

Copyright 2014, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2014, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Efeito da corrente pulsada na composição e estrutura da liga ZnCo eletrodepositada

Célia R. Tomachuk^a, Isolda Costa^b

Abstract

The pulsed current techniques applied to electrodeposition might be considered as a "recent developments" although the first application of this type of technique was made in 1893 in Germany. These techniques have been rarely used, however, in recent years a growing interest has been rising aiming at optimizing the electrodeposition of metals and alloys process and the quality of the coatings. In this study, the effect of frequency, tested in the range from 10 Hz to 1000 Hz, by maintaining the mean current density, the cathodic current density and the duty cycle, and varying the time "on" and time "off" on the ZnCo electrodeposited by pulsed current morphology has been investigated. Different morphologies were obtained. Compact electrodeposited layers without microporosities were obtained in the frequency range from 20 Hz to 166 Hz (faradaic region) with cobalt content in the range from 0.8 % to 1.1 % in the alloy. The results were compared with ZnCo electrodeposited layer obtained by direct current.

Keywords: pulsed current, electrodeposition, ZnCo, coating

Resumo

As técnicas de modulação de corrente aplicadas à eletrodeposição podem ser consideradas como uma "evolução recente", apesar da primeira aplicação ter sido realizada em 1893, na Alemanha. Essas técnicas têm sido raramente utilizadas. No entanto, nos últimos anos é possível constatar um crescente interesse visando otimização do processo de eletrodeposição de metais e ligas e da qualidade dos eletrodepósitos. Neste trabalho, foi investigado o efeito da frequência na faixa de 10 Hz a 1000 Hz, fixando a densidade de corrente média, a densidade de corrente catódica e o ciclo de trabalho, e variando o tempo "on" e o tempo "off", na estrutura e composição de eletrodepósitos de ZnCo obtidos por corrente pulsada. Foi possível observar diferentes morfologias. Eletrodepósitos compactos e sem microporosidades foram obtidos na faixa de frequência entre 20 Hz a 166 Hz (região faradáica) com teor de cobalto na liga entre 0,8 % a 1,1 %. Os resultados foram comparados com eletrodepósitos de ZnCo obtidos por corrente contínua.

Palavras-chave: corrente pulsada, eletrodeposição, ZnCo, revestimento

^a Doutora, Profa. Dra, Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo- EEL/USP, SP, Brasil

^b Doutora, Pesquisadora, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares –IPEN/CCTM, SP, Brasil

Introdução

Eletrodepósitos de ZnCo com teor de 0,8 % a 1 % são de interesse industrial. No entanto, encontra-se dificuldades em manter constantes a porcentagem de cobalto quando se usa a corrente contínua e por esse motivo há a necessidade de desenvolver novos processos, e a eletrodeposição por corrente pulsada é uma das alternativas.

Na eletrodeposição por corrente contínua (CC) somente a densidade de corrente ou potencial pode ser variada (1,2). Nos métodos de pulso, existem quatro variáveis importantes (2): densidade de corrente de pulso catódico (j_c), densidade de corrente de pulso anódico ou nulo (j_a), duração do pulso catódico (t_{on}) e duração do pulso anódico ou nulo (t_{off}) (Figura 1). A relação entre tempo “on” e tempo “off” é definida como ciclo de trabalho (Equação 1). A densidade de corrente média (j_m) define a velocidade de deposição do metal e é equivalente à densidade de corrente aplicada na eletrodeposição por corrente contínua conforme Equação 2 (3-5). Desta maneira, uma variedade de situações de transporte de massa podem ser criadas, do mesmo modo que um grande número de condições de cristalização e de fenômenos de adsorção podem ocorrer na superfície catódica durante os períodos anódicos e catódicos, interferindo, portanto, nas propriedades finais dos eletrodepósitos.

