

**ESTUDO DA VOLTAMETRIA  
DE DISSOLUÇÃO ANÓDICA APLICADA À  
CODEPÓSITOS DE NIZN**

*Este exemplar corresponde  
à redação final da Tese  
defendida pelo aluno  
Rubens de Andrade Jr. e  
aprovada pela comissão julgadora  
em 05 de Abril de 1989*

**Rubens de Andrade Junior**

**Orientadora: Margarita Ballester C. Santos**

**TESE DE MESTRADO defendida no  
Instituto de Física Gleb Wataghin ,  
UNICAMP, em 1 de fevereiro de 1989**

CLASSIF. ....

AUTOR.....

V. IX

TOMBO B. / 101125

I. FÍSICA - UNICAMP

n.º c. T.M.

n.º a. Am 24 e

od. v. ex

n.º tomo, T.M. 744

19. 65-2

**Aos meus amigos**

## RESUMO

Estudou-se a voltametria de dissolução anódica *in situ* aplicada à codepósitos de NiZn, eletrodepositados galvanostaticamente, em 2 soluções diferentes, sobre eletrodo girante de Pt. Analisou-se o comportamento dos voltamogramas de dissolução anódica com relação à variação da carga na deposição e a variação da velocidade de varredura na dissolução, sendo que os picos do voltamograma apresentaram um comportamento similar ao de filmes de um único componente. Os codepósitos e resíduos de codepósitos semi-dissolvidos até um determinado pico, no caso de uma das soluções, foram analisados por absorção atômica, microanálise e difratometria de R-X e caracterizados morfologicamente por microscopia óptica e eletrônica de varredura. Concluiu-se que no caso estudado os diferentes picos relacionam-se com diferentes modos de dissolução, havendo tanto dissolução preferencial quanto simultânea e que a eletrodissolução é controlada pelo passo eletroquímico.

## ABSTRACT

The *in situ* potentiodynamic stripping behaviour of NiZn electrodeposits on the surface of a Pt rotating electrode was investigated. The effect on anodic stripping voltamograms of the rate of change of potential and of the amount of metals on the electrode are analysed based on the behaviour of the polarization curves for a single metal. It was found that dissolution process is controlled by the electrochemical step. Complete and partially striped electrodeposits were characterized by atomic absorption, microanalysis and X-Ray diffraction. It was concluded that 2 or 3 current peaks present in the stripping voltamograms are related to the preferential electrodedissolution of Zn, meanwhile the more anodic peak is the simultaneous dissolution of Ni and Zn of a Ni<sub>50</sub>Zn phase.

## AGRADECIMENTOS

A Dra. Margarita Ballester C. Santos, pela orientação e apoio indispensáveis a este trabalho.

A Dra. Annette Gorenstein pelo apoio e sugestões a este trabalho.

Ao Dr. C.V. D'Alkaine pelas discussões acerca deste trabalho e pelas sugestões.

Ao Dr. José Walter Matins do departamento de Química Analítica do IQ-UNICAMP pelas medidas de absorção atômica.

A Dra. Iris C. Torriani pelas medidas de difração de R-X e pelas discussões e sugestões.

Ao laboratório de Hidrogênio da UNICAMP, em especial à Ennio Peres da Silva e a Josiane A. Fidélis pelo apoio e suporte prestado em diversas etapas deste trabalho.

Ao Dr. João Roberto Moro pela colaboração nas mais diversas ocasiões.

A Carmen Beatriz Pedroso pela colaboração.

A Rita Helena Buso Jacou do laboratório de metalografia da FEC pelas fotografias de microscópio óptico.

Ao Roberto Rocha de Souza Pinto, pelas medidas no microscópio eletrônico de varredura.

Ao Airton José Lourenço e Luiz Antonio Santiago pelos serviços técnicos.

Ao José Carlos Finezi pelos serviços de Vidraria.

Ao pessoal da seção de desenho, em especial ao Vasco Souto Queiroz pelos desenhos.

A Elci Ribeiro da Silva pela datilografia.

A todos que de maneira direta ou indireta contribuíram para este trabalho.

Ao CNPq, CAPES e UNICAMP pelo suporte financeiro.

# INDICE

|   |    |
|---|----|
| 1 - Introdução.....   | 01 |
| 2 - Fundamentos.....  | 03 |
| 2.1 -Introdução.....  | 03 |
| 2.2 -Dissolução Anódica de Ligas Metálicas<br>Binárias (Fundidas).....                            | 04 |
| 2.3 -Voltametria de Dissolução Anódica de<br>Filmes Metálicos de um Único Componente.....         | 08 |
| 2.4 -Dissolução Anódica de Filmes de Ligas<br>Eletrodepositadas.....                              | 11 |
| 2.5 -Dissolução Galvanostática de Filmes de<br>Ligas Eletrodepositadas.....                       | 14 |
| 3 - Procedimento Experimental.....  | 15 |
| 3.1 -Codeposição de NiZn.....   | 15 |
| 3.2 -Caracterização dos Codepósitos e Resíduos de<br>Codepósitos Semi-Dissolvidos.....            | 18 |
| 4 - Resultados .....  | 20 |
| 4.1 -Introdução.....  | 20 |
| 4.2 -Comportamento dos Voltamogramas.....   | 21 |
| 4.2.1 -Efeito da variação da<br>carga passada na deposição.....                                   | 21 |
| 4.2.2 -Efeito da variação da velocidade de varredura<br>na voltametria de dissolução anódica..... | 25 |
| 4.3 -Dissolução Galvanostática.....   | 31 |
| 4.4 -Caracterização dos Codepósitos e Resíduos<br>Após a Dissolução Parcial.....                  | 33 |
| 4.4.1 -Análise da composição química por<br>absorção atômica.....                                 | 33 |
| 4.4.2 -Microanálise e caracterização morfológica.....   | 35 |
| 4.4.3 -Análise por difração de Raios-X.....   | 40 |
| 5 - Discussão dos Resultados e Conclusões.....  | 47 |
| Referencias Bibliográficas.....   | 51 |

## III - INTRODUÇÃO

O objetivo central desta tese foi o estudo da voltametria de dissolução anódica aplicada a codepósitos de NiZn, sob o aspecto do comportamento dos voltamogramas com relação à variação dos parâmetros inerentes à técnica e na tentativa de interpretar os picos presentes no mesmo.

