
Copyright 2018, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2018, em São Paulo, no mês de maio de 2018.

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

Influência da frequência de pulso na eletrodeposição de ligas anticorrosivas de Cu-Co em aço carbono

Thaís M. de Souza^a, Dalva C. B. do Lago^b, Lilian F. de Senna^c

Abstract

Electrodeposition is an advantageous technique for the production of metallic alloys, because it allows obtaining coatings with uniform thicknesses, allowing an easy process control. The reduction of the metallic ions using this technique can be done by applying potential or current to an electrochemical cell. Direct (DC) or pulsed (PC) current can be used to produce a metallic coating. Generally, those prepared by PC present more refined and compact grains, smaller porosity and better adhesion to the substrate than the DC-produced coatings. In this work, Cu-Co alloys coatings were produced by PC in different pulse frequencies (320, 1000, 2000 e 3680 Hz), on carbon steel, under stirring conditions (300 rpm). The electrolytic bath contained 0.02 mol L⁻¹ of CuSO₄.5H₂O, 0.1 mol L⁻¹ of CoSO₄.7H₂O and 0.5 mol L⁻¹ of sodium tartrate (as the complexing agent), in alkaline pH (8,3). The current density 40 A m⁻² was used to produce the coatings, which was previously chosen based on the DC results. The goal of the present study was to evaluate the influence of pulse frequency on the morphology, chemical composition and the corrosion resistance of these deposits. The coatings that presented the best anticorrosive performance in NaCl 0,5 mol L⁻¹ were those produced using the smallest pulse frequency (320 Hz). Under this condition, the chemical analysis showed that this coating had a maximum of 84,65% m/m Cu. The morphological analysis of the coatings showed that the grain size decreased as the applied pulse frequency decreased, presenting small amounts of defects and improving the coating of the substrate, confirming the electrochemical tests. Thus, it is verified that the pulse frequency is an influential parameter in the corrosion resistance of Cu-Co alloy metal coatings.

Keywords: anticorrosive, cobalto, copper, alloy, pulse.

Resumo

A eletrodeposição é uma técnica vantajosa para a produção de ligas metálicas, pois possibilita a obtenção de revestimentos com espessuras uniformes, permitindo um fácil controle do processo. A redução dos íons metálicos usando essa técnica pode ser feita pela aplicação de potencial ou de corrente a uma célula eletroquímica. Corrente contínua (DC) ou pulsada (PC) pode ser usada para produzir um revestimento metálico. Geralmente, aqueles preparados por PC possuem grãos mais refinados e compactos, menor porosidade e melhor aderência ao

^a Mestre, Aluna de doutorado em Engenharia Química - UERJ

^b Doutora em Engenharia metalúrgica e materiais – Professora adjunta - UERJ

^c Doutora em Engenharia metalúrgica e materiais – Professora adjunta - UERJ

substrato do que os revestimentos produzidos por DC. Nesse trabalho, revestimentos de liga Cu-Co foram produzidos por PC sobre aço carbono, em diferentes frequências de pulso (320, 1000, 2000 e 3680 Hz), sob agitação (300 rpm). O banho eletrolítico continha $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de tartarato de sódio (como o agente complexante), em pH alcalino (8,3). A densidade de corrente de 40 A m^{-2} foi usada para produzir os revestimentos, a qual foi previamente escolhida com base em resultados de DC. O objetivo do presente trabalho foi avaliar a influência da frequência de pulso na morfologia, composição química e na resistência à corrosão desses depósitos. Os revestimentos que apresentaram melhor desempenho anticorrosivo em $\text{NaCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ foram produzidos usando a menor frequência de pulso (320 Hz). Nessas condições, a análise química mostrou que essa amostra continha um máximo de 84,65% m/m de Cu. A análise morfológica dos recobrimentos mostrou que o tamanho dos grãos diminuiu com o decréscimo da frequência de pulso aplicada, apresentando menor quantidade de defeitos e aprimorando o recobrimento do substrato, confirmando os ensaios eletroquímicos. Desse modo, verifica-se que a frequência de pulso é um parâmetro influente na resistência à corrosão de revestimentos metálicos de liga Cu-Co.

Palavras-chave: anticorrosiva, cobalto, cobre, liga, pulso.

Introdução

Ligas de cobre contendo cobalto apresentam melhores propriedades, tais como resistência mecânica a altas temperaturas, ao desgaste e à corrosão em meio salino, em comparação ao cobre puro (1). A produção dessas ligas, tanto maciças, como na forma de revestimentos, tem aumentado ao longo do tempo, possuindo diversas aplicações tecnológicas, dependendo do teor de cobalto. Revestimentos com alto teor de cobalto podem ser utilizados para fins catalíticos (2,3) ou apresentar excelente propriedade anticorrosiva em água do mar (4-6). Por outro lado, as ligas com menor teor desse elemento, depositadas sobre substratos de platina ou de silício, encontram aplicações em sistemas de armazenamento de dados e como sensores (1,7-10).