$$\delta = \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}} \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

onde: δ = ciclo de trabalho;

t_{on} = duração do pulso de corrente catódica e

t_{off} = duração do pulso de corrente anódica

$$j_m = i_c \times \delta \quad (\text{Equação 2})$$

onde: j_m = densidade de corrente média;

i_c = densidade de corrente catódica, e

δ = ciclo de trabalho

Tem-se observado que a eletrodeposição por corrente pulsada (CP) têm efeitos benéficos sobre as propriedades dos eletrodepósitos (2, 6, 7). Normalmente, a CP fornece eletrodepósitos de granulação mais fina comparativamente àqueles obtidos por corrente contínua (1,6). Isso se deve a uma maior velocidade de nucleação, levando à formação de grãos menores. A eficiência de corrente pode tanto aumentar como diminuir com o pulso dependendo da natureza das reações eletroquímicas. Outros efeitos benéficos incluem a redução da porosidade, baixo nível de inclusões, melhoria nas propriedades mecânicas e físicas (6, 7).

Deve-se destacar o fato de que a técnica de eletrodeposição por corrente pulsada possibilita a modificação da estrutura e morfologia das camadas dos eletrodepósitos, afetando, de alguma maneira, parâmetros como velocidade de nucleação, reações de adsorção-dessorção, recristalização e transporte de massa (8,9).

No presente trabalho, a curva transiente (eletrodo potencial x tempo) de um único pulso de corrente é utilizada de modo a relacionar os valores dos parâmetros elétricos do processo de corrente pulsada com a morfologia e a composição de eletrodepósitos de ZnCo, considerando fixo a densidade de corrente catódica (250 mA/cm^2) e frequências na faixa de (10 a 1000) Hz.

Metodologia

Eletrodepósitos de ZnCo foram obtidos à $(25 \pm 2) ^\circ\text{C}$ com o seguinte eletrólito: 70 g/L ZnCl_2 , 15 g/L $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (correspondente a 10 % em massa de íons cobalto no banho), 220 g/L KCl, 26 g/L H_3BO_3 . O pH foi ajustado para 4 (10). Toda solução foi preparada com reagentes puros pro-análise e com água destilada. Durante a eletrodeposição o eletrólito foi agitado a ar. O tempo de deposição foi de 30 min.

Para os ensaios de eletrodeposição por CP e CC foi utilizado uma célula eletroquímica com capacidade de 1 dm^3 . O eletrodo de referência utilizado foi um eletrodo de cobalto puro, especialmente fabricado para esse fim. O seu potencial foi previamente determinado com um eletrodo de referência de Ag/AgCl antes de cada experimento. Foi utilizado como contraeletrodo uma lâmina de zinco puro recoberto com uma camada de cobalto, evitando desta forma o esgotamento do cobalto no banho. Como eletrodo de trabalho, foram utilizados discos de aço com baixo teor de carbono polidos mecanicamente até lixa grana 1200 e secados com ar comprimido. Foram colocados em um porta-amostra de acrílico, tipo cachimbo, com área exposta de $3,46 \text{ cm}^2$. Antes de cada eletrodeposição as amostras foram pesadas em balança analítica, desengraxadas por meio de eletrólise anódica e catódica por 2 min em solução de NaOH 60 g/L a 4 V contra ânodo de grafite, neutralizadas em solução de HCl 2 % e posteriormente enxaguadas com água destilada. Ao final de cada eletrodeposição, as amostras foram lavadas com água destilada, secadas ao ar e novamente pesadas.

Na eletrodeposição por CC foi utilizado potenciostato AMEL 549 e para CP o mesmo potenciostato foi conectado a um gerador de função programável AMEL 2055. Assim, foi possível aplicar pulsos de corrente ajustáveis em tempo e amplitude. As condições experimentais foram ajustadas antes do início de cada eletrodeposição e a forma final da onda era verificada com o auxílio de um osciloscópio digital. Durante a eletrodeposição, foram registrados os transientes corrente-tempo em um registrador XY acoplado ao mesmo osciloscópio.

Na eletrodeposição por CC foi utilizada densidade de corrente de 40 mA/cm^2 (referência).

