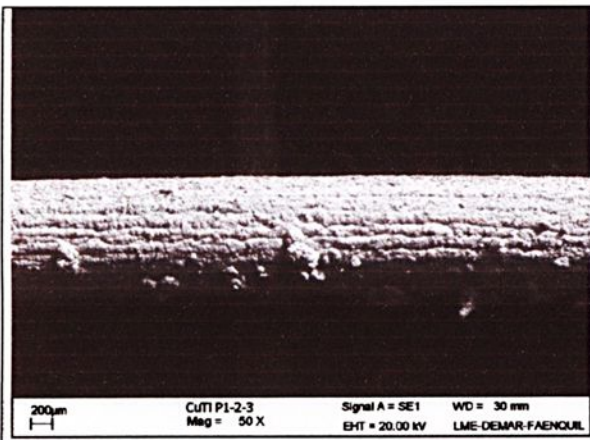


Figura 4.41 – Morfologia do depósito no M4 (-95mV) da planta experimental



Figura 4.42 – Medida de espessura do depósito no M4 (-95mV) na planta experimental

Nos pontos próximos dos contatos P1, P2 e P3, o potencial catódico é mais negativo, os depósitos são mais espessos e dendríticos (exemplo M6, M2, M10), e nos pontos distantes de P1, P2 e P3, onde a polarização é menos catódica, depósitos menos espessos foram obtidos (exemplo M4 ou M8). Para os pontos com potenciais intermediários (M5, M7 e M9), em torno de -130 mV , o que corresponde a uma densidade de corrente em torno de 25 mA.cm^{-2} , que é a faixa ótima de trabalho encontrada nos testes em célula eletroquímica de laboratório. Os depósitos foram homogêneos, lisos e sem falhas.

Esta não tão boa distribuição das linhas de corrente ao longo da planta pode ser minimizada no processo dinâmico de deposição. Visto que de fato, cada ponto do fio passará pelas mesmas regiões da planta, o que deve resultar em um revestimento do fio de espessura homogênea em todo o comprimento.

5 - CONCLUSÕES

Diante de todo o trabalho realizado, dos resultados obtidos da discussão e questionamentos feitos, pode-se concluir que:

- Fica evidenciada a grande influência da densidade de corrente nos resultados, tanto nas respostas médias da força de aderência, quanto na variabilidade das respostas na razão S/R.
- O sulfato de cobre e a agitação apresentaram também uma certa influência no processo, mostrando que quando estes dois fatores estavam ajustados no nível baixo, os resultados obtidos eram melhores.
- Na preparação da superfície do titânio, foi verificado que a tentativa de retirar a camada óxido superficial (nível 2), resultou depósitos ruins, devido ao crescimento rápido e não homogêneo da nova camada óxido.
- Os outros fatores (carga e ácido sulfúrico) e as interações (densidade de corrente com sulfato de cobre e com ácido sulfúrico; do sulfato de cobre com o ácido sulfúrico) não apresentaram influência significativa no processo, e para efeito de melhor ajuste e de redução dos custos, foram ajustados no nível baixo.
- As cargas aplicadas não apresentaram variação significativa no resultado da força de aderência, mostrando que as primeiras camadas de átomos depositados na superfície do substrato são determinantes na força de aderência. A carga, neste processo, determinou apenas a espessura do depósito.
- Da análise da variância e dos gráficos dos efeitos, foi possível determinar a condição de melhor ajuste do processo: nível alto para a densidade de corrente e nível baixo para os outros fatores (densidade de corrente 20 mA.cm^{-2} ; sem decapagem química; sulfato de 150 g/l ; ácido sulfúrico 60 g/l ; carga elétrica 272



C.cm⁻² e sem agitação do banho. O experimento de confirmação, feito nesta condição, apresentou o maior valor da força de aderência.

- Com o aumento da densidade corrente, até 30mA.cm⁻², não houve perda nas propriedades do revestimento, permitindo definir um limite ótimo para densidade de corrente no processo.
- Houve uma melhora significativa na condutividade elétrica do fio de titânio com o revestimento de cobre, observado nos testes de resistividade.
- Ficou evidenciado que a homogeneidade da densidade de corrente na planta experimental é deficiente, mostrando a necessidade de uma melhor polarização, distribuída ao longo de toda a planta.
- A metodologia de Taguchi aplicada na área de pesquisa em eletrodeposição mostrou ser uma ferramenta estatística valiosa na organização nos tratamentos dos resultados, além de reduzir os números de experimentos, possibilitando assim, uma redução nos custos e no tempo de execução do trabalho.