A voltametria de dissolução anódica é realizada por meio de uma varredura de potencial com direção anódica, durante a qual o codepósito é dissolvido. O voltamograma resultante, o qual é o registro da corrente de dissolução vs potencial, apresenta picos, os quais presumem-se estar relacionados com a composição e estrutura de fases do filme. A formação de picos se dá apenas para codepósitos finitos (filmes), ou seja para que haja a formação de picos é necessário que todo o material seja dissolvido durante o experimento.

Esta técnica foi desenvolvida para análise de íons metálicos em solução<sup>1</sup> e sugerida como técnica de análise de codepósitos metálicos inicialmente por C. V. D'Alkaine e Annette Gorenstein<sup>2,3</sup> e posteriormente por S. Swathirajan<sup>4</sup>.

C. V. D'Alkaine e A. Gorenstein propõem o uso da voltametria de dissolução anódica *ex situ*, em uma solução onde não estejam presentes os componentes da liga em estudo, o que permite o uso da técnica na análise de filmes de ligas de origens diversas e a correlação dos resultados. Já S. Swathirajan propõe seu uso *in situ*, o que a torna uma ferramenta útil no estudo do processo de eletrodeposição de ligas.

Não há até o presente momento formulação ou modelo, que sejam do nosso conhecimento, que permita o entendimento completo da eletrodissolução de filmes de ligas metálicas binárias. Por este motivo apresenta-se no capítulo 2 uma síntese dos dados experimentais e modelos encontrados na literatura acerca da dissolução anódica de ligas binárias maciças a formulação matemática proposta por Kh. Z. Brainina e G. V. Yarunina para

filmes de um único componente e a proposta por S. Swathirajan para filmes de ligas binárias eletrodepositadas.

Neste trabalho estudou-se a voltametria de dissolução anódica aplicada à codepósitos de NiZn, eletrodepositados galvanostaticamente sobre um eletrodo girante de Pt.

Os codepósitos de NiZn foram escolhidos como objeto de estudo devido à sua utilidade como revestimento anti-corrosivo<sup>5</sup> e como meio de obtenção de superfícies catalíticas<sup>6,7</sup> para a produção de H<sub>2</sub>.

Com o objetivo de analisar o comportamento dos voltamogramas em função dos parâmetros inerentes à técnica, analisou-se o efeito da variação da carga na deposição e da velocidade de varredura nos voltamogramas e comparou-se com o comportamento de filmes de um único componente.

Os codepósitos e resíduos de codepósitos semi-dissolvidos, até um determinado pico, foram analisados por absorção atômica, microanálise e difratometria de Raios-X e caracterizados morfológicamente por microscopia óptica e eletrônica de varredura, objetivando interpretar os picos dos voltamogramas de dissolução anódica.

Nas condições utilizadas no presente trabalho a eletrodissolução é controlada pelo passo eletroquímico e os diferentes picos relacionam-se com diferentes modos de dissolução, havendo tanto dissolução preferencial quanto simultânea.

## 2 - FUNDAMENTOS

### 2.1-INTRODUÇÃO

A dissolução anódica de codepósitos metálicos como técnica de análise dos próprios codepósitos começou a ser desenvolvida recentemente, sendo que os mecanismos envolvidos na eletrodissolução de ligas ainda não estão claramente estabelecidos.

No intuito de fornecer subsídios para a discussão dos resultados obtidos neste trabalho, apresenta-se neste capítulo uma síntese dos dados experimentais e modelos, encontrados na literatura acerca da dissolução anódica de ligas binárias maciças, e formulações da voltametria de dissolução anódica para filmes metálicos e de ligas.

A dissolução anódica de filmes metálicos, de um único componente ou liga, difere da dissolução anódica de ligas maciças uma vez que no caso de filmes temos a dissolução completa destes durante o experimento, enquanto que no caso da dissolução de ligas maciças apenas parte do material existente é dissolvido, nos tempos de dissolução usuais destes experimentos.

Os estudos acerca de ligas metálicas maciças são úteis no entendimento dos mecanismos envolvidos na dissolução dos componentes e das condições nas quais esta se processa seletivamente para um determinado componente.

Uma formulação da voltametria de dissolução anódica para filmes de um único componente, ou seja um único metal, é apresentada com o objetivo de auxiliar a análise do comportamento dos voltamogramas de dissolução anódica de filmes de ligas quando variados os parâmetros relacionados à voltametria de dissolução anódica.

O voltamograma resultante da varredura anódica em um filme de um único componente geralmente apresenta um único pico, devido à dissolução completa do filme, enquanto o resultante da dissolução

de um filme de liga pode apresentar um conjunto de picos relacionados com a estrutura e composição do mesmo.

Apresenta-se também a única formulação da voltametria de dissolução anódica encontrada na literatura para filmes de ligas eletrodepositadas.

## 2.2-DISSOLUÇÃO ANÓDICA DE LIGAS METÁLICAS BINÁRIAS(FUNDIDAS)

Neste item inicialmente serão apresentadas evidências experimentais, obtidas na literatura, acerca da dissolução anódica de ligas binárias e a seguir alguns mecanismos propostos para a dissolução preferencial. A dissolução anódica de ligas maciças é realizada tanto galvanostaticamente como potenciostaticamente, sendo mais usual a dissolução galvanostática.

A dissolução anódica de ligas de fase única (homogêneas) pode ocorrer simultaneamente, com os componentes dissolvendo-se na mesma proporção em que estes se encontram na liga (dissolução simultânea), ou seletivamente, com o componente menos nobre dissolvendo-se preferencialmente (dissolução preferencial ou seletiva), o que leva ao enriquecimento superficial da liga com o componente mais nobre.

Para que a dissolução preferencial ocorra é necessário, mas não suficiente, que a diferença entre os potenciais reversíveis dos componentes, na solução de dissolução, seja suficientemente grande<sup>B</sup> (muito maior que  $(RT/F)$  ).

Nos casos relatados na literatura observa-se que em ligas ricas no metal menos nobre a dissolução preferencial é mais significativa, ocorrendo inclusive em densidades de corrente relativamente altas, enquanto em ligas ricas no metal mais nobre esta ocorre apenas em densidades de corrente baixas, tornando-se simultânea com o aumento da densidade de corrente.

Rambert e Landolt<sup>15,16</sup> observaram na dissolução anódica de ligas de paládio (AgPd, CuPd, NiPd) e da liga AgAu, em uma solução aquosa saturada com LiCl, que o modo de dissolução em uma dada

densidade de corrente ( $10^{-3}$  A/cm<sup>2</sup>) depende da quantidade relativa dos metais, ocorrendo a dissolução preferencial em ligas ricas no metal menos nobre.