Os parâmetros de eletrodeposição por CP (Figura 1) foram:

- densidade de corrente catódica (j_c) = 250 mA/cm^2 ;
- ciclo de trabalho ($\delta = t_{\text{on}}/t_{\text{off}} \times 100$) = 16 % (11);
- densidade de corrente média ($j_m = j_c \times \delta$) = 40 mA/cm^2 ;
- razão entre $t_{\text{on}}/t_{\text{off}} = 5$ (10);
- frequência ($f = 1/(t_{\text{on}} + t_{\text{off}})$) = (10 a 1000) Hz

A composição dos revestimentos foi determinada dissolvendo o depósito em uma quantidade mínima de solução aquosa de HCl 1:3. O teor dos íons Zn e Co foram analisados por espectroscopia de emissão à plasma de acoplamento indutivo (ICP, modelo 5005 da Perkin-Elmer).

A análise morfológica foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV- modelo XL 20 da Philips).

As estruturas cristalinas presentes nas amostras foram identificadas por meio de difração de raios X utilizando um gerador de raios X modelo PW 1730 da Philips com difratometro θ - 2θ ($\lambda = 15,4$ nm, 40 KV, varredura angular de $1^\circ/\text{min}$).

As medidas de espessura das amostras foram realizadas por espectrometria de fluorescência de raios X, conforme estabelecido pela norma ASTM B568-98(2009) (12) utilizando o equipamento Fischercope X-ray XDL-B da marca Helmut-Fischer.

Resultados e discussão

Eletrodepósitos de ZnCo obtidos por CC apresentaram teor de 3,4 % de cobalto na liga e espessura de camada de $53,8 \mu\text{m}$.

A seguir serão apresentados os resultados obtidos por CP variando a frequência de 10 Hz a 1000 Hz mas mantendo fixo o ciclo de trabalho, a densidade de corrente catódica, densidade de corrente média e a razão entre $t_{\text{on}}/t_{\text{off}}$.

A Tabela 1 mostra que o teor de cobalto no eletrodepósito aumenta de 0,8 % a 1,54 % com o aumento da frequência de 25 Hz a 1000 Hz. Para valores de frequência mais baixos, ou seja, 10 Hz a 20 Hz, o teor de cobalto no eletrodepósito é superior a 1,8 %. A espessura dos eletrodepósitos variou de (40 a 57) μm . Nos eletrodepósitos obtidos com frequência de 25 Hz a 100 Hz é possível aplicar uma camada de passivação, a qual confere um aumento da resistência à corrosão (10).

Todos os eletrodepósitos apresentaram-se foscos e com coloração cinza.

De acordo com Vincent (13) quando um pulso galvanostático é aplicado ao sistema, a corrente (i) decompõe-se em duas partes: uma capacitiva (i_c) que corresponde ao carregamento da dupla camada e outra faradáica (i_f) que corresponde ao transporte de carga durante a eletrocristalização, de forma que: $i = i_c + i_f$.

No início do pulso, a componente faradáica é pequena e a corrente imposta contribui essencialmente ao carregamento da dupla camada. Entretanto, o carregamento da dupla camada requer um certo tempo, tempo esse necessário para que o potencial catódico alcance o valor correspondente à corrente de pulso, isto é, até a corrente faradáica tornar-se igual a corrente total fornecida. A Figura 2 mostra os fenômenos associados a um pulso de deposição. O tempo τ_c define o início da região faradáica correspondendo o fim do carregamento da dupla camada e o τ_d marca o início do processo de difusão.

O tempo de carregamento da dupla camada elétrica depende da densidade de corrente e de outros parâmetros físico-químicos do sistema em estudo. Se a duração do pulso é próxima ao tempo de carregamento da dupla camada, o pulso de corrente é altamente distorcido. Efeitos similares são observados no fim do pulso. A dupla camada deve ser descarregada,

necessitando de um tempo para que isto ocorra, antes que o potencial decresça para um valor correspondente à corrente zero. Se este tempo de descarga é maior do que o período entre os dois pulsos, a dupla camada não é completamente descarregada e a corrente faradáica nunca decresce a zero.