A eletrodeposição é uma técnica simples e econômica (11). Porém, alguns fatores podem influenciar o mecanismo de deposição do material e as propriedades desejadas para a produção de revestimentos metálicos por eletrodeposição. Assim, a influência de parâmetros de deposição, como a corrente aplicada ou a frequência de pulso, podem ser estudados a fim de que seja possível um melhor entendimento sobre o processo de deposição. Além disso, é importante conhecer, em particular, o papel dos agentes complexantes presentes no banho eletrolítico no mecanismo de deposição destes materiais. Em relação aos complexantes utilizados, é necessário levar em consideração ainda a sua ação em relação ao meio ambiente. Atualmente, agentes complexantes não agressivos ao ambiente são um item bastante importante relacionado aos métodos utilizados para a produção de revestimentos funcionais metálicos. Embora o cianeto tenha sido o complexante mais utilizado para a eletrodeposição de ligas de cobre em meio alcalino, ele é agressivo ao meio ambiente e à saúde humana, possuindo elevada toxicidade e necessidade de um controle rigoroso das soluções e do efluente após o uso (12). O banho a base de tartarato de sódio tem se mostrado bastante promissor e não agressivo ao meio ambiente (13-17), sendo utilizado alternativamente como agente complexante na eletrodeposição de cobre e ligas de cobre (18).

Nesse contexto, o presente trabalho tem como objetivo verificar a influência do parâmetro de deposição frequência de pulso, na morfologia, composição química e propriedades anticorrosivas em água do mar de revestimentos de ligas Cu-Co, eletrodepositadas por corrente pulsada (PC) em substrato de aço carbono, a partir de banho ambientalmente amigável de tartarato de sódio.

Metodologia

Preparo dos substratos:

Foram utilizados discos metálicos de aço carbono AISI 1020 (área exposta = 4,9 cm²), cuja composição química em % massa está descrita na Tabela 1.

Tabela 1- Composição química do aço carbono AISI 1020

Elemento	C	Mn	P	S _{máx}	Si	Cu	Cr	Ni
Massa (%)	0,16	0,63	0,012	0,031	0,012	0,01	0,03	0,01

Previamente, os discos foram lixados com lixas d'água de 100 a 600 mesh de granulometria, lavados com água destilada e álcool etílico e secos com jato de ar morno. Antes dos ensaios de eletrodeposição, os discos foram desengordurados em solução aquecida à 80°C de lauril sulfato de sódio 0,5 g L⁻¹ e hidróxido de sódio 40 g L⁻¹.

Preparo do banho eletrolítico:

Foi preparada uma solução de 0,02 mol L⁻¹ de CuSO₄.5H₂O; 0,1 mol L⁻¹ de CoSO₄.7H₂O; 0,5 mol L⁻¹ de tartarato de sódio; pH= 8,3 (ajustado com NaOH 4 mol L⁻¹) e condutividade = 11,73 mS cm⁻¹. A composição do banho eletrolítico foi escolhida com bases em trabalhos obtidos para ligas de cobre em banhos similares anteriormente usados pelo grupo (19,20).

Ensaio de eletrodeposição (produção do revestimento)

Os ensaios de eletrodeposição foram realizados utilizando o potenciostato Autolab modelo PGSTAT302N, com uma célula eletroquímica contendo três eletrodos: o eletrodo de trabalho (eletrodo de aço carbono), o eletrodo de referência de sulfato mercurioso saturado (ESS), e um contra-eletrodo de platina, conforme Figura 1.



Figura 1 – Célula eletrolítica de três eletrodos utilizada nos ensaios.

Nesse trabalho, a densidade de corrente de 40 A m⁻² foi escolhida previamente para a avaliação da influência da frequência de pulso na produção de revestimentos metálicos Cu-

Co, com base em trabalhos anteriores (21). Para o ensaio em corrente contínua a corrente (I_m) utilizada foi -0,0196. Já para os ensaios em corrente pulsada, as frequências de pulso utilizadas foram: 320, 1000, 2000 e 3680 Hz. Os ensaios foram realizados nas condições descritas na Tabela 2. A corrente catódica (I_c) foi -0,065 A, calculada através da Equação (1). No presente trabalho, utilizou-se uma condição em corrente contínua e nas outras, apenas corrente pulsada simples, ou seja, pulsos catódicos (T_{on}) seguidos de um período de corrente nula (T_{off}), calculados a partir da Equação (1) e (2). A densidade de corrente anódica (j_a) foi nula em todos os casos.

Tabela 2 - Condições para a produção de revestimentos de Cu-Co com corrente de pulso simples.

F (Hz)	t_{on} (ms)	t_{off} (ms)
320	0,9375	2,1875
1000	0,3000	0,7000
2000	0,1500	0,3500
3680	0,0815	0,1902

$$I_m = \frac{I_c \times T_{on}}{T_{on} + T_{off}} \quad (1)$$

$$\gamma = \frac{T_{on}}{T_{on} + T_{off}} \times 100 \quad (2)$$

Adotou-se como ciclo de trabalho (γ) um valor fixo de 30% (22,23). Os revestimentos foram feitos em duplicata e os teores dos elementos formadores da liga foram obtidos por espectrometria de absorção atômica de chama (FAAS) - *Perkin-Elmer AAnalyst 300*, após dissolução dos depósitos em ácido nítrico 20 % v/v.

Caracterização dos revestimentos metálicos

Caracterização eletroquímica

Para verificar a resistência à corrosão dos revestimentos, foram realizados ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e polarização potenciodinâmica (PP). Os ensaios foram realizados em solução de NaCl 0,5 mol L⁻¹, utilizando o potenciostato Autolab modelo PGSTAT302N, com uma célula eletroquímica contendo três eletrodos: o eletrodo de trabalho (eletrodo de aço carbono revestido), o eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS), e um contra-eletrodo de platina. Todos os ensaios eletroquímicos foram feitos após estabilização do sistema em seu potencial de circuito aberto por 50 min.

