

## **ESTUDO DO EFEITO DA DENSIDADE DE CORRENTE NA COMPOSIÇÃO DA LIGA Ni-Co OBTIDA POR ELETRODEPOSIÇÃO**

Anamélia de Medeiros Dantas (1); José Leonardo Costa Raulino (1); José Anderson de Machado Oliveira (1); Alison Silva Oliveira (1); Renato Alexandre Costa de Santana (1)

(1)Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Educação e Saúde (CES), Sítio Olho D'água da Bica, S/N, Cuité-PB. E-mail: [anameliadantas@yahoo.com.br](mailto:anameliadantas@yahoo.com.br)

As ligas do grupo do ferro tem gerado considerável interesse devido suas propriedades físico-químicas. A eletrodeposição da liga Ni-Co tem sido estudada com diferentes condições de densidade de corrente ( $20 \text{ mA/cm}^2$ ,  $60 \text{ mA/cm}^2$  e  $120 \text{ mA/cm}^2$ ) em um banho eletrolítico de  $\text{pH}=3,0$  constante. As amostras foram caracterizadas utilizando espectroscopia de fluorescência de Raios – X (EDX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Todas as condições experimentais do banho influenciaram os valores da eficiência de corrente, da composição química, espessura, e na morfologia da liga. Para baixas densidade de corrente ( $20 \text{ mA/cm}^2$ ), o cobalto apresentou seus maiores percentuais (%wt) de composição química na liga, no entanto, o níquel apresentou seu menor percentual (%wt) dentre os revestimentos obtidos. Por outro lado, para a densidade de corrente alta ( $120 \text{ mA/cm}^2$ ), o níquel depositou preferencialmente em relação a outro metal sobre o substrato de cobre. A eficiência catódica e a espessura dos revestimentos seguiram o mesmo comportamento do teor de níquel, ou seja, com a maior densidade de corrente se obteve os maiores. A morfologia também está relacionada com o teor de níquel na liga, pois com o maior teor de níquel a morfologia não apresentou trincas, isso por que a tensão interna da liga diminui. Assim, nota-se a influência da densidade de corrente em relação a composição química da liga binária, e os revestimentos obtidos apresentaram um alto brilho e boa aderência ao substrato de cobre.

Palavras-chave: ligas Ni-Co, EDX, Eletrodeposição

---

### **INTRODUÇÃO**

Os filmes protetores, além de constituírem uma importante forma de prevenção à corrosão metálica, principalmente a atmosférica pode melhorar consideravelmente as propriedades físico-químicas (SANTANA et al., 2007). A eletrodeposição representa um método alternativo para revestimentos de superfície metálica e tem a finalidade de inibir a corrosão, que ocorre na superfície do metal sob a influência do meio ambiente.

A eletrodeposição é um método em que depositamos uma camada protetora fina de liga metálica sobre a superfície de um substrato (SANTANA et al., 2003) . Entre os revestimentos mais

comuns estão os de cobre, níquel e cromo (HAMID, 2003). As ligas eletrodepositadas exibem propriedades superiores quando comparadas àquelas dos elementos constituintes.

As ligas do grupo do ferro têm gerado considerável interesse devido as suas propriedades magnéticas. A eletrodeposição da liga binária Ni-Co a partir de soluções aquosas de citrato será investigada (TEKMENA et al., 2010; ZHU et al., 2007). Sabe-se que a liga de Ni-Co possui propriedades eletrocatalíticas para produção de hidrogênio, propriedades magnéticas e possui baixa dilatação térmica. A liga de Ni-Co é muito importante e tem muitas aplicações na engenharia devido suas propriedades físico-químicas (ORINÁKOVÁ et. al., 2008). De acordo com ORINÁKOVÁ et. al.(2008), a deposição eletroquímica da liga de Ni-Co podem apresentar um comportamento anômalo, em que há uma deposição preferencial do metal menos nobre em relação ao mais nobre como foi observado também por CHEN, et al, (2012).

O presente trabalho tem como objetivo estudar a influência da densidade de corrente sobre a composição da liga metálica obtida por eletrodeposição e observa a eficiência catódica dos revestimentos.

