

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

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

Caracterização de ligas de Zn-Co produzidas a partir de banhos de citrato de sódio Julyana R. Garcia^a, Dalva C. B do Lago^b, Lilian F. de Senna^c

Abstract

The phenomenon known as anomalous deposition, where the less noble metal is rather deposited, occurs in the co-deposition of zinc with other metals, such as iron, cobalt and nickel. Coatings of Zn-Co alloys are widely used in industries due to their great anticorrosive performance. In this study, coatings of Zn-Co were produced on carbon steel, under stirring conditions, from baths containing different Co (II) concentrations (0.05 mol/L e 0.10 mol/L) and sodium citrate (0.10 mol/L) as complexant agent. Four different current densities were applied to produce the alloy, in triplicate, in order to observe the influence of the Co (II) concentration and the current density applied on the corrosion current density, microstructure and morphology of the deposits of the Zn-Co alloy. It was observed that for all Co (II) concentrations applied, the increase of %m/m Co deposited and elevation of the corrosion resistance was favored at the highest current density conditions. In parallel, the increase of the Co (II) concentration in the solution led to an increase of %m/m Co. The increase of the current density and Co (II) concentration in the solution influenced the morphology and the texture of the obtained alloys.

Keywords: Electrodepositing, Zn-Co alloy, Sodium Citrate, Deposition Parameter.

Resumo

O fenômeno conhecido como deposição anômala, onde o metal menos nobre é preferencialmente depositado, ocorre na co-deposição de zinco com metais, como ferro, cobalto e níquel. Revestimentos de ligas de Zn-Co são largamente utilizados em indústrias devido a seu ótimo desempenho anticorrosivo. Neste trabalho, revestimentos de liga Zn-Co foram produzidos sobre aço-carbono, em condições agitadas, a partir de banhos contendo diferentes concentrações de Co (II) (0,05 mol/L e 0,10 mol/L) e citrato de sódio (0,10 mol/L) como agente complexante. Quatro diferentes densidades de correntes foram aplicadas para a produção da liga, em triplicata, tendo como objetivo avaliar a influência da concentração de Co (II) e da densidade de corrente aplicada na densidade de corrente de corrosão, microestrutura e morfologia dos depósitos de liga Zn-Co. Observou-se que para, todas as concentrações de Co (II) empregadas, há favorecimento do aumento da %m/m Co depositada e elevação da resistência à corrosão em condições de maiores densidades de corrente. Paralelamente, o aumento da concentração de Co (II) na solução também levou a um aumento de %m/m Co. O aumento dos fatores densidade de corrente e concentração de Co (II) em solução influenciaram na morfologia e na textura das ligas obtidas.

Palavras-chave: Eletrodeposição, Ligas Zn-Co, Citrato de sódio, Parâmetros de deposição.

^a Aluna de Mestrado do Programa de Pós Graduação em Engenharia Química - UERJ

^b Professora, D.Sc. Engenharia de Materiais e Metalurgia, DQA - UERJ

^c Professora, D.Sc. Engenharia de Materiais e Metalurgia, DQA - UERJ

Introdução

A produção de materiais que contenham novas propriedades mecânicas, químicas, físicas e eletroquímicas vem sendo amplamente estudada. Uma técnica comum para a obtenção destes materiais é a eletrodeposição de ligas metálicas. Para a produção de tais revestimentos por eletrodeposição, é necessário que haja deposição conjunta dos metais formadores da liga, por meio da redução simultânea de cátions de dois ou mais metais, obtendo-se assim, camadas com propriedades superiores daquelas dos metais puros.

A co-deposição de ligas de Zn-Co é considerada uma forma de melhorar as propriedades anticorrosivas de substratos de aço, em comparação aos revestimentos de Zn puro (1,2), os quais atuam como camada de sacrifício (3). Segundo Brenner, a deposição desta liga é considerada anômala, ou seja, o metal menos nobre (zinco) tem sua deposição favorecida (4). Porém, em elevados valores de densidades de correntes pode-se encontrar revestimentos que possuem uma maior quantidade do metal mais nobre (5,6).