Nos ensaios de EIE, foi utilizada uma faixa de frequência de (10⁵ a 10⁻³) Hz, com uma amplitude de 10 mV. Para os ensaios de polarização potenciodinâmica, a faixa de potencial aplicada foi de -0,5 V a + 0,5 V, em torno do potencial de circuito aberto, com velocidade de varredura de 1 mV s⁻¹. Para os ensaios com os filmes produzidos em DC, PC na frequência de 1000 Hz e para o aço carbono nu, a faixa de potencial foi de -1,0 a 1,0V.

Os ensaios de EIS foram simulados através de circuitos elétricos equivalentes, utilizando o software NOVA 1.10 Metrohm Autolab. O valor da capacitância da dupla camada elétrica (C_{DCE}) foi calculado a partir do elemento de fase constante (EFC), através da Equação (3):

$$C_{DCE} = (EFC)^{\frac{1}{N}} \times R_{tc}^{\left(\frac{1}{N}-1\right)} \quad (3)$$

Onde, C_{DCE} é a capacitância da dupla camada elétrica; EFC é o elemento de fase constante; R_{tc} é a resistência de transferência de carga e N define o grau de equivalência do EFC para um componente capacitivo.

Caracterização morfológica

A análise morfológica dos revestimentos produzidos foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo JSM G510 LV (IQ/UERJ), em alto vácuo, detector SEI, tensão de 20kV, com aumentos de imagens de 10.000X.

Resultados e discussão

Ensaio de eletrodeposição

Os revestimentos foram produzidos com agitação a 300 rpm e mostraram-se aderentes à superfície do eletrodo de trabalho (avaliação qualitativa). Todos os filmes apresentaram coloração cinza escuro.

A Tabela 3 apresenta o resultado médio da composição dos elementos nos depósitos, assim como a média dos valores de eficiência de corrente, para as condições de frequência de pulso estudada. Para efeito de comparação, o valor médio dos resultados obtidos para deposição em corrente contínua (DC), usando a mesma densidade de corrente ($j = 40 \text{ A m}^{-2}$).

Tabela 3 – Média dos valores relativos à composição química dos revestimentos e da eficiência catódica.

Frequência de pulso (Hz)	Teor de Cu %m/m	Teor de Co %m/m	Eficiência catódica %
Corrente contínua (DC)	72,90	27,10	46
320	84,65	15,35	65
1000	81,13	18,87	62
2000	75,66	24,34	55
3680	72,62	27,38	49

Para todas as condições houve um pequeno aumento da eficiência catódica em relação à deposição por DC. Essa variável diminui com o aumento da frequência de pulso aplicada. Esse resultado era esperado, afinal como o hidrogênio é adsorvido durante o T_{on} e é desorvido durante T_{off} , então para T_{off} baixo (Altas frequências) haveria mais redução de hidrogênio na superfície, reduzindo assim o valor de E_f (23,24). Os valores de teor de cobre foram sempre maiores que os de cobalto, independentemente do modo de corrente aplicado. Esse era um resultado esperado, já que o cobre é o elemento mais nobre (maior potencial de redução $E_R = 0,36 \text{ V}$ que o cobalto $E_R = -0,28 \text{ V}$), mostrando que essa deposição é regular. Os resultados mostram que aumentando a frequência de pulso, há um aumento do teor de cobalto, sendo a maior frequência de pulso (3680Hz) uma composição muito próxima daquela obtida em corrente contínua. Resultados similares foram encontrados em outro estudo, onde também verificaram que uma diminuição em E_f foi relacionada a um aumento de % em massa de Co para valores altos de $[\text{Co}^{2+}]$ em solução (23).

Caracterização dos Revestimentos

Caracterização Eletroquímica

-Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

A técnica de impedância eletroquímica foi utilizada para avaliar a resistência à corrosão dos revestimentos de liga Cu-Co, em comparação com o substrato de aço carbono nu. Os diagramas de Nyquist para os diferentes revestimentos obtidos e para o aço carbono em meio de NaCl 0,5 mol L⁻¹ são apresentados na Figura 2.

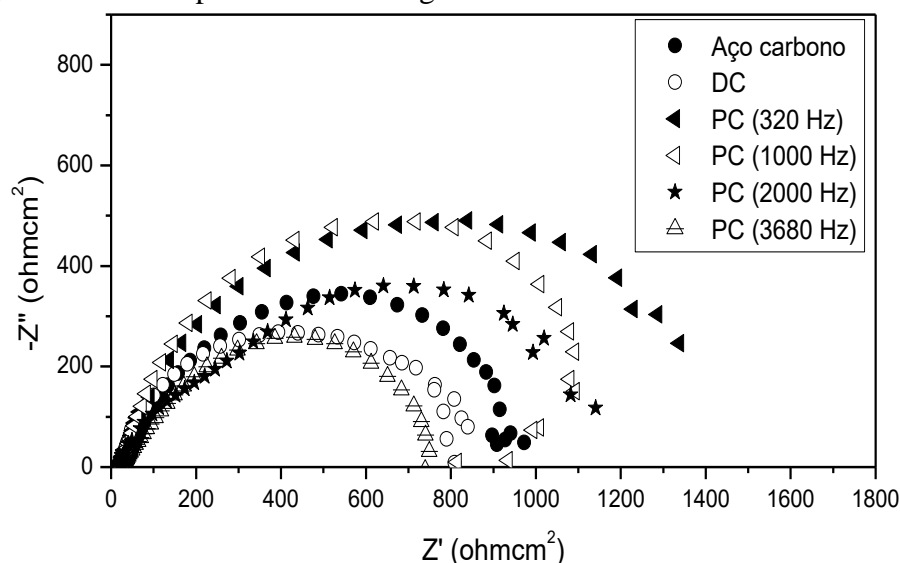


Figura 2- Diagramas de Nyquist para as ligas Cu-Co e para o aço carbono em meio de NaCl 0,5 mol L⁻¹.