Na liga Cu<sub>30</sub>Zn, rica no metal mais nobre, Pickering e Byrne<sup>11</sup> observaram a dissolução preferencial do Zn apenas em densidades de corrente baixas ( $10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup>).

No estudo de ligas de CuZn (Cu<sub>30</sub>Zn (latão  $\alpha$ ), Cu<sub>65</sub>Zn (latão  $\gamma$ ), e Cu<sub>86</sub>Zn (latão  $\xi$ )) e CuAu (Cu<sub>13</sub>Au e Cu<sub>18</sub>Au, soluções sólidas) Pickering e Byrne<sup>11,13</sup> observaram que as curvas de corrente *versus* potencial dividiam-se em duas regiões, uma região de baixa densidade de corrente (da ordem de  $10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>) abaixo de um determinado potencial crítico, onde a densidade de corrente era independente do potencial e uma região acima deste potencial onde a densidade de corrente incrementava fortemente com o aumento do potencial. Sendo que o potencial crítico variava em função da concentração relativa de metal mais nobre, tornando-se mais nobre com o aumento desta.

Em todas as ligas estudadas foi observada a dissolução preferencial acima e abaixo do potencial crítico, exceto na liga Cu<sub>30</sub>Zn em que o potencial crítico coincidia com o início da dissolução simultânea. Na liga Cu<sub>83</sub>Zn não foi observada a região de baixa corrente porque o potencial crítico neste caso era próximo ao potencial reversível da liga na solução.

Na dissolução preferencial acima do potencial crítico foi observada a formação de uma camada porosa rica no metal mais nobre. Esta camada porosa, no caso da liga Cu<sub>10</sub>Au, gera um aumento da área superficial real<sup>10</sup> de um fator que varia de 20 à mais de 100.

Utilizando técnicas de difração de R-X e difração de elétrons, Pickering<sup>9,12</sup> mostrou a existência de um gradiente de concentração do metal menos nobre na camada porosa enriquecida com o metal mais nobre em ligas CuAu e CuZn. Em ligas CuZn homogêneas de diferentes fases intermetálicas, ricas em Zn, observou que o enriquecimento de Cu da camada porosa leva à formação de fases intermediárias, não presentes inicialmente, mais ricas em Cu, havendo ainda nestas um gradiente de composição química. Nas ligas de CuAu foi observada também a formação de microcristais de Au puro.

Pickering observou em uma liga heterogênea CuZn contendo duas fases,  $\eta$  e  $\xi$ , que a fase mais rica em Zn (fase  $\eta$ ) dissolveu-se mais rapidamente<sup>12</sup>, durante a dissolução preferencial do Zn.

Gniewek et al<sup>17</sup> observaram na dissolução preferencial de ligas CuPd, no intervalo de composições de 0 a 30% de Pd, que a composição superficial, sob condições estacionárias em um dado potencial, é independente da composição da liga.

Do estudo da morfologia de ligas de CuMg (Cu25Mg e Cu50Mg, ambas soluções sólidas), antes e após a dissolução preferencial do Mg, Keir e Pryor<sup>18</sup> concluíram que os grãos da liga mantêm o seu tamanho e morfologia após a dissolução preferencial do Mg, porém com uma estrutura porosa.

Pryor e Fister<sup>19</sup> estudando a dissolução potencioestática das ligas CuAl, CuMg, CuZn e CuNi em um potencial fixado onde a dissolução preferencial do componente menos nobre ocorria, mostraram que a taxa de dissolução deste decrescia na seguinte ordem: CuAl > CuMg > CuZn > CuNi, o que difere da ordem de decrescimento dos coeficientes de difusão destes nas ligas. Pryor e Fister também conseguiram obter uma relação linear empírica, para as ligas CuAl e CuZn, entre o logaritmo da quantidade do componente menos nobre dissolvida e a fração molar deste na liga, sendo que o fator de proporcionalidade relacionar-se-ia qualitativamente com o potencial reversível deste.

Nos casos em que ocorre dissolução simultânea em ligas cujos componentes tem seus potenciais reversíveis na solução de dissolução bem separados, esta geralmente é precedida por um período de indução em que há dissolução preferencial levando à um enriquecimento superficial da liga com o componente mais nobre, conforme mostrado por Holliday e Pickering<sup>14</sup> para o latão  $\alpha$  (Cu30Zn) (estimando-se uma profundidade do enriquecimento superficial da ordem de 100 Å).

Rambert e Landolt<sup>15,16</sup> também observaram o enriquecimento superficial com o componente mais nobre na dissolução anódica de ligas de Pd (AgPd, CuPd e NiPd) após estas atingirem o estado estacionário de dissolução simultânea, (a profundidade estimada do enriquecimento superficial foi da ordem de 50 Å).

Polunin *et al*<sup>20</sup> usando técnicas de marcação radioativa de elementos mostraram que na dissolução da liga Cu44Zn (latão  $\beta$ ), sob condições de introdução contínua de íons de Cu na solução, existe um período inicial de dissolução preferencial do Zn, seguido de um período de dissolução simultânea e outro subsequente de dissolução preferencial do Zn. Este último período seria uma pseudo dissolução preferencial, e ocorreria por um mecanismo secundário de dissolução redeposição quando a concentração dos íons de cobre na solução atingisse um determinado valor.

#### *Mecanismos propostos para a dissolução preferencial*

Pickering e Wagner propõem como mecanismo principal da dissolução preferencial a difusão volumétrica no interior da liga facilitada pela injeção de mono e divacâncias<sup>8</sup>.

A injeção de divacâncias somada ao aumento de área real devido à formação da camada porosa em potenciais acima do potencial crítico explicaria a dissolução preferencial mesmo em densidades de corrente elevadas (da ordem de  $10 \text{ mA/cm}^2$ , para o caso do CuAu).

A formação de gradientes de concentração de Cu na dissolução da liga CuAu e a formação de novas fases na dissolução de ligas CuZn, ricas em Zn, corroboram esta proposição<sup>9,12</sup>.

Keir e Pryor<sup>18</sup> propõe que a dissolução preferencial do metal menos nobre seja primariamente controlada pela diferença entre o potencial reversível deste na liga e o potencial no qual a liga é mantida, sendo a superfície porosa formada por um rearrançamento superficial de curto alcance após remoção eletroquímica do elemento menos nobre da superfície e pela aniquilação de possíveis vacâncias formadas com esta remoção. Este rearrançamento permitiria o acesso da solução às camadas inferiores da liga e a consequente continuidade do processo.