Segundo Perger, no período “on” ocorre a deposição de metal sobre o catodo e a camada de difusão fica empobrecida em íons metálicos, e uma camada de íons não metálicos permanece nessa região. Durante o período de corrente “off” as impurezas que foram adsorvidas sobre a superfície sofrem um processo de desorção voltando à solução (14). Devido a isso obtém-se um eletrodepósito com baixo teor de impurezas e baixa concentração de hidrogênio reduzindo dessa forma a tendência do revestimento sofrer fragilização por hidrogênio.

Vale ressaltar que durante a eletrodeposição por CP observou-se uma pequena evolução de gás no catodo e essa cessa na faixa de frequência de 20 Hz até 100 Hz, o que corresponde a região faradáica (Figura 2). Com frequências mais altas ou mais baixas trabalha-se na região de carregamento e descarregamento da dupla camada, respectivamente, de acordo com Vincent (13).

A Figura 3 mostra uma representação esquemática do comportamento da variação do potencial com o tempo durante a aplicação de um pulso de corrente, junto com a evolução típica da morfologia dos eletrodepósitos de ZnCo com a frequência do pulso.

Na Figura 3, observa-se que a qualidade do eletrodepósito melhora quando a frequência é menor que 100 Hz ($t_{on} > 1,6$ ms) indicando que a região faradáica foi atingida. Nesse caso os eletrodepósitos apresentam-se com grãos nodulares. Na faixa de frequência de (10 a 20) Hz ($t_{on} > 8$ ms) os eletrodepósitos apresentam-se grãos lamelares e é quando se inicia o processo por difusão. Eletrodepósitos obtidos com frequência superior a 166 Hz ($t_{on} < 1$ ms) apresentam-se porosos e com crescimento de grãos na forma colunar.

A morfologia do eletrodepósito obtido por CP, na frequência de 166 Hz ($t_{on} = 1$ ms), mostrou-se similar ao obtido por CC com densidade de corrente de 40 mA/cm² (Figura 3), corroborando com Puippe e Fuvelle que afirmam que quando a duração dos pulsos catódicos e anódicos são menores do que o tempo de carga e descarga da dupla camada o sistema comporta-se como em corrente contínua (2, 15).

As Figuras 4 e 5 mostram os difratogramas obtidos por CP. Os eletrodepósitos obtidos tanto na faixa de frequência de (25 a 1000) Hz (Figura 4) como na faixa de frequência de (10 a 20) Hz (Figura 5) são monocristalino e o pico mais intenso corresponde ao plano cristalino (103) do zinco. A Figura 6 mostra o difratograma obtido por CC. Observa-se que o pico mais intenso corresponde ao plano cristalino do zinco (100). Portanto, podemos dizer que a estrutura cristalina dos eletrodepósitos de ZnCo é a do zinco e que a corrente pulsada modifica a direção preferencial do crescimento cristalino no depósito e isso pode estar atribuído a duração do pulso anódico (t_{off}).

Conclusões

O estudo da curva transiente potencial x tempo, em corrente pulsada, foi bastante eficaz na avaliação da variação da morfologia das camadas com a frequência do pulso. Portanto, para obter eletrodépósitos reprodutíveis, homogêneos e com granulação mais fina é conveniente atingir a região faradáica. A forma de onda do sinal aplicado pode auxiliar a obter informações sobre o andamento do processo de eletrodeposição.

Eletrodépósitos de ZnCo isento de microporosidades podem ser obtidos por corrente pulsada na faixa de frequência de (20 a 166) Hz. O tamanho de grão aumenta com o aumento da frequência.

Na faixa de frequência estudada o teor de Co nos eletrodépósitos variou de 0,8 % a 2,0 %. Teores maiores que 1,54 % foram observados em frequências menores (10 Hz a 20 Hz).