## **PARTE EXPERIMENTAL**

### *Preparação do banho eletrolítico e do substrato*

O banho eletroquímico utilizado na eletrodeposição da liga de Ni-Co foi constituído dos seguintes reagentes: citrato de amônio 0,30 M, sulfato de cobalto ( $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 0,1 M, sulfato de níquel ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 0,20 M, ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_4$ ) 0,20 M, no mesmo foi utilizando reagentes com alto grau de pureza analítica e água bidestilada. O pH do banho foi ajustado adicionando-se hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) e/ou ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). O substrato utilizado foi uma placa quadrada de cobre (Figura 1) com área superficial de  $8 \text{ cm}^2$ , esta foi inicialmente polida com lixa d'água de granulação decrescente de 400, 600 e 1200 mesh e, em seguida, foi feito o tratamento químico, mergulhando o substrato em soluções de 10% de NaOH para remoção de gorduras residuais e de 1% de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para ativar a superfície do substrato.



Figura 1. Substrato de Cobre

### *Eletrodeposição*

A eletrodeposição foi realizada no modo galvanostato e utilizando um eletrodo rotatório sobre o substrato de cobre, operando como o catodo, que foi inserido no interior de um eletrodo cilíndrico de platina (anodo). Um potenciostato/galvanostato MQPG-01 da MICRO QUIMICA foi utilizado no controle da densidade de corrente catódica. Um eletrodo rotatório EG&G PARC 616 foi utilizado no controle de rotação catódica. As eletrodeposições foram realizadas usando a densidade de corrente em 40 mA/cm<sup>2</sup>, 80 mA/cm<sup>2</sup> e 120 mA/cm<sup>2</sup>, a temperatura do banho foi mantida em 25°C ± 2°C, agitação 50 rpm e pH 3,0.

### *Eficiência de catódica e EDX*

Em um processo de eletrodeposição, é esperado que toda corrente aplicada seja utilizada para a deposição do material de interesse. Como nesse processo ocorrem reações em paralelo com a deposição do metal como exemplo a redução do hidrogênio, dessa forma nunca se obterá 100% de eficiência.

A eficiência de corrente (EC) é definida como a porcentagem da corrente total que é utilizada na deposição do metal, levando em consideração a massa do depósito que é a diferença entre a massa do substrato antes da eletrodeposição e depois da eletrodeposição, a eficiência é calculada de acordo a Equação 1 e Equação 2.

$$EC = \frac{w}{\frac{w_{teórica}}{F}} = \frac{wF}{It} \sum \frac{c_i n_i}{M_i} \times 100 \quad (1)$$

$$EC = \frac{\text{massa do depósito}}{\text{massa teórica (da Lei de Faraday)}} \times 100 \quad (2)$$

Onde w é a massa medida do depósito (g), t é o tempo de deposição (s), I é a corrente aplicada (A), c<sub>i</sub> é fração peso do elemento na liga depositada, n<sub>i</sub> é o número de elétrons transferidos por átomo de cada metal, M<sub>i</sub> é a massa atômica dos elementos (g mol<sup>-1</sup>) e F é a constante Faraday (96485 C mol<sup>-1</sup>) (ZHANG, 2010; QIAO et al, 2013; SANTANA, 2013) .

A espectrometria de fluorescência de dispersão de raios-X (EDS) é uma técnica utilizada para determinar a composição química da amostra bem como estabelecer a proporção e a espessura, essa técnica utiliza a radiação K $\alpha$  para excitação dos elétrons dos átomos das amostras em uma

faixa de 20 – 60 kV . Para a análise de composição química foi utilizado um espectrômetro de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (SHIMADZU EDX-720).

#### *Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)*

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica utilizada para caracterização de microestrutura de amostras de diversos materiais, a aplicação dessa técnica em filmes finos nos permite analisar a microestrutura do material e saber qual a morfologia, ou seja, como os átomos estão aglomerados. Para a análise da morfologia foi utilizado um MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura, Tescan, modelo VEGA 3SBH).

## **RESULTADOS E DISCURSÕES**

#### *Eficiência catódica e EDX*

Os resultados apresentados na Tabela 1 foram obtidos utilizando um espectrômetro de energia dispersiva de Raios – X (EDX) para a composição química e espessura de camada dos revestimentos, já para obter os valores de eficiência catódica foram utilizados os valores de composição de níquel e cobalto e aplicados na Equação 1 e Equação 2.

Tabela 1 . Valores de densidade de corrente, teores de níquel (Ni) e Cobalto (Co), espessura de camada e Eficiência catódica.