Ao comparar os resultados dos ensaios de EIE para os revestimentos de ligas Cu-Co, com aquele obtido a partir do ensaio em branco (substrato de aço carbono nu), observa-se que apenas os revestimentos produzidos por eletrodeposição usando corrente pulsada apresentaram maiores tamanhos de arcos capacitivos, representados pelos diâmetros dos semicírculos no diagrama de Nyquist (Figura 2). Esse resultado indica que, com exceção do ensaio realizado em maior frequência (3680 Hz), esses revestimentos apresentam uma maior resistência à transferência de carga. Os diâmetros dos semicírculos dos revestimentos produzidos por corrente contínua (usando a mesma densidade de corrente) e por corrente pulsada em 3680 Hz foram inferiores ao do aço carbono nu, sugerindo que estes filmes não apresentam uma resistência à corrosão satisfatória. Além disso, foi possível observar que o maior arco capacitivo foi verificado para o ensaio realizado na menor frequência de pulso (320 Hz), o qual foi diminuindo conforme ia se aumentando a frequência de pulso.

Para melhor interpretar os resultados obtidos a partir da técnica de impedância eletroquímica, os dados obtidos foram simulados utilizando modelos de circuitos elétricos equivalentes, onde os dados referentes à resistência de transferência de carga (R_{tc}) e capacitância da dupla camada elétrica (C_{DCE}) são obtidos pela simulação do processo eletroquímico (25). A Figura 3A ilustra o circuito utilizado para simular os dados de EIE para o aço carbono nu, o ensaio em DC, e os ensaios de SPC nas frequências de 320, 1000 e 3680 Hz, onde R_e representa a resistência do eletrólito, R_{tc} é a resistência à transferência de carga, e EFC representa o elemento de fase constante, associado com a capacitância da dupla camada elétrica. O ajuste da simulação foi considerado bom para um valor de erro menor que 1%. A Figura 3B, mostra o ensaio em branco simulado pelo circuito proposto.

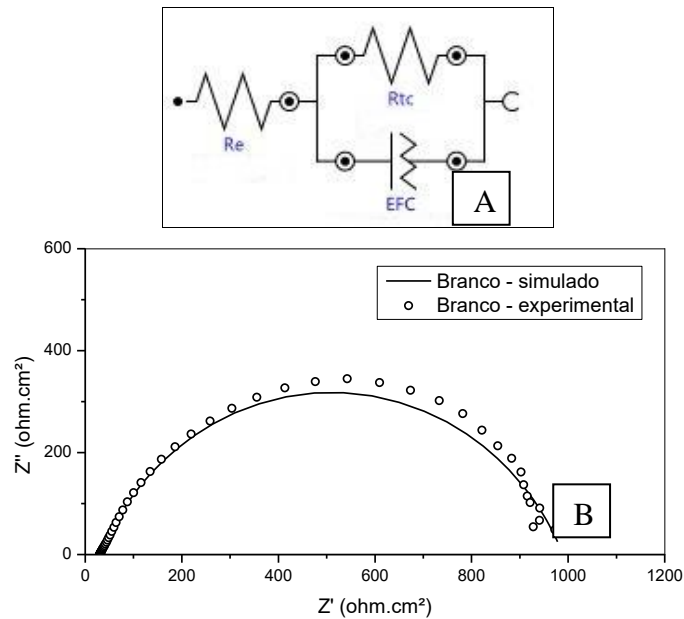


Figura 3 – A: Modelo de circuito equivalente utilizado para simular os dados de EIE para o ensaio branco, ensaio em DC e ensaio SPC para as frequências 320, 1000 e 3680 Hz (R_e - resistência do eletrólito, R_{tc} - resistência à transferência de carga, EFC - elemento de fase constante); B: Simulação usando o circuito proposto

Já para o ensaio em PC na frequência de 2000 Hz, os dados de EIS foram simulados utilizando um modelo de circuito equivalente diferente (Figura 4), pois este ensaio apresentou um arco duplo. Nesse caso, R_f e EFC_f se referem à resistência e ao elemento de fase constante do filme, respectivamente. Do mesmo modo, o ajuste da simulação foi considerado bom para um valor de erro menor que 1%

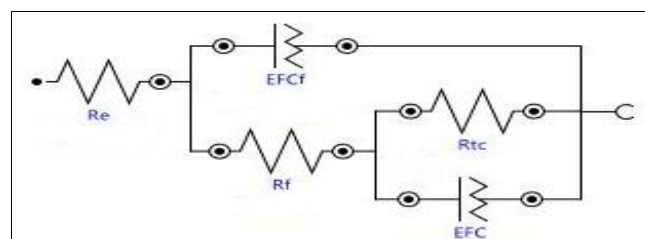


Figura 4 – Modelo de circuito equivalente utilizado para simular os dados de EIS para a condição em SPC na frequência de 2000 Hz (R_e - resistência do eletrólito; R_f - resistência do filme; R_{tc} - resistência à transferência de carga; EFC - elemento de fase constante; EFC_f - elemento de fase constante do filme).