Sabe-se que o revestimento com ZnCo pode ser passivado apenas quando o teor de cobalto está na faixa de 0,7 % a 1 % em massa. Portanto, para $j_p = 250 \text{ mA/cm}^2$ e $j_m = 40 \text{ mA/cm}^2$, a faixa de frequência ideal para obter eletrodépósitos de ZnCo que possa ser passivado é 25 Hz a 100 Hz.

Referências bibliográficas

- (1) DEVARAJ, I G., GURUVIAH, S., SESHARDI, S.K. Pulse plating. **Materials Chemistry and Physics**, v. 25, p. 439-461, 1990.
- (2) PUIPPE, J.C.; LEAMAN, F. **Theory and practice of pulse plating**, Orlando: AESF Publication, 1986. 247 p.
- (3) PEARSON, T., DENNIS, J.K. Facts and fiction about pulse plating. **Transaction of the Institute of Metal Finishing**, v. 69, n. 3, p. 75-79, 1991.
- (4) CHEH, H.Y. Electrodeposition of gold by pulsed current. **Journal Electrochemical Society**, v. 118, n. 4, p. 551-557, 1971.
- (5) CHEH, H.Y. The limiting rate of deposition by P-R plating. **Journal Electrochemical Society**, v. 118, n. 7, p. 1132-1134, 1971.
- (6) CHIN, D.T., BALAMURUGAN, D. An experimental study of metal distribution in pulse plating. **Electrochimica Acta**, v. 17, n. 11, p. 1927-1934, 1992.
- (7) CHENÈ, O., LANDOLT, D. The influence of mass transport on the deposit morphology and the current efficiency in pulse plating of copper. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 19, p. 188-194, 1989.
- (8) BERCOT, P., et al. Nickel deposits obtained by pulse plating. In: INTERFINISH' 92 INTERNATIONAL CONGRESS FOR SURFACE FINISHING, 1992, São Paulo. **Anais**. São Paulo: ABTS, 1992. v. 1, p. 301-312.
- (9) BERCOT, P., JACQUET, A., PAGETTI, J. Gold-iron deposits obtained by pulse plating. In: INTERFINISH' 92 INTERNATIONAL CONGRESS FOR SURFACE FINISHING, 1992, São Paulo. **Anais**. São Paulo: ABTS, 1992. v. 1, p. 205-214.

- (10) TOMACHUK, C. R. **Codepósito de ZnCo – Estudo do processo de sua eletrodeposição por corrente pulsada**. 1998. 125 p. Tese (Doutorado em Engenharia), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, 1998.
- (11) PAATSCH, W., Galvanotechnik mit Strompulsen, **Metalloberfläche**, v. 41, p. 39-43, 1987.
- (12) AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, **B568-98(2009)**, Standard test method for measurement of coating thickness by X-ray spectrometry, 8 p, 2009
- (13) VINCENT, B., et. al. Gold deposition obtained by pulse plating. **Plating and Surface Finishing**, v. 77, p. 71-75, 1990.
- (14) PERGER, G., ROBINSON, P.M. Pulse plating-retrospects and prospects. **Metal Finishing**, v. 77, p. 17-19, 1979.
- (15) FUVELLE, C. Dépôts électrolytiques courant pulse. **Cetim-12-291, Rapport Final**, Senlis, France, 1980.

Tabela 1 – Parâmetros utilizados para obtenção de eletrodepósitos de ZnCo por corrente pulsada; teor de cobalto na liga e espessura da camada

frequência	t_{on}	t_{off}	teor de Co (%)	espessura da camada (μm)
10	16 ms	84 ms	$1,8 \pm 0,2$	$57,3 \pm 0,1$
20	8 ms	42 ms	$2,1 \pm 0,1$	$56,4 \pm 0,1$
25	6,4 ms	33,6 ms	$0,7 \pm 0,2$	$56,1 \pm 0,2$
50	3,2 ms	16,8 ms	$0,8 \pm 0,2$	$55,1 \pm 0,2$
100	1,6 ms	8,4 ms	$1,0 \pm 0,1$	$54,2 \pm 0,2$
166	1 ms	5 ms	$1,1 \pm 0,1$	$40,6 \pm 0,4$
200	800 μs	4,2 ms	$1,1 \pm 0,1$	$43,2 \pm 0,2$
500	320 μs	1,68 μs	$1,2 \pm 0,2$	$57,5 \pm 0,1$
1.000	160 μs	840 μs	$1,7 \pm 0,2$	$57,7 \pm 0,3$