Densidade de Corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	Ni (%wt)	Co (%wt)	Espessura de camada (µm)	Eficiência catódica (%)
40	14,20	85,80	0,903	23,92
80	23,69	76,31	2,801	34,70
120	27,10	72,90	3,092	36,20

Na Figura 2 mostram que a uma tendência bem definida sobre a dependência da corrente aplica, ou seja, com uma maior corrente nota-se a diminuição no teor de átomos de cobalto e um aumento no teor de átomos de níquel, este comportamento também é observado quando a um aumento na espessura da camada, isso ocorre devido o comportamento da liga binária de Ni-Co ser uma eletrodeposição anômala que foi definida e estudada por BRENNER (1963), esse mesmo comportamento foi observado por KHARMACHI et al. (2015); RAFAILOVIĆ e MINIĆ (2009).

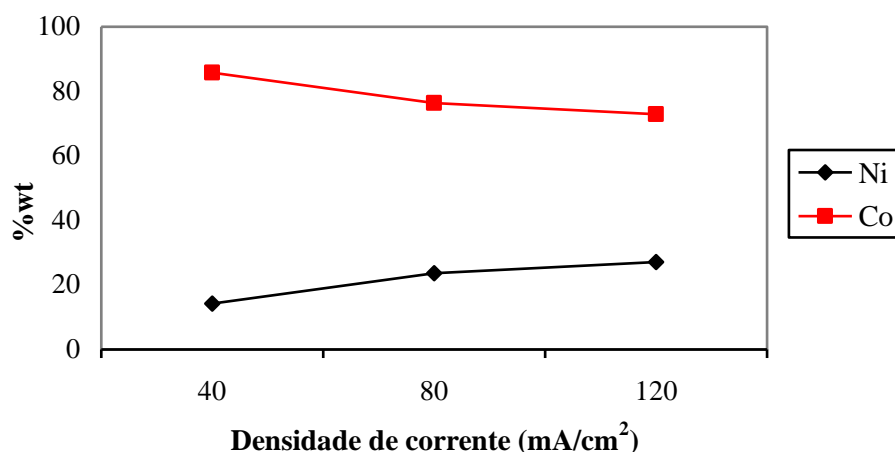


Figura 2. Gráfico com os teores de níquel e cobalto em relação à densidade de corrente.

Na Figura 3 observa-se que há uma relação entre o teor de níquel na liga e a eficiência catódica, ou seja, à medida que o teor de níquel aumenta com o aumento da densidade de corrente ocorre um aumento também na eficiência catódica e consequentemente um aumento na espessura do revestimento uma vez que a eficiência catódica esta relacionada com a espessura do recipiente, esse mesmo comportamento foi observado por Yang (2011).

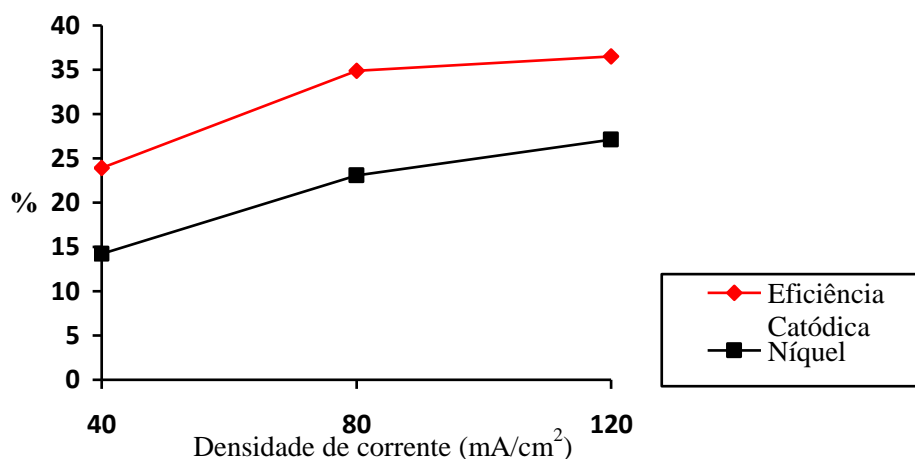


Figura 3. Relação entre a eficiência de corrente e teor de níquel sobre a influência da densidade de corrente.

#### *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*

Nas Figuras 4 e 5 estão as análises do MEV correspondente aos revestimentos da liga de Ni-Co. A superfície da Figura 4 é notável o aparecimento de trincas que é característica do cobalto, já que nesse revestimento teve o maior teor de cobalto como observamos na Tabela 1, há ainda a formação de nano nódulos em formato de couve-flor que é característico do níquel com um

tamanho de partícula 5 $\mu$ m - 10 $\mu$ m essa morfologia foi observada também por KARPUZ et. al. (2012), a imagem mostra também que o revestimento é uniforme sem o aparecimento de arranhões originado no polimento mecânico. Além disso, a ausência de fissuras indica que o revestimento não teve uma hidrogenação significativa (ARGAÑARAZ et al., 2012). Na Figura 5 houve o desaparecimento das trincas esse comportamento se deve ao teor de cobalto ter diminuído, com isso diminui também a tensão interna que provoca essas trincas, e com o aumento do teor de níquel os nano nódulos que apresentavam formato couve-flor agora ficaram mais arredondados.