A Tabela 4 mostra os valores de R_e , R_{tc} , C_{DCE} e N , termo que define o grau de equivalência do elemento de fase constante para um componente capacitivo, obtidos a partir da simulação dos dados de EIE usando os circuitos equivalentes da Figura 3A. Apresenta também os valores de R_e , R_{tc} , C_{DCE} , N , bem como os valores de R_f , C_{DCEf} , que são a resistência e capacitância da

dupla camada elétrica do filme, respectivamente, obtidos para o ensaio dos revestimentos de ligas Cu-Co na condição em PC na frequência de 2000 Hz.

Os valores de C_{DCE} apresentados na Tabela 4 foram calculados a partir da equação 3, apresentada na seção de Metodologia.

Tabela 4 - Valores de R_e , R_{tc} , C_{DCE} e N obtidos a partir da simulação dos dados de EIE para o aço carbono e ligas de Cu-Co em meio NaCl 0,5 mol L⁻¹ usando o circuito equivalente da Figura 3A e R_f e C_{DCEf} na condição de SPC (2000 Hz) usando o circuito equivalente da Figura 4..

Amostras	R_e (Ω)	R_{tc} (Ω cm ²)	C_{DCE} (μ F cm ⁻²)	N	R_f (Ω cm ²)	C_{DCEf} (μ F cm ⁻²)	N_f
Branco	6,31	960,4	$1,59 \times 10^{-3}$	0,746	-	-	-
Ensaio em DC	6,11	646,8	$1,12 \times 10^{-1}$	0,684	-	-	-
Ensaio em SPC (320 Hz)	4,71	1445,5	$7,68 \times 10^{-3}$	0,880	-	-	-
Ensaio em SPC (1000 Hz)	5,64	1136,8	$8,05 \times 10^{-3}$	0,910	-	-	-
Ensaio em SPC (3680 Hz)	6,09	744,8	$1,93 \times 10^{-2}$	0,750	-	-	-
Ensaio em SPC (2000 Hz)	5,04	1151,5	$1,10 \times 10^{-1}$	0,709	153,9	$5,13 \times 10^{-3}$	1,02

Os valores observados nas Tabelas 4 e 5 confirmam o que foi visto nos diagramas de EIS da Figura 2. As ligas Cu-Co obtidas por PC em 320 Hz, 1000 Hz e 2000 Hz mostraram uma resistência de transferência de carga maior que em DC, indicando que os filmes formado na superfície do substrato de aço carbono nestas condições dificultou o processo de transferência de carga. Além disso, conforme diminuiu-se a frequência de pulso aplicada o arco capacitivo aumentou. Para o ensaio na maior frequência de pulso (3680 Hz), contudo, o arco capacitivo se mostrou parecido com aquele obtido para o ensaio em DC. Esse resultado era esperado, já que ambos os filmes possuem composições de liga parecidas (72,90% m/m de Cu para o ensaio em DC e 72,62% mm de Cu para o ensaio em PC, na maior frequência de pulso 3680 Hz) e pelo efeito de decréscimo de t_{off} com o aumento da frequência de pulso.

Nota-se que os valores de C_{DCE} para essas ligas foi maior do que o do branco, evidenciando um filme com características mais condutoras. Quanto menor C_{DCE} , menor o acúmulo de carga na superfície da camada. É possível observar, porém, que os ensaios em menores frequências de pulso (320 e 1000 Hz) apresentaram C_{DCE} na mesma ordem de grandeza do aço carbono nu. Contudo, mais uma vez, os piores resultados (maiores valores de C_{DCE}) foram, mais uma vez, obtidos para o revestimento produzido por DC e aquele produzido por PC na maior frequência.

Assim, através da técnica de EIS foi possível verificar que os revestimentos de ligas Cu-Co não apresentaram uma resistência à corrosão satisfatória na densidade de 40 A m⁻², quando produzidos por corrente contínua e nem em corrente pulsada simples, quando altas frequências de pulso foram aplicadas. Essas condições levaram à formação de filmes que não foram capazes de evitar a continuidade do processo corrosivo dos substratos de aço no eletrólito. Sendo assim, revestimentos de ligas Cu-Co se mostraram mais eficientes contra a corrosão quando foram produzidos por corrente pulsada simples, em frequências mais baixas.

-Polarização Potenciodinâmica

As curvas de polarização potenciodinâmica, catódicas e anódicas, obtidas para as ligas Cu-Co e para o substrato de aço carbono no eletrólito de NaCl 0,5mol L⁻¹, estão apresentadas na Figura 5. A Tabela 6 mostra os principais parâmetros eletroquímicos, tais como potencial

de corrosão (E_{corr}), densidade de corrente de corrosão (j_{corr}) e taxa de corrosão. Esses parâmetros foram obtidos através da extrapolação das retas de Tafel.