A relação empírica entre a quantidade do componente menos nobre dissolvida, a fração molar do componente na liga e o potencial reversível deste encontrada por Pryor e Fister<sup>19</sup> juntamente com a diferença encontrada entre a ordem de decrescimento dos coeficientes de difusão em estado sólido dos componentes menos

nobres das ligas CuAl, CuHg, CuZn e CuNi e a ordem de decréscimo da cinética de dissolução preferencial dos componentes menos nobres, corroboram o modelo proposto por Keir e Pryor.

## 2.3-VOLTAMETRIA DE DISSOLUÇÃO ANÓDICA DE FILMES METÁLICOS DE UM ÚNICO COMPONENTE

Apresenta-se a seguir a formulação de Brainina e Yarunina<sup>21</sup> para a voltametria de dissolução anódica de um filme metálico de um único componente e alguns resultados obtidos por Brainina e colaboradores a partir desta formulação, por aproximações e solução numérica das equações.

A formulação foi feita para um filme metálico depositado sobre um eletrodo plano, sólido e inerte, em repouso em uma solução contendo o íon metálico e um excesso de eletrólito inerte. O sistema é abordado como unidimensional com o comportamento da corrente em função do potencial influenciado apenas pelas trocas de carga na superfície do eletrodo e pela difusão iônica. Nestas condições o potencial é dado pela equação característica de corrente-potencial (variante da equação de Butler-Volmer):

$$(1) \quad I = zfSK_s [ a_T \exp((1 - \alpha)zf(E_1 + vt - E')) - C(0,t) \exp(-\alpha zf(E_1 + vt - E')) ]$$

onde  $a_T$  é a atividade do metal depositado,  $K_s$  e  $\alpha$  são a constante de velocidade e coeficiente de transferência de carga respectivamente (constantes cinéticas),  $C(0,t)$  é a concentração dos íons metálicos na superfície do eletrodo no instante  $t$ ,  $(E_1 + vt)$  é o potencial aplicado ( $E_1$  é o potencial inicial e  $v$  a velocidade de varredura),  $S$  a área do eletrodo,  $E'$  é o potencial padrão da reação e  $f = F/RT$ .

A intensidade de corrente em função da concentração dos íons metálicos na superfície do eletrodo pode ser derivada da primeira

lei de Fick e da definição de corrente em função do fluxo de íons num eletrólito obtendo-se:

$$(2) \quad I = zFSD \left[ \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0}$$

onde  $C(x,t)$  é a concentração do íon metálico no instante  $t$  a uma distância  $x$  do eletrodo e  $D$  é o coeficiente de difusão.

Considera-se a concentração dos íons metálicos nas vizinhanças do eletrodo descrita pela seguinte equação diferencial (2ª lei de Fick):

$$(3) \quad \frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2}$$

com a seguinte condição de contorno (derivada da equação (1) e (2)):

$$(4) \quad \left[ \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} = \left( \frac{K_s}{D} \right) \left[ a_T \exp((1 - \alpha) z f(E_1 + vt - E')) - C(0,t) \exp(-\alpha z f(E_1 + vt - E')) \right]$$

A atividade do depósito metálico,  $a_T$ , varia conforme a quantidade de metal neste, mostrando-se diretamente proporcional à quantidade de metal depositado para pequenas quantidades (da ordem de monocamadas) e igual à atividade do metal maciço para quantidades suficientemente grandes<sup>14</sup>.

Brainina e Yarunina utilizam a seguinte formulação empírica para a atividade do depósito:

$$(5) \quad a_T = a_0 \left[ 1 - \exp(-\gamma (Q - \int_0^t I dt')) \right]$$

onde  $a_0$  é a atividade do metal maciço,  $\gamma$  o coeficiente de proporcionalidade e  $Q$  a carga total depositada. O termo  $(Q - \int_0^t I dt')$  dá a carga total do metal presente no eletrodepósito no instante  $t$ .

A solução da equação (3) tendo a equação (4) como condição de contorno e a atividade descrita pela equação (5), permite obter a corrente de dissolução em função do potencial aplicado e das

constantes cinéticas; porém esta equação não tem solução analítica, podendo ser resolvida apenas numericamente.

Quando a razão de descarga dos íons é maior que a razão de ionização o segundo termo da equação 1 pode ser negligenciado, o que ocorre quando a polarização anódica é alta ou a razão de remoção dos produtos de ionização é elevada face à razão de ionização, não sendo necessário resolver a equação diferencial (uma vez que não se necessita da concentração superficial), bastando unicamente resolver a equação 1 (considerando-se a atividade descrita pela equação 5). A solução analítica fornece a seguinte expressão para a corrente de dissolução:

$$(6) \quad \frac{i}{zFSK_s a_0} = \frac{(e^{\gamma Q} - 1) e^{k/v} e^{\beta(\tau + \tau_1)}}{(e^{\gamma Q} - 1) e^{k/v} + \exp((k/v) e^{\beta \tau})}$$

onde:  $\tau = (zF/RT) vt$

$$\tau_1 = (zF/RT) (E_1 - E')$$

$$k = (SK_s a_0 RT/\beta) e^{\tau_1}$$

$$\beta = (1 - \alpha)$$

Para o caso de filmes grossos,  $\gamma Q \gg 1$ ,  $(e^{\gamma Q} - 1)$  pode ser aproximado por  $e^{\gamma Q}$ . Com esta aproximação obtém-se :

$$(7) \quad \frac{i}{zFSK_s a_0} = \frac{e^{\beta(\tau + \tau_1)}}{1 + e^{-\gamma Q} \exp((k/v) e^{\beta \tau} - (k/v))}$$

Utilizando-se de aproximações deste tipo ou recorrendo à solução numérica das equações (3) e (4) Brainina e colaboradores mostraram que o máximo de corrente (corrente de pico) na voltametria de dissolução anódica é bem definido, havendo uma relação linear entre este e a quantidade de material presente no eletrodo quando os filmes são suficientemente finos ( $Q < 0,3 \text{ mC/cm}^2$ ) ou grossos ( $Q > 3,0 \text{ mC/cm}^2$ ), sendo que no intervalo entre estes valores a relação não é linear. Para filmes finos, portanto, a corrente de pico é diretamente proporcional à quantidade de

material<sup>23</sup>, o que torna a voltametria de dissolução anódica útil como ferramenta analítica.