6 - PROPOSTA DE TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a influência de um pré-tratamento de camada de filme fino de revestimento de cobre em eletrólito cianídrico.
- Estudar a influência de um pré-tratamento de anodização do Ti, para crescimento controlado da camada de óxido.
- Estudar o comportamento de outros materiais refratários, na eletrodeposição de cobre.
- Estudar as influências de um tratamento térmico de difusão da camada de cobre ao titânio buscando maior força de aderência.
- Desenvolvimento aplicação de uma fonte de corrente pulsada programada, com ajuste de faixas de potenciais elétrico



7 - REFERÊNCIAS

- [1] BRESCIANI, FILHO, E. Emprego do Cobre e do Estanho e suas Ligas. São Paulo: ABM,1975. p. 2-7.
- [2] EYSSA, Y.M. et al. Quench, thermal, and magnetic analysis computer core for superconducting solenoids. National High Magnetic Field Laboratory-FSU. Tallhassee, IEEE Transactions on Applied Superconductivity. v.2,1997.
- [3] BRESCIANI, FILHO, E. Conformação plástica dos metais, Ed. da Unicamp.- 1991.
- [4] DINI, J. W., Electrodeposition the Materials Science of Coatings and Substrates, Noyes: 1993.
- [5] ROSS, P. J., Aplicações das Técnicas de Taguchi na Engenharia da Qualidade, Mac. Graw Hill-1988.
- [6] ROTH, EMIL, Galvanotécnica Prática. Polígono-1073. p 239-266.
- [7] ASM HANDBOOK. Superface Engineering. Materials Park, Ohio: ASM International, 1994. V.5, p.167-175.
- [8] A. ROBIN, K. ALVES de SOUZA, ROSA, J. L., SILVA, M. B. Eletrodeposition of copper as a route for tantalum drawing. Surface Engineering, V.18, n.2, p.120-126, 2002.
- [9] GETROUW, MONIQUE AUDREY. Influência de alguns parâmetros na rugosidade e estrutura de folhas finas de cobre obtidas eletroliticamente sobre titânio. Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ, 2001. 128p. Tese de Doutorado.
- [10] RIBEIRO, R. B.; CODARO, E.N.; NAKAZATO, R.Z; HEIN, L.R. de O. Evaluation of pitting morphology of Ti-6Al-4V after corrosion testing. In:

Congresso da Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise, 18.CSBMM. 2001. Águas de Lindóia, 28-31, Outubro, 2001. p.135-136.

[11] HANDBOOK ON MATERIALS FOR SUPERCONDUCTING MACHINERY. MCIC-HB-04. Colorado. Novembro, 1974.

[12] KOBE TITANIUM BROCHURE. Japan: Kobe Steel, Titanium Metals Division.

[13] DONACHIE, M.J. Titanium: a technical guide. ASM, 1988.

[14] ROSENBAUM, J.B. titanium technology trends. Journal. of metals, v.34, p.76-80, 1982.

[15] SHIGUE, C.Y. Introdução à supercondutividade. Boletim Técnico. Campinas: Unicamp, 1985.

[16] CHU, C. W. et al. Discovery and physics of superconductivity. Massachusetts: 1964.

[17] SCHRIEFFER, J. R. Theory of superconductivity. Massachusetts: , 1984.

[18] CHAGAS, H. C. Introdução à engenharia eletroquímica e processos Eletrometalúrgicos. São Paulo: ABM, 1984.

[19] ETTTEL, V. A. et al. Electrowinning copper at high current densities. Metallurgical Transactions, v.6B, p 31-36, 1975.

[20] BRETT, C. M, BRETT, O. A. Electrochemistry: principles, methods and applications. Oxford University Press, 1993. p.340-345.

[21] SOUTHAMPTON Electrochemistry Group. Instrumental methods in electrochemistry. Ellis Howood, 1985. p.283-315.

- [22] PRENTICE, G. Electrochemical engineering principles. The Jhon Hopkins University, 1994. p.93-175.
- [23] GOPALAKRISHNA, M. R. et al. The electrodeposition of copper on film-covered metal surfaces. Hydrometallurgy, V. H, p.185-207, 1979.
- [24] BOCKRIS, J. O. M., ENYO, M. Elechanism of lectrodeposition and dissolution processes of copper in aqueous solution. Trans. Faraday Society, v.58, p.1187-1202, 1962.
- [25] BUDEWSKI, E. Mechanism of electrocrystallization. Journal of Crystal Growth, p.93-102, 1972.
- [26] WINAND, R., COOK High throw copper sulphate bath with chlorides". surface technology, v.11, p.567-598, 1992.
- [27] CHING, S. K. et al. High strength, low profile copper for high performance PCBs. Circuit World21, 56-59, 1995.
- [28] SUN, H., DELPLANCKE, J. L., WINAND, R., O'KEEFE, T. J. Nucleation and growth of copper electrodeposits on titanium substrates. In PROCEEDINGS OF COPPER 91, INTERNATIONAL SYMPOSIUM, 3, Ottawa: TMS, p.405-417, 1991.
- [29] BRUNS, R. D., NETO, B. B., SCARMINIO, S. S. Planejamento e otimização de experimentos-1994.
- [30] PHADKE, M.S. Quality engineering using robust design. Prentice Hall, 1993.
- [31] PEREIRA, Z. L., MATOS, A. V. Metodologia de taguchi na concepção de parâmetros. In: CONGRESSO IBEROAMERICANO DE ENGENHARIA MECÂNICA, 3., CIDIM-97, La Havana, 1997.