Para a produção de revestimentos de liga usam-se, em geral, agentes complexantes ou aditivos químicos na composição dos eletrólitos. A busca por eletrólitos alternativos e menos agressivos ambientalmente que os tradicionais, à base de cianeto, tem motivado a proposição de inúmeras composições de banhos, principalmente para a eletrodeposição de ligas de cobre, visando principalmente corrigir dificuldades inerentes ao processo tradicional, sem, no entanto, comprometer a qualidade final dos depósitos. Nesse sentido, vários são os eletrólitos não cianídricos citados na literatura (7). Uma opção de banho ecologicamente correto é o banho à base de citrato de sódio. Em estudos anteriores de nosso grupo de pesquisa, os banhos de citrato de sódio demonstram ser muito interessantes para a produção de revestimentos de ligas Cu-Zn e Cu-Co, tendo sido obtidos depósitos de boa qualidade em elevados valores de densidade de corrente (8).

O presente trabalho apresenta os resultados da produção e da caracterização de revestimentos de liga de Zn-Co, obtidos a partir de banhos de citrato de sódio, em três valores de concentração de Co^{2+} ($[\text{Co}^{2+}]$), a temperatura ambiente e sob agitação constante. O objetivo deste estudo foi verificar a influência da concentração de Co^{2+} e da densidade de corrente aplicada nos teores de elementos depositados na liga (%m/m), sobre a densidade de corrente de corrosão, microestrutura e morfologia dos depósitos de liga Zn-Co.

Metodologia

Ensaio de eletrodeposição foram realizados galvanostaticamente a temperatura ambiente, empregando corrente contínua, com um potenciostato/galvanostato desenvolvido para o presente estudo (8). A composição dos eletrólitos utilizados está apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição química dos eletrólitos estudados

Solução	Composição (mol/L)			pH
	$\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{ZnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_3\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_7$	
1	0,05	0,05	0,10	6,23
2	0,1	0,05	0,10	5,63

Um sistema de três eletrodos foi utilizado, sendo o contraeletrodo uma rede cilíndrica de platina e o eletrodo de trabalho uma placa de aço ao carbono AISI 1028, cuja área exposta era de $4,9 \times 10^{-4} \text{ m}^2$, previamente polida com lixas d'água com granulometria de 100 a 600. O eletrodo de trabalho foi desengordurado em solução contendo 40 g/L de NaOH e 0,5 g/L de lauril sulfato de sódio, a 80 °C por 10 min. O contraeletrodo foi decapado por 1 min em solução contendo 10 % v/v de HNO₃ e 20 % v/v de H₂SO₄. Eletrodo de trabalho e contraeletrodo foram posteriormente lavados com água deionizada, álcool etílico e por fim secos. O potencial foi lido contra um eletrodo de referência de sulfato mercurioso saturado (ESS).

Os valores de densidade de corrente (i) utilizados nos ensaios de eletrodeposição foram: 10,0 A/m²; 20,0 A/m²; 40,0 A/m²; e 80,0 A/m². Os ensaios foram realizados nas condições descritas na Tabela 2, em triplicata, empregando-se os eletrólitos apresentados na Tabela 1.

Tabela 2 – Condições para a produção de revestimentos de Zn-Co

Ensaio	[Co ²⁺] (mol/L)	i (A/m ²)
1	0,050	10,0
2	0,050	20,0
3	0,050	40,0
4	0,050	80,0
5	0,100	10,0
6	0,100	20,0
7	0,100	40,0
8	0,100	80,0

Os teores dos elementos formadores da liga foram obtidos, após dissolução dos depósitos em ácido nítrico 20 % v/v, e determinados por espectrometria de absorção atômica por chama (*Perkin-Elmer AAnalyst 300*).

Curvas de polarização de sistemas aço carbono/revestimento selecionados foram levantadas para os ensaios de corrosão. O sistema foi imerso em solução de Na₂SO₄, 0,1 mol/L e uma varredura linear foi realizada entre (-2 a +2) V (ESS), com velocidade de varredura de 5 mV/s, empregando-se um potenciostato AutoLab PGSTAT 302N. Os valores da densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) foram obtidos a partir da extrapolação das retas de Tafel. A taxa de corrosão foi calculada a partir dos dados de i_{corr} .

As análises morfológicas das camadas produzidas foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) ZEISS EVO MA-10. Um sistema de espectrometria de energia dispersiva de raios X, EDS (EDS IFRX), acoplado ao microscópio, foi utilizado para as determinações qualitativas de regiões selecionadas da amostra. As amostras foram limpas em ultrassom por 15 min e adaptadas ao suporte com fita condutora. As análises foram realizadas em alto vácuo, em modo de elétrons secundários, usando tensões de 20 kV.