O potencial de corrente máxima (potencial de pico) é deslocado para potenciais mais nobres com o aumento da velocidade de varredura, havendo uma relação linear entre este e o logaritmo da velocidade de varredura para processos marcadamente reversíveis ou irreversíveis, que não é válida em processos de cinética mista<sup>23</sup>. O potencial de pico é independente da carga depositada no caso de filmes finos e varia em função desta no caso de filmes grossos<sup>24</sup>.

Observou-se experimentalmente que o máximo de corrente aumenta com o aumento da velocidade de varredura, tanto em processos irreversíveis quanto em processos reversíveis, sendo este aumento mais pronunciado nestes últimos<sup>25</sup>.

Brainina e Belyavskaya obtiveram as constantes cinéticas para o caso do níquel<sup>25</sup> com o uso da voltametria de dissolução anódica usando aproximações para processos irreversíveis das equações citadas, com os valores em acordo com os encontrados na literatura.

## 2.4-DISSOLUÇÃO ANÓDICA DE FILMES DE LIGAS ELETRODEPOSITADAS

São apresentados a seguir os aspectos fundamentais da formulação do problema da voltametria de dissolução anódica de filmes de ligas eletrodepositadas em termos das constantes cinéticas proposta por S. Swathirajan, esta foi a única formulação deste problema encontrada na literatura.

S. Swathirajan<sup>4</sup> parte do pressuposto de que os componentes menos nobres presentes em diferentes fases da liga dissolvem-se preferencialmente durante a varredura de potencial, sendo o processo controlado pela reação eletroquímica de dissolução dos componentes e tratando as reações envolvidas como reações parciais, o mesmo princípio utilizado por Steigerwald e Greene<sup>26</sup> para tratar ligas maciças heterogêneas.

De maneira que a intensidade de corrente total,  $I$ , seria dada por:

$$(8) \quad I = \sum_j \sum_l S_{lj} I_{lj}$$

onde o índice "l" refere-se ao componente l e o índice "j" à fase j,  $I_{lj}$  sendo a corrente parcial de dissolução e  $S_{lj}$  a fração de área ocupada pelo componente l da fase j.

As correntes parciais são relacionadas com o potencial através da equação de corrente-sobrepotencial, também uma variante da equação de Butler-Volmer como a equação (1) utilizada por Brainina:

$$(9) \quad I_{lj} = i_{0lj} [(a_{lj}/a_{lj}) \exp((1 - \alpha_{lj}) z_1 f(E_1 + vt - E_{lj})) - (c_{1s}/c_{1b}) \exp(-\alpha_{lj} z_1 f(E_1 + vt - E_{lj}))]$$

onde  $i_{0lj}$  é a densidade de corrente de troca,  $\alpha_{lj}$  o coeficiente de transferencia de carga,  $E_{lj}$  o potencial reversível e  $(E_1 + vt)$  o potencial aplicado ( $v$  é a velocidade de varredura,  $E_1$  o potencial inicial).

Supõe-se que a atividade,  $a_{lj}$ , tem o mesmo comportamento que o da atividade de um filme metálico do componente considerado, utilizando-se uma fórmula de interpolação para esta similar à utilizada por Brainina<sup>21</sup>, ou seja:

$$(10) \quad a_{lj} = a_{lb} [1 - \exp(-\gamma_l (Q_{0l} - \int_0^+ I_l dt'))]$$

onde  $Q_{0l}$  é a carga total depositada do componente l na fase j e  $\gamma_l$  o fator de proporcionalidade (determinado empiricamente).

Nos cálculos realizados pelo autor é utilizada a aproximação de que o segundo termo da equação (9) é negligenciável, aproximação esta similar à utilizada por Brainina e colaboradores.

Considera-se que o comportamento eletroquímico do eletrodepósito varie conforme o tipo da liga em questão, sendo estas classificadas em ligas eutéticas (com solubilidade sólida entre os componentes desprezível), ligas de fase intermediária e ligas de solução sólida.

No caso das ligas eutéticas considera-se a interação entre os componentes desprezível de forma que o potencial reversível dos

componentes é igual ao da fase metálica pura e a fração de área é calculada a partir da composição da liga.

Nas ligas de fase intermediária (ligas com uma composição determinada e descritas como compostos definidos) considera-se que o potencial reversível do componente menos nobre difere do potencial reversível na fase metálica pura pelo valor da energia livre de formação da fase. A fração de área ocupada é considerada igual à área real para os dois componentes porém, devido a formação de uma superfície porosa durante a dissolução do componente menos nobre, esta não pode ser conhecida.

As ligas de solução sólida passam por uma série contínua de estados de equilíbrio durante a dissolução pois a composição superficial da liga varia durante esta e o potencial reversível é função da composição superficial da liga. S. Swathirajan desenvolve uma relação entre o potencial reversível e a fração molar superficial e, utilizando uma abordagem similar à Butler-Volmer, chega a seguinte relação específica para este caso:

$$(11) \quad I_1 = z_1 Fr S k_s a_{1j} \exp((\alpha_1) z_1 f(E_1 + vt - E_1')) \exp((1 - \beta) g \chi_{1s}) - \\ - z_1 Fr S k_s a_{zi} \exp(-(1 - \alpha_1) z_1 f(E_1 + vt - E_1')) \exp((- \beta) g \chi_{1s})$$

onde  $a_{z1}$  é a atividade do íon 1 na superfície do eletrodo,  $r$  é o fator de rugosidade,  $k_s$  a constante de velocidade e  $\chi_{1s}$  a fração molar superficial do componente,  $\beta$  o coeficiente de interação para solução sólida e  $g$  o parâmetro de interação, que determina a variação da função trabalho dos elétrons com a composição da solução sólida.

Porém, neste caso necessita-se conhecer-se a fração molar superficial do componente menos nobre em função tempo. S. Swathirajan considerou em primeira aproximação a fração molar superficial igual à fração molar no interior do material e portanto independente do tempo.

## 2.5-DISSOLUÇÃO GALVANOSTÁTICA DE FILMES DE LIGAS ELETRODEPOSITADAS

Na formulação de S. Swathirajan<sup>4</sup> para a dissolução galvanostática supõe-se que o componente menos nobre dissolva-se preferencialmente em potenciais mais negativos; formando-se um platô de potencial (no registro de potencial vs tempo) até o término da dissolução deste componente. Caso o potencial reversível do componente menos nobre seja diferente em diferentes fases haverá a formação de diferentes platôs relacionados à dissolução deste nas diferentes fases. O componente mais nobre restante pode dar origem à dois platôs, um para a dissolução do componente na forma porosa e outro para a dissolução do componente na forma compacta.