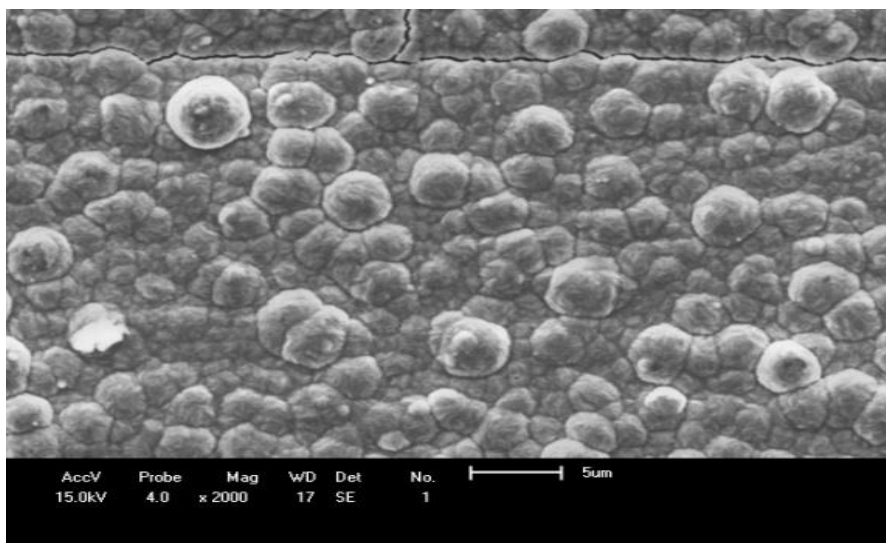


Figura 4. MEV da liga com composição Ni<sub>14.20</sub>Co<sub>85.80</sub> com ampliação de x3000.

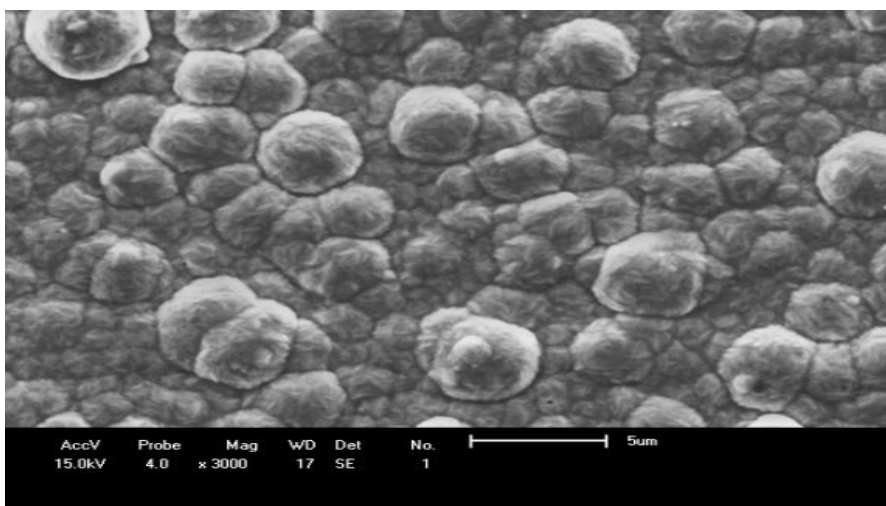


Figura 5. MEV da liga com composição Ni<sub>27.10</sub>Co<sub>72.90</sub> com ampliação de x3000.

## CONCLUSÃO

De acordo com as análises feitas pode-se concluir que a liga Ni-Co foi eletrodepositada nas condições descritas, a melhor densidade de corrente foi de  $120\text{mA}/\text{cm}^2$ , pois nessa densidade de corrente a liga apresentou uma maior composição de níquel tendo como composição geral  $\text{Ni}_{27,10}\text{Co}_{72,90}$ , apresentou ainda a maior eficiência catódica e maior espessura do revestimento com os respectivos valores 36,20% e  $3,092\mu\text{m}$ . No substrato eletrodepositado o revestimento apresentou um alto brilho e uma alta aderência. Ainda de acordo com as análises ficou evidente a influência da densidade de corrente com relação à composição, espessura e eficiência catódica da liga. A morfologia dos revestimentos apresentaram nano nódulos e no revestimento que apresentou maior teor de cobalto houve o aparecimento de trincas que é proveniente da tensão interna provocada pelo cobalto.