Para a caracterização microestrutural foi utilizado um difratômetro de raios X RIGAKU MINIFLEX II usando uma fonte de cobre, 40 kV de tensão e 25 mA. A varredura foi feita em faixa de 2θ variando de 10a 120°, com velocidade de varredura de 0,050 °/s.

Resultados e discussão

Ensaio de Eletrodeposição

A Figura 1 mostra os resultados obtidos a partir da análise de espectrometria de absorção atômica por chama. Observa-se que o % m/m Co foi sempre superior ao de Zn para todos os valores de i e $[\text{Co}^{2+}]$ utilizados, exceto para a condição de $i = 10 \text{ A/m}^2$ e $[\text{Co}^{2+}] = 0,05 \text{ mol/L}$, condição em que a deposição foi anômala. Este fato foi associado à presença do ligante citrato de sódio e à sua capacidade de formar complexos estáveis com o íon Zn^{2+} , diminuindo sua participação no processo de oscilação do hidróxido de zinco (9,10). Para a condição de menor valor de $[\text{Co}^{2+}]$ verifica-se uma tendência significativa ($p < 0,05$) de aumento de % m/m Co e decréscimo de % m/m Zn com i . Para o maior valor de $[\text{Co}^{2+}]$ estudado, embora deposições normais ainda sejam observadas, verifica-se que valores de % m/m Zn praticamente constantes foram obtidos, diminuindo um pouco em maiores valores de i . A literatura relata um aumento de %m/m Co associado ao aumento de $[\text{Co}^{2+}]$ e com ai , porém para esses autores, a deposição observada seria anômala (6).

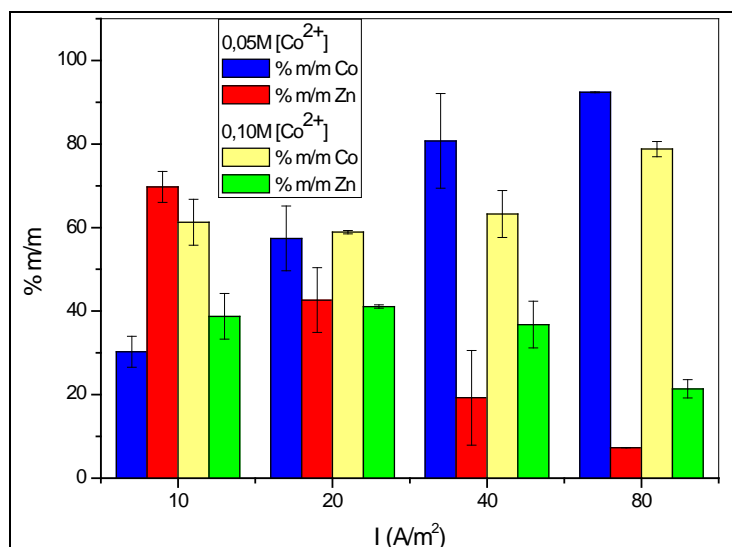


Figura 1 – Teor dos elementos na liga depositada a partir dos banhos da Tabela 1, em função da densidade de corrente aplicada.

A partir da análise dos resultados obtidos para os teores (%m/m Co e % m/m Zn) foram selecionados ensaios com teores de %m/m Co e %m/m Zn que apresentassem maior teor de Zn, maior teor de Co e valores próximos de ambos os elementos formadores da liga. Os ensaios selecionados foram 1, 4 e 8, os quais apresentavam, respectivamente, os seguintes teores dos metais na liga: 30,25 % m/m Co e 69,75 % m/m Zn; 58,9 % m/m Co e 41,1 % m/m

Zn; e 92,38 % m/m Co e 7,3 % m/m Zn. Estes revestimentos foram, então, submetidos aos ensaios de caracterização.

Ensaio de Corrosão

Os ensaios de corrosão de sistemas aço-carbono/revestimento selecionados foram realizados a partir do levantamento de curvas de polarização potencioestáticas (Figura 2) em solução 0,1 mol/L de Na_2SO_4 . É possível perceber que não existe uma diferença acentuada na forma das curvas de polarização obtidas a partir do substrato de aço revestido com as camadas produzidas nas condições 1, 4 e 8 da Tabela 1. Esse resultado é refletido nos valores de i_{corr} e de taxa de corrosão, apresentados na Tabela 3. Ainda assim, é possível notar um decréscimo de uma ordem de grandeza em ambos os parâmetros quando a % m/m Co na liga aumentou (experimentos 4 e 8), mostrando que o crescimento do teor deste elemento na liga pode melhorar a resistência à corrosão do revestimento.