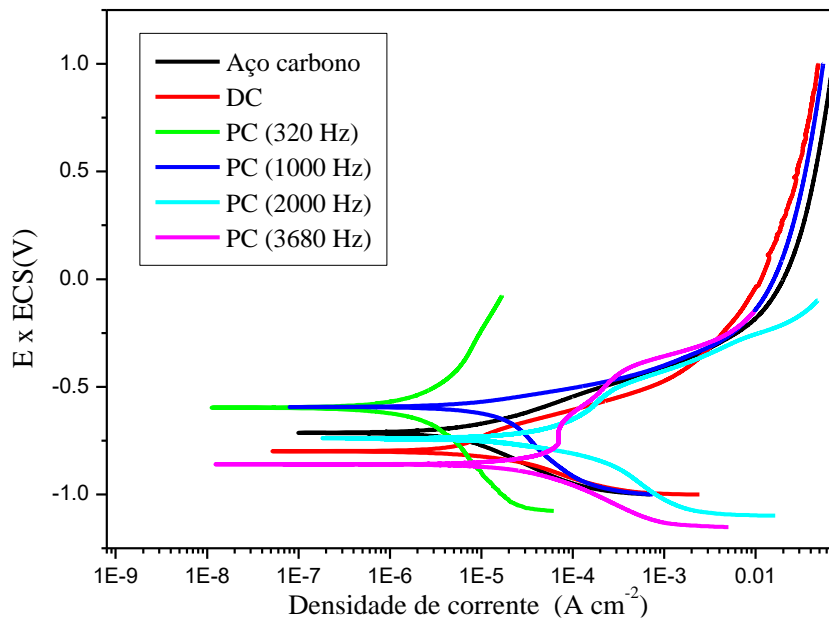


Figura 5 – Curvas de polarização para as ligas Cu-Co e para o aço carbono em meio de NaCl 0,5 mol L⁻¹

Tabela 6 – Parâmetros eletroquímicos para as ligas Cu-Co produzida em corrente contínua e em corrente pulsada (em diferentes frequências de pulso) na densidade de corrente igual a 40 A m⁻² e aço carbono em meio de NaCl 0,5 mol L⁻¹.

Amostras	E_{corr} (mV)	j_{corr} (A/cm ²)	Taxa _{corr} (mm/ano)
Aço carbono	-715	$5,68 \times 10^{-6}$	0,132
DC	-829	$2,28 \times 10^{-5}$	0,530
SPC (320 Hz)	-578	$1,24 \times 10^{-6}$	0,033
SPC (1000 Hz)	-567	$1,28 \times 10^{-5}$	0,315
SPC (2000 Hz)	-705	$1,55 \times 10^{-5}$	0,380
SPC (3680 Hz)	-855	$1,87 \times 10^{-5}$	0,460

É possível perceber, na Figura 5, que as únicas curvas de polarização de ligas Cu-Co que se encontram deslocadas para menores valores de potencial de corrosão, em comparação com as curvas obtidas para o substrato de aço carbono nu, foram aquelas produzidas em PC, nas menores frequências de pulso (320 e 1000 Hz). Esse resultado, também evidenciado na Tabela 6, indica a formação de filmes mais protetores nessas condições. Contudo, apenas o revestimento produzido por PC em 320 Hz apresentou uma diminuição do processo corrosivo para os ensaios nessas condições, conforme verificado pelos valores de j_{corr} e da Taxa de corrosão, na Tabela 6, confirmando o que havia sido observado pela EIE. Já as demais condições não se mostraram favoráveis para proteção à corrosão.

Caracterização morfológica (MEV)

As microscopias obtidas para os revestimentos de ligas Cu-Co, em PC com diferentes frequências de pulso e em DC, na densidade de corrente de 40 A m⁻², são apresentadas na Figura 6, com um aumento de 10.000X.