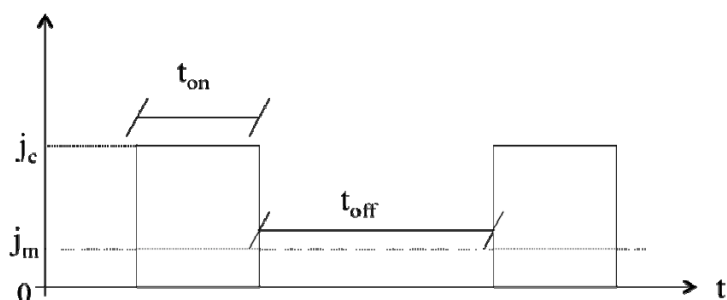


Figura 1- Representação esquemática de um pulso de onda quadrada (13)

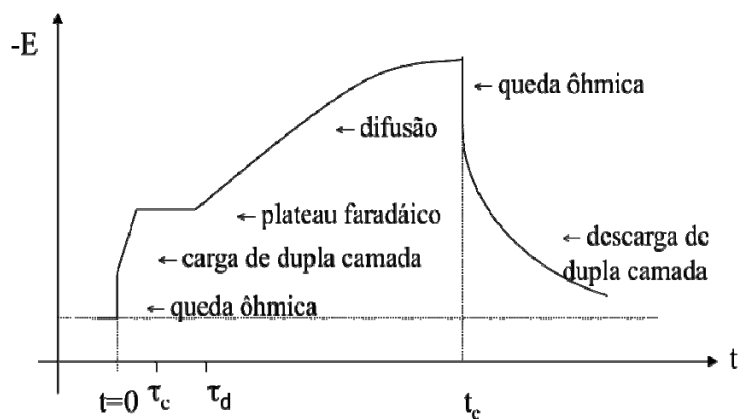


Figura 2 - Curva transiente potencial-tempo de um pulso simples (13)