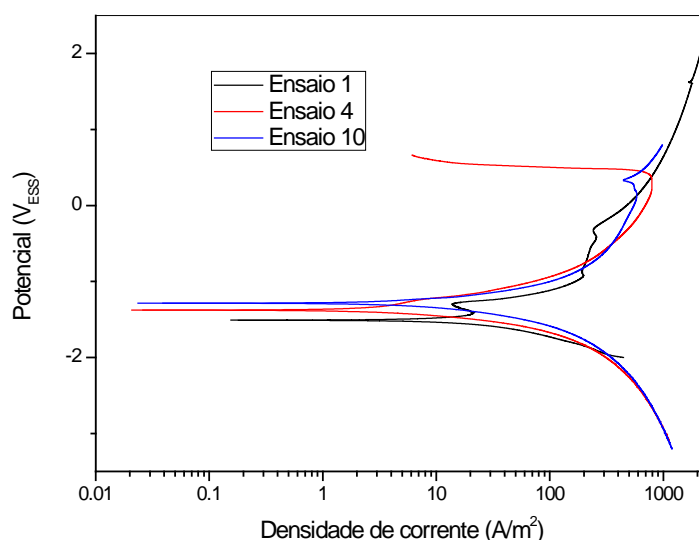


Figura 2 – Curvas de polarização do sistema aço/revestimentos de liga, produzidos a partir dos experimentos 1, 4 e 8 da Tabela 1, e imersos em solução de 0,1 mol/L de Na_2SO_4

Tabela 3 – Dados de i_{corr} , E_{corr} e da taxa de corrosão, obtidos a partir da extrapolação das retas de Tafel

Ensaio	i_{corr} (A/m^2)	Taxa de corrosão (mm/ano)	E_{corr} (V vs ESS)
1	1,11	3,21	-1,509
4	$2,36 \times 10^{-1}$	$6,84 \times 10^{-1}$	-1,38
8	$2,85 \times 10^{-1}$	$8,28 \times 10^{-1}$	-1,285

Uma diferença interessante se faz notar no fato de que revestimentos de zinco são utilizados para proteger componentes de aço contra corrosão agindo como camada de sacrifício e diminuindo a corrosão do material de base (3). A co-deposição do cobalto com o zinco faz com que o revestimento deixe de ser um revestimento de sacrifício e se torne um revestimento nobre, conseqüentemente, aumentando a proteção corrosiva do material base (2). Este fato

também pode ter causado o pequeno deslocamento de potenciais de corrosão para valores mais positivos (Figura 2 e Tabela 3).

Embora os valores de i_{corr} e de taxa de corrosão dos ensaios com maiores % m/m Co (ensaios 4 e 8) sejam próximos, é possível notar que para o ensaio 4 houve um decréscimo da densidade de corrente de corrosão, provavelmente em decorrência de uma passivação do filme no potencial 0,04 V (ESS), o que indicaria uma maior proteção ao revestimento. Este resultado pode estar relacionado com a composição do depósito (58,9 % m/m Co e 41,1 % m/m Zn) e pela sua melhor distribuição superficial, como corroborado pelos resultados da análise por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS), mostrados na Figura 3.