- [32] SILVA, M.B. Estudo das condições de preparação, caracterização e reatividade de catalisadores de prata suportado em alumina. Campinas: UNICAP, 1996. Tese de Doutorado.
- [33] WU, Y. E MOORE, W.H. Quality engineering and desing optimization. Ford Motor Company, and American Supplier I, 1985.
- [34] VIEIRA, L.L. G. S. Eletrodeposição de zircônio em meio fluoretos fundidos. Lorena: FAENQUIL, 1997. Dissertação de mestrado.
- [35] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM B 734: Standards specification for electrodeposited copper for engineering uses. Philadelphia, 1990. P.498-500.



8 - APÊNDICE A

Definições dos termos utilizados neste trabalho na aplicação do método de Taguchi.

Aleatorização: A seqüência de experimentos e/ou atribuições de amostras a diferentes combinações de tratamento de maneira puramente casual é denominada "Aleatorização". Tal atribuição aumenta a probabilidade de o efeito de variáveis incontroláveis seja eliminado.

Também aprimora a validade das estimativas da variância dos erros experimentais e torna possível a aplicação de testes estatísticos de significância, além de construção de intervalos de confiança. Sempre que possível, a aleatorização deve fazer parte do experimento.

Análise da variância (ANOVA) : Procedimento para isolar uma fonte de variação da outra; método para decompor a variação total existente nas fontes justificáveis; método para tomar decisões estatisticamente baseadas de acordo com as causas de variação num experimento.

Efeito Principal: Efeito do fator atuando, por si só, de um nível para outro, e que altera resultados em experimentos fatoriais.

Experimento: Um conjunto planejado de operações com o objetivo de descobrir novos fatos ou confirmar ou negar resultados de investigações anteriores.

Erro Experimental: Erro residual; variação observada quando peças são ensaiadas sob condições "idênticas", sendo que parte das mesmas é a repetitividade instrumental (da medição).



Fator: (Variável independente) Um "fator" é uma das variáveis controladas ou não, que exerce influência sobre a resposta que esta sendo estudada no experimento. Um fator pode ser quantitativo, isto é, a temperatura em graus, densidade de corrente em mA/cm^2 , o tempo em segundos, etc. Um fator pode ser, também, qualitativo, diferentes máquinas, diferentes operadores, c/agitação e s/agitação, etc.

Fator de Ruído: Fator que perturba a função do produto ou processo; fator que não pode ser controlado ou não deve ser controlado pelo operador.

Gráfico Linear: Ferramenta utilizada na atribuição de fatores e interações à matriz ortogonal de Taguchi, com finalidade de experimentação (ver tabelas triangulares).

Interação (A x B): Efeito sinérgico de dois ou mais fatores num experimento fatorial. O efeito de um fator depende do outro.

Matriz Ortogonal (Arranjo): Matriz fatorial fracionária que assegura comparação equivalente e regular dos níveis de qualquer fator ou interações de fatores; todas as colunas podem ser avaliadas de forma independente.

Nível: Os "Níveis" de um fator são valores examinados nos experimentos. Para fatores quantitativos, cada valor escolhido constitui um nível, isto é, se o experimento deve ser conduzido em duas temperaturas diferentes, então o fator "Temperatura" possui dois "níveis". No caso dos fatores qualitativos, "c/agitação ou s/agitação" representa dois níveis do eletrólito.

Razão Sinal-Ruído : Medida do valor da variação observada existente com relação à média observada dos dados.



Repetição: Observação de várias execuções de um mesmo ensaio num experimento com a matriz ortogonal.

Tabelas Triangulares: Ferramenta utilizada para localizar colunas com interações na matriz ortogonal de Taguchi em experimentação.

Variância (Amostra) V ou S^2 : Soma dos quadrados da diferença entre cada observação e a média dividida pelo tamanho da amostra menos um (para estimativa não-tendenciosa de variância); no caso de estimativa tendenciosa de variância, dividir pelo tamanho da amostra.



