

Estudo cinético da eletrodeposição de ligas CoNi a partir de banhos de cloreto contendo glicina

André de Carvalho Frank (IC)*, Paulo Teng An Sumodjo (PQ)

E-mail: andre@frank.com.br*

Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química, Universidade de São Paulo

Palavras Chave: cinética, eletrodeposição, ligas CoNi, glicina, nucleação e crescimento, transientes de corrente.

Introdução

Ligas metálicas à base de cobalto depositadas eletroquimicamente como filmes finos possuem propriedades mecânicas e magnéticas, sendo aplicadas em tecnologias de ponta. Dentre essas a liga CoNi destaca-se por ter boas propriedades magnéticas devido ao Co e resistência à corrosão devido ao Ni [1]. A eletrodeposição é um processo vantajoso tanto econômica como energeticamente para a obtenção dessa e de outras ligas metálicas. Em eletrodeposições, a presença de um aditivo em solução traz diversas vantagens, como a formação de ligas mais homogêneas e aderentes, aumento na eficiência energética do processo e uma alteração na cinética do mesmo. A liga CoNi foi pouco estudada com relação ao papel do aditivo durante a eletrodeposição.

Este trabalho é complementar ao estudo da eletrodeposição de Co e Ni separadamente, buscando caracterizar cineticamente a eletrodeposição da liga CoNi a partir de banhos de cloreto contendo glicina ($C_2H_5O_2N$) como aditivo.

Resultados e Discussão

Filmes de CoNi foram eletrodepositados a partir de dois banhos (sistemas I e II), como mostrado na **Tab. 1**. Os pHs foram ajustados para 4,0 e 4,8, pois tais valores de pH apresentaram as maiores eficiências de corrente nas deposições de Co e Ni individualmente. A proporção molar entre Ni^{2+} e Co^{2+} foi fixada em 4:1, relação já utilizada em outros estudos com os dois metais como aquela que gera um bom depósito. As soluções foram desoxigenadas borbulhando-se nitrogênio e os experimentos foram realizados à temperatura ambiente. Os eletrodos utilizados foram carbono vítreo (substrato), fio de platina (auxiliar), e Ag/AgCl (referência).

Tabela 1. Concentrações das substâncias presentes nas soluções estudadas, em mol L⁻¹.

Sistema	Co ²⁺	Ni ²⁺	Glicina	NaCl	pH
I	0,0375	0,15	0,1875	1,94	4,0
II	0,0375	0,15	0,1875	1,94	4,8

Seguiu-se a seguinte seqüência de etapas neste trabalho: estudo por voltametrias cíclicas; realização das cronoamperometrias; análise dos transientes de corrente utilizando modelos matemáticos, desenvolvidos por Sharifker e Hills [2], que descrevem os processos de nucleação e crescimento; cálculo dos parâmetros de deposição: número de sítios ativos (N), taxa de crescimento de sítios (AN_0) e coeficiente de difusão (D).

Nas voltametrias cíclicas, verifica-se a presença de crossover de nucleação [3] e apenas um pico de redução, mas dependendo do potencial de limite catódico adotado há mais de um pico de oxidação.

Nos transientes de corrente, há formação de dois picos de nucleação quando o potencial aplicado é baixo. A formação dos primeiros núcleos metálicos da liga, composto prioritariamente por Co ou Ni, ocorre de forma progressiva; em seguida, instantaneamente ou progressivamente, ocorre a formação e o crescimento 3-D dos núcleos majoritários da liga. Depois, os núcleos se juntam formando grãos e, quando as bordas destes se juntam, a área eletroativa diminui e a corrente cai, formando o segundo pico de nucleação. Em tempos longos, o processo é controlado por difusão.

Os parâmetros cinéticos de deposição N e AN_0 , em todos os sistemas, cresceram de forma exponencial conforme o potencial aplicado era mais negativo. Como era esperado, D se manteve praticamente constante em função do potencial.

Conclusões

A cinética de deposição de CoNi em meio com glicina segue o modelo de nucleação progressiva na formação da fase associada ao pico 1 e na maioria dos casos na fase associada ao pico 2; nesta, porém, há um misto entre nucleação progressiva e instantânea. Não há diferença de comportamento quando se altera o pH de 4,0 para 4,8.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP e ao CNPq.

¹ Bertazzoli, R.; Sousa, M.F.B. *J. B. C. S.* **1997**, 8, 357.

² Sharifker, B.; Hills, G. *Electrochim. Acta* **1983**, 28, 879.

³ Fletcher, S.; *Electrochim. Acta* **1983**, 28, 917.