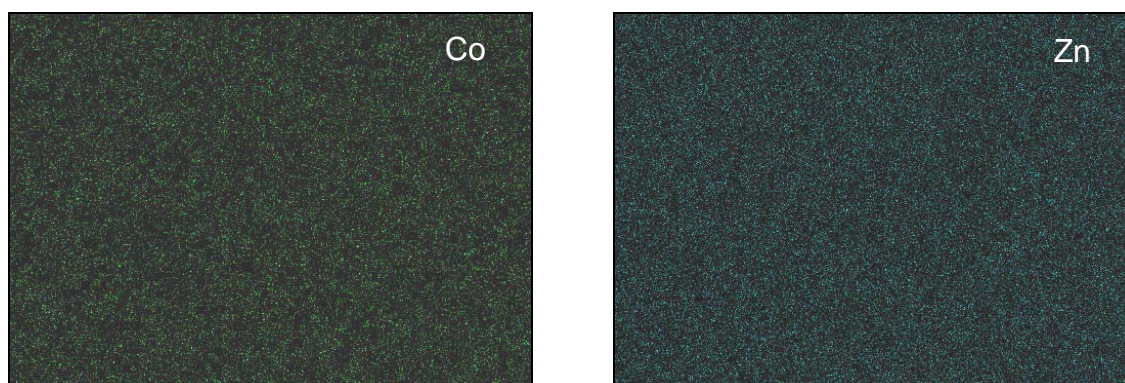


Figura 3 – EDS de amostras de liga Co-Zn para o ensaio 4.

Caracterização microestrutural e morfológica

A caracterização microestrutural dos revestimentos de liga Zn-Co produzidos a partir das condições dos ensaios 1, 4 e 8 foi realizada por difração de raios X (DRX). A Figura 4 mostra o difratograma das camadas produzidas a partir dos ensaios selecionados da Tabela 1.

É possível notar que há poucas diferenças nos difratogramas, quando os três ensaios selecionados são comparados. São verificadas as linhas de difração correspondentes ao Fe (substrato) com colaboração dos elementos Co e Zn. O pico de maior intensidade está associado à linha de difração (110) do Fe com colaboração da linha (111) do Co (11). Para a amostra 4, é possível observar, na ampliação do diagrama, um deslocamento para a direita da linha (111), podendo ser associado a uma maior contribuição do Co.

É importante ressaltar que na maioria das ligas eletrolíticas, os depósitos consistem de cristais finos, com composição não uniforme e caracterizada por distorção da rede cristalina, originada durante a formação, no catodo, de fases fora de equilíbrio, que ocorrem em altos valores de potencial. Estes revestimentos foram produzidos em temperatura ambiente e a incompatibilidade térmica pode contribuir para a tensão residual macroscópica, assim como para microdureza das camadas eletrodepositadas. Consequentemente, a análise de depósitos de ligas leves a partir de DRX se torna difícil e em alguns casos pode ocorrer que apenas algumas fases do depósito sejam reveladas. Em estudos anteriores, para altos valores de densidade de corrente, encontrou-se distorção na rede cristalina associada à produção de fases fora de equilíbrio (12). Em alguns casos, fases cristalinas não catalogadas foram obtidas (13).

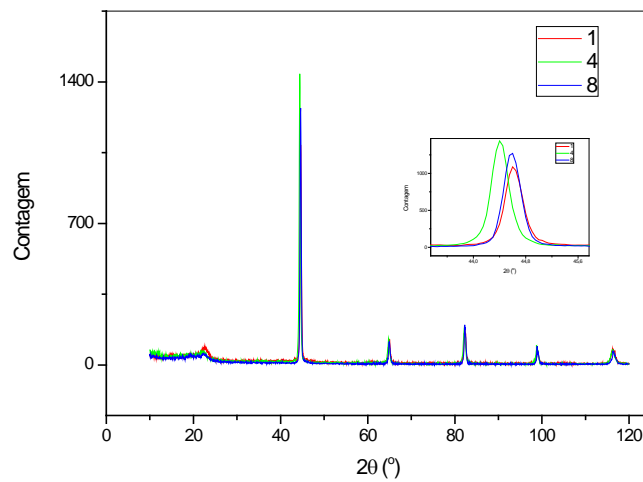


Figura 5 – DRX de amostras de liga Co-Zn produzidas a partir dos ensaios 1, 4 e 8 da Tabela 1.

A Figura 6 apresenta as micrografias superficiais dos revestimentos produzidos a partir dos ensaios 1,4 e 8 da Tabela 1.