A relação entre os potenciais de platô e a intensidade de corrente de dissolução anódica é obtida, para ligas eutéticas e de fases intermediárias a partir da equação (9), considerando-se o segundo termo desprezível. Isto é válido quando a intensidade da corrente anódica é suficientemente elevada para que não haja redeposição e a retirada de produtos suficientemente elevada para que não haja polarização por concentração. Obtem-se:

$$(12) E_{ij}' = E_{ij} + \left( \frac{RT}{[(1 - \alpha_{ij})z_i F]} \right) \ln(1/(S_{ij}i_{oij})) \\ + \left( \frac{RT}{[(1 - \alpha_{ij})z_{ij} F]} \right) (a_{ij}/a_{ib})$$

No caso das ligas de solução sólida, durante a dissolução do componente menos nobre o equilíbrio é mantido à cada instante, não havendo a formação de um platô de potencial bem definido.

### 3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1-CODEPOSIÇÃO E DISSOLUÇÃO ANÓDICA DE NiZn

A eletrodeposição de NiZn é considerada anômala<sup>27</sup> devido ao fato de que o componente menos nobre, Zn, deposita-se mais facilmente que o componente mais nobre, Ni, exceto em densidades de correntes de deposição muito baixas e soluções com baixo teor de Zn, devido a isto os codepósitos de NiZn são geralmente ricos em Zn.

Utilizou-se neste trabalho duas soluções diferentes para obter-se codepósitos de NiZn. A solução 1 constituída de sulfatos de Ni (0,15M), Zn (0,15M) e amônia (0,10M) de pH 3,0, ajustado com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, com a qual se obteve codepósitos de NiZn com alto teor de Zn. Nesta foram utilizados reagentes de grau analítico e água tri-distilada.

A solução 2 é baseada na solução de niquelação de Watts, tendo uma concentração relativa de Zn/Ni de 2,5 % (at)<sup>7</sup>. Nesta solução foram utilizados produtos comerciais e água deionizada.

As soluções foram desoxigenadas, através do borbulhamento de nitrogênio por 30 minutos antes de cada experimento, e mantidas em atmosfera de nitrogênio durante este.

Os eletrodepósitos foram obtidos galvanostaticamente sobre substrato de Pt. As deposições e dissoluções foram feitas em eletrodo girante, com velocidade de rotação do eletrodo de 25 Hz, à temperatura ambiente.

Nos experimentos foi utilizada uma cela de pirex de três compartimentos, figura 1, com o contra eletrodo de Pt e o eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS), sendo que todos os potenciais relatados neste trabalho referem-se à este eletrodo de referência.

Foram utilizados 2 tipos de eletrodos de trabalho, um eletrodo girante de Pt convencional, figura 2a, com área geométrica de  $0,28 \text{ cm}^2$  e um eletrodo que permite a remoção dos substratos após o experimento (lâminas de Pt de  $0,1 \text{ mm}$  de espessura), figura 2b, com área geométrica de  $0,17$  ou  $0,20 \text{ cm}^2$ .

Todas as densidades de corrente e de carga referem-se a área geométrica dos eletrodos e as cargas relatadas foram obtidas através da medida da área sob as curvas de corrente vs tempo.

Os eletrodos foram limpos em Água Régia ( $\text{HNO}_3 + \text{HCL}$ , 1:3) e lavados com água tri-destilada, etanol e água tri-destilada antes de cada experimento.

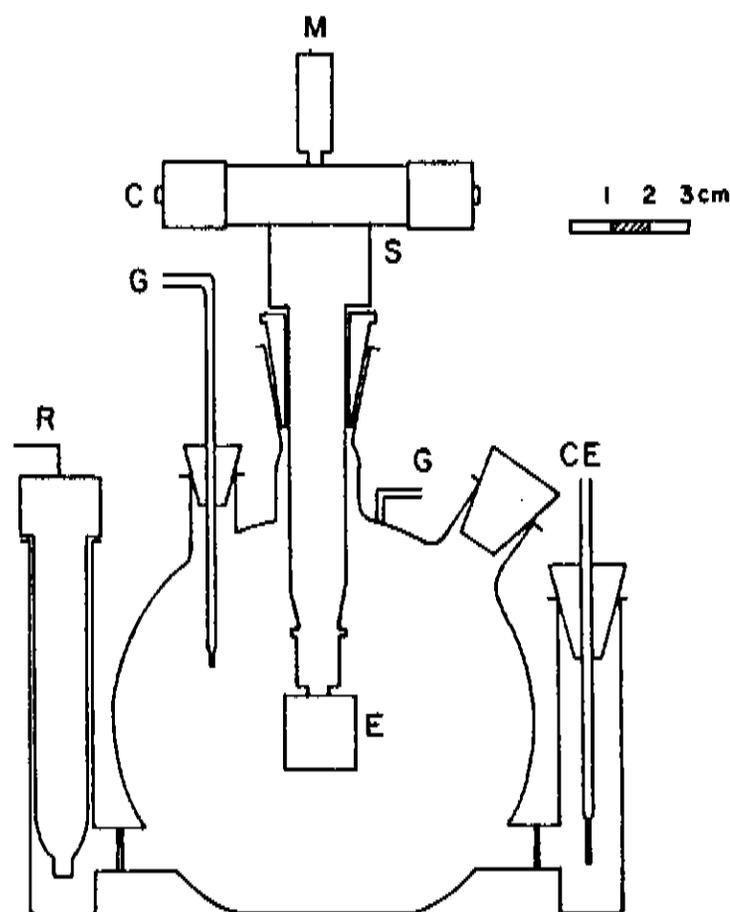


Figura 1 - Esquema da cela de trabalho:

S = suporte para o eletrodo rotativo, M = conexão com o motor, C = conexão do eletrodo de trabalho, E = eletrodo de trabalho, CE = contra eletrodo, R = eletrodo de referência (ECS) e G = entrada/saída de gás.

As voltametrias de dissolução anódicas foram realizadas *in situ*, ou seja na própria solução de deposição, com eletrodo girante, utilizando-se uma velocidade de rotação do eletrodo de 25 Hz, à temperatura ambiente e iniciadas aproximadamente 30 segundos após a deposição, sendo o potencial inicial de varredura

aproximadamente 50 mV menor do que o potencial reversível do codepósito. Na região em que usualmente iniciou-se a varredura não se detectou, em experimentos preliminares, a ocorrência de deposição.