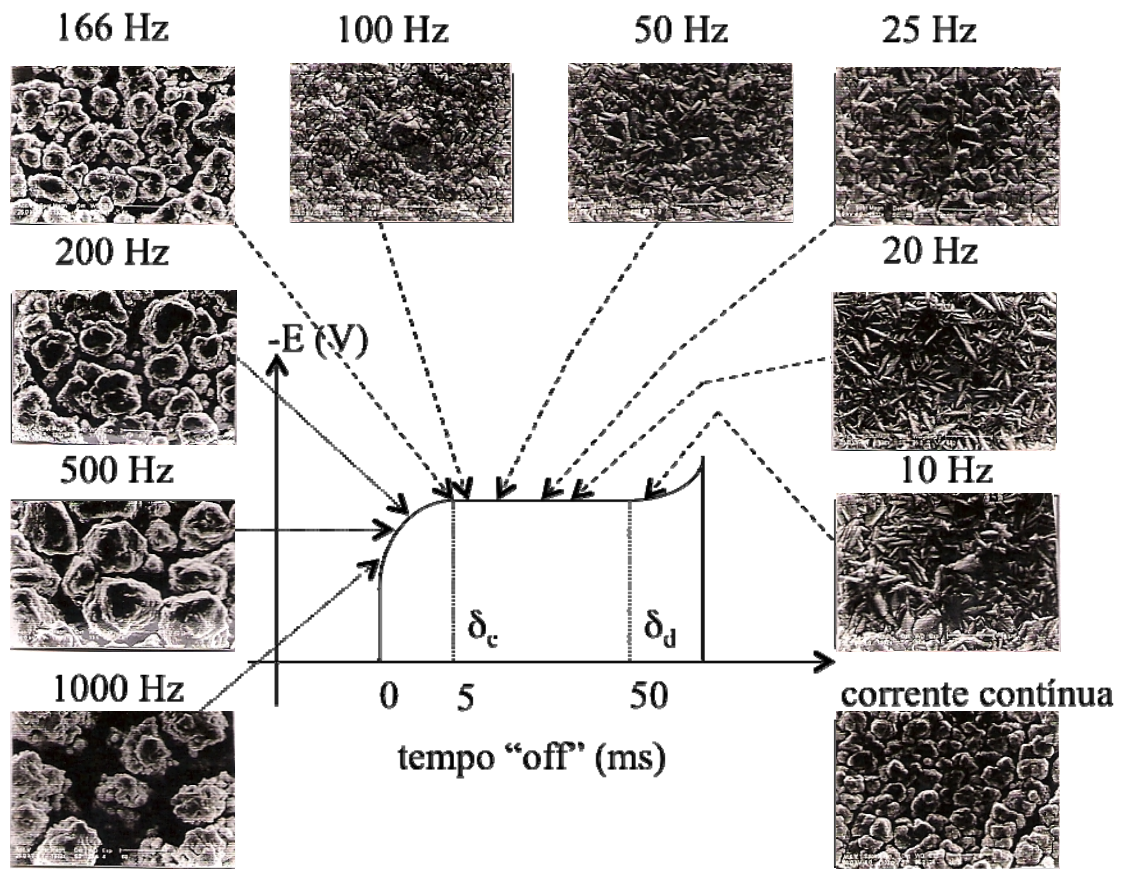


Figura 3 - Micrografias dos eletrodepósitos de ZnCo obtidas por corrente pulsada. Condições: $j_c = 250 \text{ mA/cm}^2$, $j_m = 40 \text{ mA/cm}^2$, $T = (25 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{Co}_b = 1\%$ sem aditivo (aumento 500x)

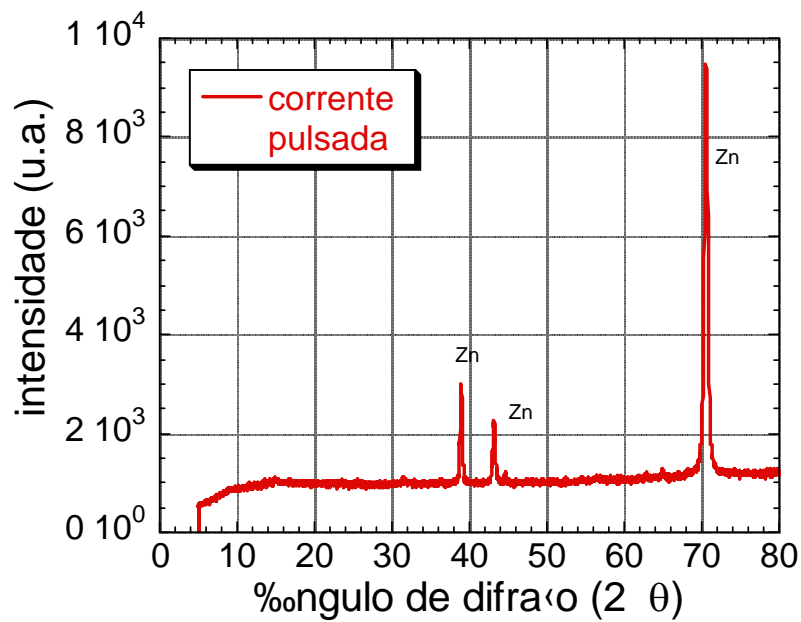


Figura 4 - Difratoograma dos eletrodepósitos de ZnCo obtidos por corrente pulsada, na faixa de (25 a 1000) Hz, $Co_b = 1\%$ sem aditivo, $T = (25 \pm 2)^\circ C$, $j_c = 250 \text{ mA/cm}^2$, $j_m = 40 \text{ mA/cm}^2$