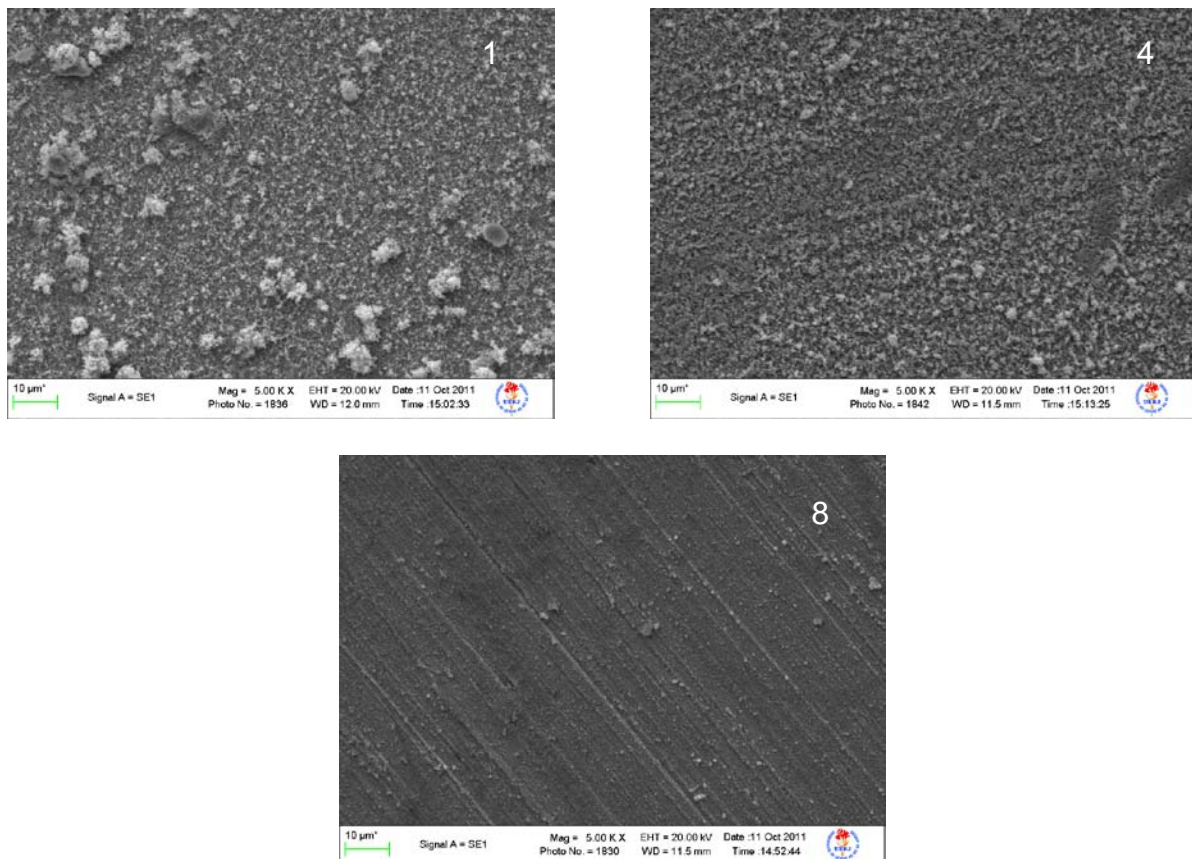


Figura 6 – Micrografias dos depósitos de liga Zn-Co, produzidas a partir das condições dos ensaios 1, 4 e 8 da Tabela 2.

Verifica-se que o aumento da % m/m Co na liga resulta em um decréscimo no tamanho dos grãos conforme observado na Figura 6. As amostras obtidas nas condições 4 e 8 da Tabela 2 apresentaram maior homogeneidade superficial, com pequenos poros. A amostra 8 (maior % m/m Co) apresentou apenas algumas aglomerações e grãos pequenos. A morfologia da amostra pareceu variar também de acordo com o aumento da densidade de corrente aplicada, conforme pode ser verificado na comparação entre as morfologias das superfícies dos revestimentos obtidos nas condições 1 e 4, em que o mesmo banho foi utilizado. Em menores densidades de corrente foram obtidas superfícies heterogêneas, com aglomerações e grãos irregulares. É válido ressaltar que o % m/m Co também aumentou com i para o Banho 1 da Tabela 1, mostrando que as variáveis i e $[Co^{2+}]$ realmente interferem na composição e na morfologia das camadas depositadas.

Conclusões

Ligas de Zn-Co aderentes foram depositadas sobre aço-carbono, a temperatura ambiente e sob agitação constante, a partir de banhos contendo citrato de sódio. Deposição regular foi obtida para todos os valores de i e $[Co^{2+}]$ utilizados, exceto para a condição de deposição 1, da Tabela 2, onde deposição anômala foi verificada.

Para o banho em que $[Co^{2+}] = [Zn^{2+}] = 0,05$ mol/L, verificou-se uma tendência significativa de aumento de % m/m Co e decréscimo de % m/m Zn relacionado a i . Para o maior valor de $[Co^{2+}]$ estudado, todos os revestimentos foram produzidos com % m/m Co maior que % m/m Zn.