As dissoluções galvanostáticas também foram realizadas da mesma maneira, sendo que estas foram iniciadas imediatamente após a deposição.

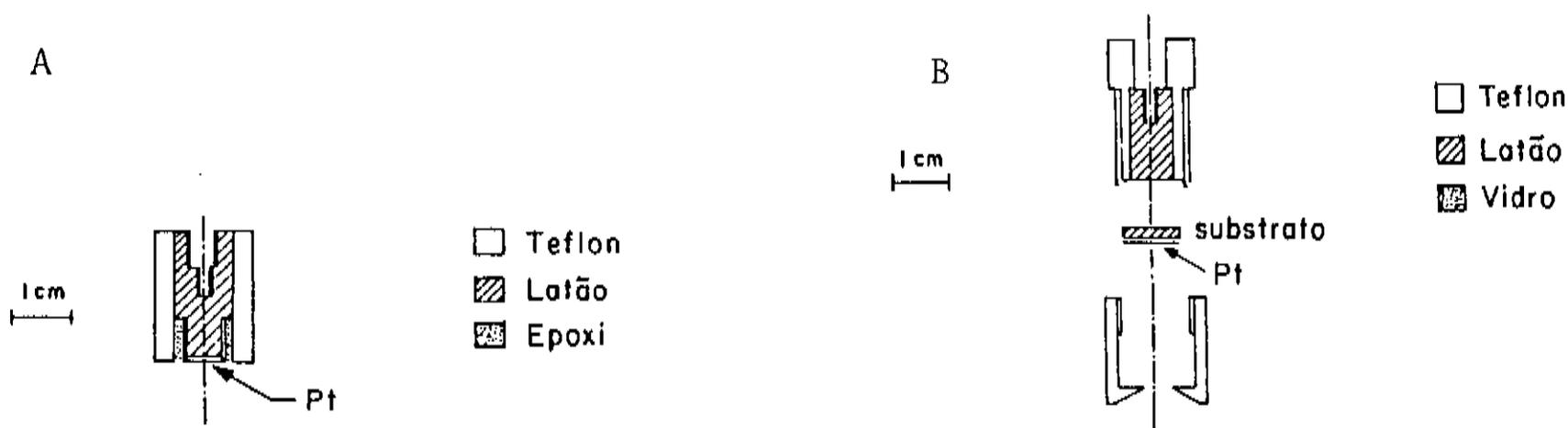


Figura 2 - Eletrodos de trabalho.

#### Equipamentos Utilizados:

- Potenciostato FAC 200 A
- Programador EG & G PAR modelo 175
- Multímetro digital Keithley modelo 171
- Registrador X-Y<sub>1</sub>-Y<sub>2</sub> HP 7046B
- pHmêtro - Tacussel tipo U9 NK
- Balança analítica Sartorius mod. 2006 NP
- Forno EDG mod. FA-IV
- Sistema de eletrodo girante de fabricação caseira (construído pelo professor Hélio Chagas e adaptado para o atual uso)

### 3.2-CARACTERIZAÇÃO DOS CODEPÓSITOS E RESÍDUOS DE CODEPÓSITOS SEMI-DISSOLVIDOS

#### Análise por absorção atômica

A análise por absorção atômica foi realizada com o objetivo de determinar a composição química dos codepósitos e dos resíduos de codepósitos semi-dissolvidos anodicamente até um determinado pico, por meio de uma voltametria de dissolução anódica interrompida em um potencial próximo do potencial de pico.

Para a análise, os codepósitos e os resíduos foram dissolvidos em ácido nítrico de grau analítico diluído em água deionizada.

As curvas de calibração utilizadas na análise foram obtidas com soluções de Ni e Zn metálicos, de grau analítico, dissolvidos em ácido nítrico diluído da mesma procedência do utilizado na dissolução dos codepósitos e na solução para o ajuste de zero do aparelho.

As análises foram feitas pelo laboratório de química analítica do Instituto de Química da UNICAMP com o espectrômetro de absorção atômica Zeiss modelo FHD3.

#### Caracterização morfológica e microanálise

Os codepósitos de NiZn e resíduos de codepósitos semi-dissolvidos anodicamente foram observados em microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura com o objetivo de estudar-se as variações morfológicas neste durante a voltametria de dissolução anódica.

O microscópio eletrônico de varredura foi utilizado devido à sua maior profundidade de foco, em comparação com o óptico, e porque conjuntamente com a microanálise permite correlacionar as variações nas estruturas morfológicas com a variação na composição do codepósito.

Nas análises foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura "Camecca" do instituto de Física da Unicamp, sendo a

microanálise realizada por dispersão de comprimentos de onda e os resultados calculados com o auxílio do programa "Magic VI".

Foi utilizado também o microscópio óptico "Olympus" modelo PNE do laboratório de metalografia da FEC-UNICAMP.

### Difração de R-X

Foi utilizada a técnica de difração de Raios X com o objetivo de identificar a estrutura de fases presentes no codepósito e relacionar esta com a estrutura de picos do voltamograma de dissolução anódica.

Os codepósitos e codepósitos semi-dissolvidos de NiZn foram analisados diretamente sobre o substrato de Pt, devido à dificuldade de fazer-se pó com a pequena quantidade de material codepositada.

Nestes experimentos utilizou-se o gerador Philips modelo PW 1140 com difratômetro  $\theta - 2\theta$ , do laboratório de cristalografia do IFGW-UNICAMP, e radiação  $\text{CuK}\alpha$ , filtrada com Ni ou monocromatizada em um monocromador curvo de LiF.

### Tratamento térmico

Com o objetivo de tentar obter uma definição melhor das linhas do diagrama de R-X através da redução das tensões internas dos codepositos, algumas amostras foram recozidas em baixa temperatura, 300°C, por 1 h, sendo resfriadas lentamente, por aproximadamente 5 h, até a temperatura de 100°C quando foram retiradas do forno, sendo que uma amostra foi recozida por mais 1 h à 500°C e resfriada da mesma maneira.

O recozimento não se deu em atmosfera controlada pois em intervalos de tempo curtos à esta temperatura não se espera que a oxidação do codepósito seja elevada.

## ← - RESULTADOS

### 4.1-INTRODUÇÃO

Analizou-se a voltametria de dissolução anódica aplicada a codepósitos de NiZn sob o aspecto do comportamento dos voltamogramas com a variação da velocidade de varredura e da densidade de carga na deposição com o intuito de conhecer-se as variações dos voltamogramas inerentes à técnica, comparando-as com as variações dos voltamogramas de dissolução anódica de filmes de um único componente.