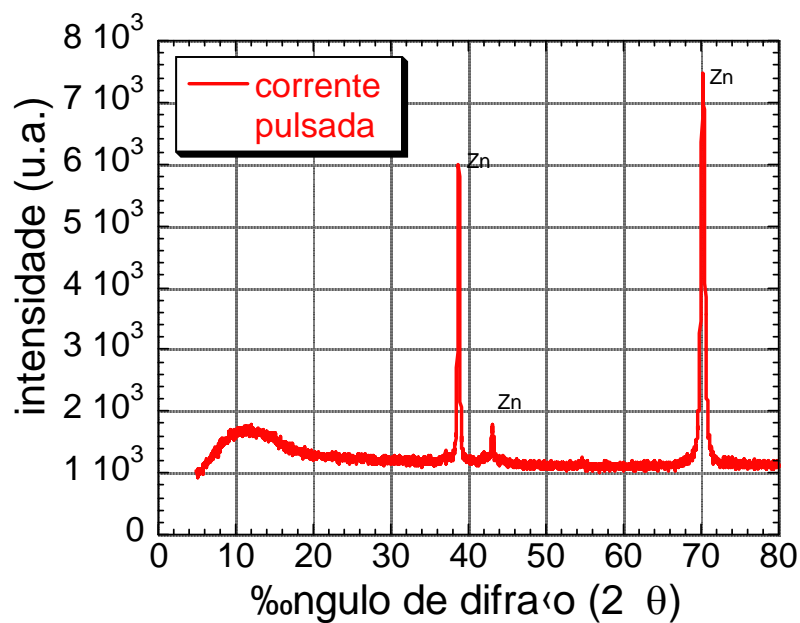


Figura 5 - Difratoograma dos eletrodepósitos de ZnCo obtidos por corrente pulsada, na faixa de (10 a 20) Hz, $Co_b = 1\%$ sem aditivo, $T = (25 \pm 2)^\circ C$, $j_c = 250 \text{ mA/cm}^2$, $j_m = 40 \text{ mA/cm}^2$

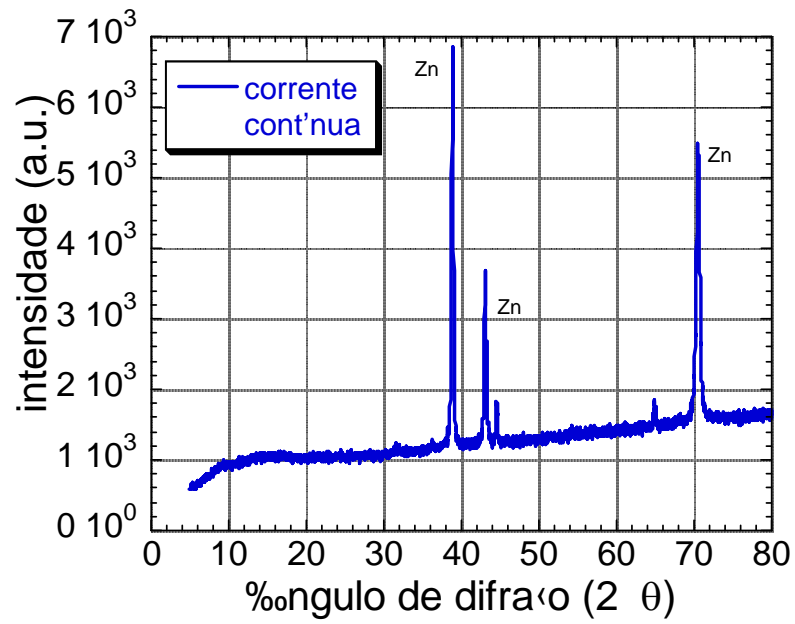


Figura 6 - Difratoograma dos eletrodepósitos de ZnCo obtidos por corrente contínua, $\text{Co}_b = 1\%$ sem aditivo, $T = (25 \pm 2)^\circ\text{C}$, $j_m = 40 \text{ mA/cm}^2$