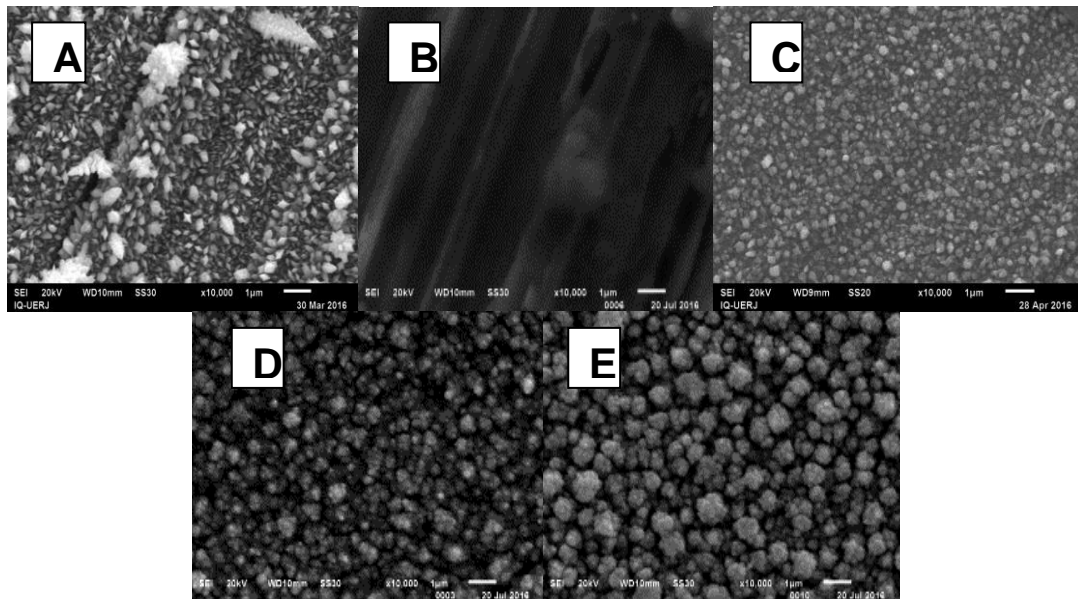


Figura 6 – Microscopias para os revestimentos de ligas Cu-Co, com aumento de 10.000X produzidas por eletrodeposição galvanostática por: (A) Corrente contínua (B) Corrente pulsada com frequência de pulso de 320 Hz (C) Corrente pulsada com frequência de pulso de 1.000 Hz (D) Corrente pulsada com frequência de pulso de 2.000 Hz e (E) Corrente pulsada com frequência de pulso de 3.680 Hz.

A Figura 6A mostra que o revestimento produzido por corrente contínua apresentou uma superfície com grãos irregulares, alguns com características dendríticas, muito reportada em estudos de ligas de cobre (26-28). Essa morfologia dendrítica sugere uma baixa aderência do revestimento à superfície (28), formando um revestimento não ideal para a proteção à corrosão, como foi visto nos ensaios eletroquímicos. Nas deposições realizadas por corrente pulsada, nas Figuras 6C, 6D e 6E, é possível verificar uma superfície de liga Cu-Co em forma de grãos, bem distribuídos de uma forma geral. Esse tipo de morfologia também foi reportado na literatura para ligas de cobre (29). Pode-se perceber que o tamanho dos grãos se relacionou com a frequência de pulso aplicada proporcionalmente, sendo que na Figura 6B, onde a menor frequência de pulso foi aplicada, os grãos têm tamanhos tão pequenos que não são verificados com essa técnica. Por outro lado, o tamanho do grão aumentou para maiores valores de frequência de pulso, tendo um maior tamanho no revestimento produzido na maior frequência de pulso (Figura 6E). Grãos menores proporcionam um melhor recobrimento do substrato, produzindo ligas com boas propriedades anticorrosivas. Logo, esse resultado concorda com os ensaios de impedância eletroquímica e polarização potenciodinâmica.

Conclusões

Revestimentos de liga Cu-Co foram produzidos sobre aço carbono, usando eletrodeposição por corrente contínua (DC) e pulsada (PC), a partir de banhos a base de tartarato. Os resultados de análise química mostraram que ligas com maior presença de Cu em sua composição foram observadas em todas condições estudadas.

Foi observado um aumento da resistência à corrosão com a utilização de corrente pulsada na produção dos revestimentos e, em especial, com a diminuição da frequência de pulso aplicada. A partir das análises de MEV foi possível verificar que o revestimento produzido

por corrente contínua mostrou uma morfologia heterogênea, quando comparada aos revestimentos produzidos por corrente pulsada. Foi possível perceber também que o tamanho de grãos diminuiu com o decréscimo da frequência de pulso aplicada, formando filmes mais compactos. O revestimento que apresentou as melhores propriedades anticorrosivas foi produzido usando a menor frequência de pulso (320 Hz), o qual exibiu composição de 84,65% m/m Cu e 15,35% m/m Co, e uma eficiência de 65%.

Desse modo, pode-se concluir que o parâmetro frequência de pulso tem influência na produção de revestimentos metálicos de liga Cu-Co com características anticorrosivas.

Referências bibliográficas

(1)AFSHAIR,A., DOLATI, A.G., GHORBAIN, M. Electrochemical characterization of the Ni-Fe alloy electrodeposition from chloride-citrate-glycolic acid solutions. **Materials Chemistry and Physics**, 77, 352, 2002.

(2)CASELLA, Innocenzo G. Electrodeposition of cobalt oxide films from carbonate solutions containing Co(II)-tartrate complexes. Italy, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 520, p.119-125, 2002.

(3)MOHAMED, A.E.,RASHWAN, S.M.,KAMEL, M.M. Electrodeposition of Co-Cu alloy coatings from glycinate baths, **Journal of Applied Electrochemistry**. 33, p.1085-1092, 2003.

(4)FARIAS, L.T., LUNA, A.S., do LAGO, D.C.B., SENNA, L.F., Influence of cathodic current density and mechanical stirring on the electrodeposition of Cu-Co alloys in citrate bath, **Materials Research**, 11, p. 1-9, 2008.

(5)GARCIA, J.R.; LAGO, D. C. B.; SENNA, L. F. Electrodeposition of cobalt rich Zn-Co alloy coatings from citrate bath. **Materials Research**, v.17, n.4, p. 947-957, 2014.

(6)LIMA, T.G., ROCHA, B.C.C.A., BRAGA, A.V.C., do LAGO, D.C.B., LUNA, A.S., SENNA, L.F. Response surface modeling and voltammetric evaluation of Co-rich Cu-Co alloy coatings obtained from glycine baths. **Surface & Coatings Technology**, 276, p.606-617, 2015.

(7)LEITH,S.D., WANG, W., SCHWARTZ, D.T., Characterization of Ni_xFe_{1-x} ($0.10 < x < 0.95$) Electrodeposition from a Family of Sulfamate Chloride Electrolytes, **Journal Electrochemistry Society**. 145 2827,1999.