## AGRADECIMENTOS

Agradecimentos ao laboratório de Eletroquímica e Corrosão (Lec), onde a pesquisa foi desenvolvida.

## REFERENCIAS

ARGAÑARAZ, M. P. Q.; RIBOTTA, S. B.; FOLQUER, M. E.; ZELAYA, E.; LÓPEZ, J. R.; BENITEZ, G.; RUBERT, A.; GASSA, L. M.; VELA, M. E.; SALVAREZZA, R. C. The chemistry and structure of nickel-tungsten coatings obtained by pulse galvanostatic electrodeposition. **Electrochemical Acta**, 2012

BRENNER, A. Electrodeposition of alloy: principles and practice. New York: Academic Press, v.2, 1963.

CHEN, Y.; WANG, Q. P.; CAI, C.; YUAN, Y. N.; CAO, F. H.; ZHANG, Z.; ZHANG, J. Q. Electrodeposition and characterization of nanocrystalline CoNiFe films. *Thin Solid Films*. Vol. 520. p. 3553–3557, 2012

HAMID, Z.A. Electrodeposition of cobalt–tungsten alloys from acidic bath containing cationic surfactants. **Materials Letters**. v.57, n.16-17, p.2558-2564, 2003.

KARPUZ, A.; KOCKAR, H.; ALPER, M. Effect of film thickness on properties of electrodeposited Ni-Co films. **Applied Surface Science**. n. 258, p. 5046-5051, 2012.

KHARMACHI, I.; DHOUBI, L.; BERÇOT, P.; REZRAZI, M. Co-deposition of Ni-Co alloys on carbon steel and corrosion resistance. **J. Mater. Environ. Sci.**, n.6, v.7, p. 1807-1812, 2015.

ORINÁKOVÁ R., ORINÁK A., VERING G., TALIAN I., SMITH R. M., ARLINGHAUS H. F.; Influence of pH on the electrolytic deposition of Ni–Co films; Science Direct, 516, p. 3045-3050, 2008.

QIAO, X.; LI, H.; ZHAO, W.; LI, D. Effects of deposition temperature on electrodeposition of zinc-nickel alloy coatings. **Electrochimica Acta**, v. 89, p. 771–777, 2013.

RAFAILOVIĆ, L. D.; MINIĆ, D. M. Deposition and characterization of nanostructured nickel-cobalt alloys. **Hem. Ind.** n. 63, v. 5a, p. 557-569, 2009.

SANTANA, R.A.C.; CAMPOS, A.R.N.; PRASAD, S.; Otimização do banho eletrolítico da liga Fe-W-B resistente à corrosão. **Química Nova**, 2007. 360, 365.

SANTANA, R.A.C.; COSTA, E.A.; DANTAS, A.M; SANTOS, J.E.L; SILVA, L.G.; ALVES, J.J.N.; CAMPOS, A.R.N.; PRASAD, S. Otimização das condições de operação para eletrodeposição da liga Ni-W usando a metodologia de superfície de resposta. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.8.3, p. 148-154, 2013.

SANTANA, R.A.C.; PRASAD, S.; SANTANA, F.S.M. Revestimento eletrolítico com uma liga amorfa de Ni-W-B, resistente à corrosão e ao desgaste. **Eclética Química**. São Paulo, v.28, n.1, p.69-72, 2003.

TEKMENA, C.; TSUNEKAWA, Y.; NAKANISHI, H. “Electrospinning of carbon nanofiber



supported Fe/Co/Ni ternary alloy nanoparticles”, Journal of Materials Processing Technology, Vol. 210, pp. 451–455, 2010.

YANG, Y.; DENG, B.; WEN, Z. Preparation of Ni-Co alloy foils by electrodeposition. **Advances in Chemical Engineering and Science**, v.1, p. 27-32, 2011.

ZHANG, Y. Investigation Into Current Efficiency for Pulse Electrochemical Machining of Nickel Alloy. p.1-94, University of Nebraska, Lincoln, Nebraska 2010.

ZHU, J.H.; GENG, S.J.; BALLARD, D.A., “Evaluation of several lowthermal expansion Fe–Co–Ni alloys as interconnect for reduced-temperature solid oxide fuel cell”, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 32, pp. 3682 – 3688, 2007