O aumento da %m/m Co no revestimento causou um decréscimo do tamanho de grão e de i_{corr} . Em condições do ensaio 4, onde os revestimentos foram produzidos com %m/m Co e % m/m Zn próximos e com maior homogeneidade na distribuição dos elementos, verificou-se um decréscimo da densidade de corrente anódica, que pode ser possivelmente associada a um processo de passivação do filme.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPERJ, ao CNPq e à UERJ pelo apoio financeiro. Dalva C. B. do Lago e Lilian F. Senna agradecem também ao Programa Prociência.

Referências bibliográficas

- (1) SZCZYGIEL, B; LASZCZYNSKA, A. Influence of molybdenum on properties of Zn-Ni and Zn-Co alloy coatings. **Surface and Coatings Technology**, Lausanne, v.204. n. 9-10. p 1438-1444. Jan., 2010.
- (2) CHEN, P.Y; SUN, I. W. Electrodeposition of cobalt and zinc-cobalt alloys from a lewis acidic zinc chloride-1-ethyl-3-methylimidazolium chloride molten salt. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 46. n. 8. p. 1169-1177. Jan., 2001
- (3) GENTIL, V. Corrosão. **Editora Livros Técnicos e Científicos S. A.** Rio de Janeiro. 2007.
- (4) BRENNER, A. Electrodeposition of Alloys. **Academic Press.** New York. 1963.

-
- (5) ROVENTI, G.; BELLEZE, T.; FRATSEI, R. Electrochemical study on the inhibitory effect of the underpotential deposition of zinc on Zn-Co alloy electrodeposition. **Electrochimica Acta**, Oxford, v.51. n. 13. p. 2691-2697. Mar., 2006.
 - (6) KIRILOVA, I., IVANOV, I., RASHKOV, ST. Electrodeposition of Zn-Co alloy coatings from sulfate-chloride electrolytes. **Journal of Applied Electrochemistry**, London, v. 27; n. 12. p. 1380 – 1384. Dec., 1997.
 - (7) BREDER, H.; LAGO, D. C. B.; SENNA, L. F.; D'ELIA, E. Efeito de aditivos nas propriedades anticorrosivas de revestimentos de liga Cu-Zn. Em: CONGRESSO LATINOAMERICANO DE CORROSÃO, 2006, Fortaleza. **Anais...** Fortaleza: ABRACO, 2006, 12p.
 - (8) SILVA, F. L. G.; CRUZ, V. G. M.; GARCIA, J. R.; LUNA, A. S.; LAGO, D. C. B.; SENNA, L. F. Response surface analysis to evaluate the influence of deposition parameters on the electrodeposition of Cu-Co alloys in citrate medium. **Journal of Applied Electrochemistry**, London, v. 38. n. 12. p. 1763–1769. Dec., 2008.
 - (9) GARCIA, J.R.; LAGO, D.C.B.; SENNA, L.F. Eletrodeposição de ligas de Zn-Co produzidas a partir de banho de citrato de sódio. Em: XVII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 2010, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu: ABEQ, 2010. 10 p.
 - (10) GHARAHCHESHMEH, M. H.; SOHI, M. H. Study of the corrosion behavior of zinc and Zn-Co alloy electrodeposits obtained from alkaline bath using direct current. **Materials Chemistry and Physics**, Lausanne, v. 117. n. 2-3. p. 414–421. Oct., 2009.
 - (11) **Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)**. Powder Diffraction File – PDF-2. Pennsylvania: ICDD, 2000 (CD-ROM).
 - (12) SENNA, L.F.; ACHETE, C.A.; HIRSCH, T.; MATOS, O.R. Characterization of PVD TiCN layers by physical and electrochemical methods. **Surface Engineering**. Leeds, v. 21. n. 2. p. 144-150 Apr., 2005.
 - (13) LODHI, Z. F.; TICHELAAR, F. D.; KWAKERNAAK, C.; MOL, J. M. C.; TERRY, H.; de WIT, J. H. W. A combined composition and morphology study of electrodeposited Zn-Co and Zn-Co-Fe alloy coatings. Delft, Netherlands. **Surface and Coatings Technology**, Lausanne, v. 202. n. 2. p. 2755–2764. Mar., 2008.