(8)OSAKA, T. Electrodeposition of highly functional thin films for magnetic recording devices of the next century. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 20, p. 3311-3321, 2000.

(9) JUAREZ, G., VILLAFUERTE, M., HELUANI, S., FABIETTI, L. M. and URRETA, S. E. Magnetic, resistive and magnetoresistive properties of melt spun CoCu alloys. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 320, n. 14, p. 22-24, 2008.

- (10)MEBED, A. M.; HOWE, J. M. Spinodal induced homogeneous nanostructures in magnetoresistive CoCu granular thin films. **Journal of applied physics**, v. 100, n. 7, p. 074310, 2006.
- (11)SILVA, F.L.G., CRUZ V.G.M., GARCIA, J.R., LUNA, A.S., LAGO, D.C.B. and SENNA, L.F. Response surface analysis to evaluate the influence of deposition parameters on the electrodeposition of Cu-Co alloys in citrate médium. **Journal of Applied Electrochemistry**. 38(12), p.1763-1769, 2008.
- (12)SILVA, F. L. G., LAGO, D. C. B., D'ELIA, E., SENNA, L. F. Electrodeposition of Cu–Zn alloy coatings from citrate baths containing benzotriazole and cysteine as additives. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 40, p. 2013–2022, 2010.
- (13)MELO, L. C., LIMA-NETO, P, CORREIA, A. N. The influence of citrate and tartrate on the electrodeposition and surface morphology of Cu–Ni layers. **Journal of Applied Electrochemistry**, 41, p.415–422, 2011.
- (14)ANUAR, K., ZAINAL, Z.,SARAVANAN, N., e ASIKIN, N. **Fizyko-Khimichna Mekhanika Material** iv, 44 (2), p. 115–117, 2008.
- (15)AL-DAJANI, Mohammad TM et al. Monoclinic polymorph of poly [aqua (μ 4-hydrogen tartrato) sodium]. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, v. 66, n. 2, p. 138-139, 2010.
- (16)LABUTINA, M. L. et al. Second-order nonlinear susceptibilities of the crystals of some metal tartrates. **Crystallography Reports**, v. 56, n. 1, p. 72-74, 2011.
- (17)DANIEL, D. J.; RAMASAMY, P. Studies on the nonlinear optical single crystal: ammonium D, L-tartrate ($C_4H_9NO_6$). **Materials Research Bulletin**, v. 47, n. 3, p. 708-713, 2012.
- (18)BALLESTEROS, J.; CHAINET, E.; OZIL, P.; MEAS, Y. ; TREJO, G. Electrodeposition of Copper from Non-Cyanide Alkaline Solution Containing Tartrate. *Int. Journal of Electrochemistry Science*, v. 6, p. 2632-2651, 2011.
- (19) FERREIRA, F.B.A, SILVA, F.L.G, LUNA A.S. et al, Response surface modeling and optimization to study the influence of deposition parameters on the electrodeposition of Cu–Zn alloys in citrate medium. **Journal of Applied Electrochemistry**, Rio de Janeiro, Brasil, 37:473, 2007.
- (20)SENNA, L.F. de; DÍAZ, S.L.; SATHLER, L. Eletrodeposition of copper-zinc alloys in pyrophosphate-based electrolytes. **Journal of Applied Electrochemistry** . v.33, 12 p. 1155-1161, 2003.
- (21) Souza, T. M., Senna, L.F., do Lago, D.C.B. **Eletrodeposição de revestimentos de ligas metálicas contendo cobre e cobalto empregando um eletrólito ambientalmente amigável**. Trabalho publicado em anais do XXII Congresso brasileiro de engenharia e ciência dos materiais, Natal, RN, CBECIMAT, 2016.

-
- (22)CHANDRASEKAR, M.S.; PUSHPAVANAM, M. Pulse and pulse reverse plating—Conceptual, advantages and applications. **Electrochimica Acta**.V. 53, p. 3313–3322. 2008.
- (23)CHANDRASEKAR, M. S.; SHANMUGASIGANAMI, S.; PUSHPAVANAM, M. Morphology and texture of pulse plated zinc–cobalt alloy. **Materials Chemistry and Physics**. No 115, p. 603–611. 2009.
- (24) J. R. Garcia, D. C.B. do Lago, D. V. Cesar, L F. Senna. Pulsed cobalt-rich Zn–Co alloy coatings produced from citrate baths, **Surface & Coatings Technology** (2016).
- (25)CARVALHO, L.A.D.; ANDRADE, A.R.D.; BUENO, P.R. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. **Química Nova**, v.29, n. 4, p. 796-804, 2006.
- (26)KARAAGAC, O., ALPER, M., KOCKAR, H. Characterisations of CoCu films electrodeposited at different cathode potentials. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 322, p.1098–1101, 2010.
- (27)CROUSIER, J., BIMAGHRA, I. Effect of nickel on the electrodeposition of copper. **Journal of applied electrochemistry**, 23, p. 775-780, 1993.
- (28)SILVA JR., J.C.S. **Estudo de eletrodeposição de ligas Cu-Sn em meio de citrato de sódio**. 2013. 143f. Dissertação (Mestrado) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.
- (29)ZANELLA, C.; XING, S. ; DEFLORIAN, F. Effect of electrodeposition parameters on chemical and morphological characteristics of Cu–Sn coatings from a methanesulfonic acid electrolyte. **Surface and Coatings Technology**, v. 236, p. 394-399, 2013.