Com o intuito de interpretar os picos dos voltamogramas de dissolução anódica dos codepósitos de NiZn realizou-se a análise da composição química dos codepósitos e dos resíduos após a dissolução anódica parcial de codepósitos, a caracterização morfológica, micro-análise e difratometria de Raios X destes.

Nas análises e experimentos utilizou-se preferencialmente a solução 1, com a qual obtem-se depósitos com alto teor de Zn. A solução 2, com a qual obtem-se depósitos com alto teor de Ni<sup>7</sup>, foi utilizada para a comparação do comportamento de diferentes codepósitos.

Na voltametria cíclica do eletrodo de Pt na solução 1, figura 3, pode-se observar tres picos anódicos, os quais são similares aos obtidos nos voltamogramas de dissolução anódica dos codepósitos estudados.

Uma vez que o objeto principal de estudo deste trabalho foi a voltametria de dissolução anódica, todos os codepósitos obtidos a partir da solução 1 são similares, tendo sido eletrodepositados com densidade de corrente de 10,0 mA/cm<sup>2</sup>, a qual foi escolhida a partir de experimentos preliminares.

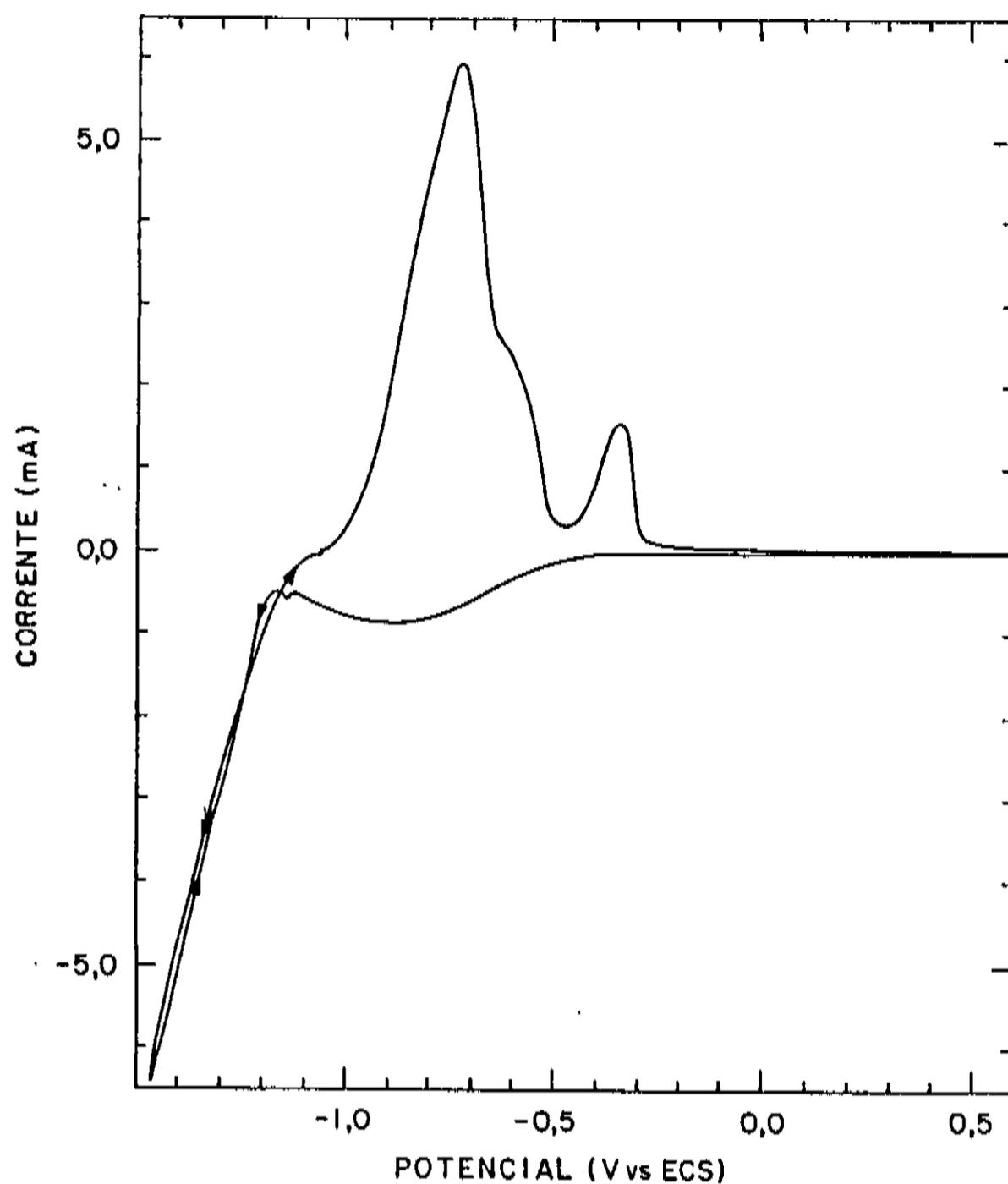


Figura 3 - Voltametria cíclica do eletrodo de Pt na solução 1.  
 $v = 10 \text{ mV/s}$ ,  $E_i = 0,4 \text{ V vs ECS}$ . Área do eletrodo  $0,17 \text{ cm}^2$

A dissolução galvanostática dos codepósitos também foi utilizada neste trabalho, com o intuito de se avaliar sua viabilidade como ferramenta complementar à voltametria de dissolução anódica.

## 4.2-COMPORTAMENTO DOS VOLTAMOGRAMAS

### 4.2.1-Efeito da carga depositada

Esta série de experimentos teve por objetivo analisar o comportamento dos voltamogramas de dissolução anódica com a

variação na carga dissolvida, para tanto variou-se a carga passada na deposição ( $Q_d$ ).

Os voltamogramas de dissolução anódica de codepósitos obtidos com a solução 1, figura 4, apresentam sistematicamente dois picos (máximos de corrente) bem definidos, sendo um mais catódico, pico 1, e outro mais anódico, pico 3, e um pico entre estes mal definido, pico 2; esta indefinição é devida à sobreposição com o pico 1 para valores menores de  $Q_d$  (curvas 2-4) e aos picos 1 e 3 para valores maiores (curvas 5-7).

O pico 2 está ausente na curva 1, provavelmente devido à sobreposição com algum processo catódico paralelo, que poderia ser a formação de hidrogênio sobre o material restante no eletrodo após a dissolução parcial do eletrodepósito.

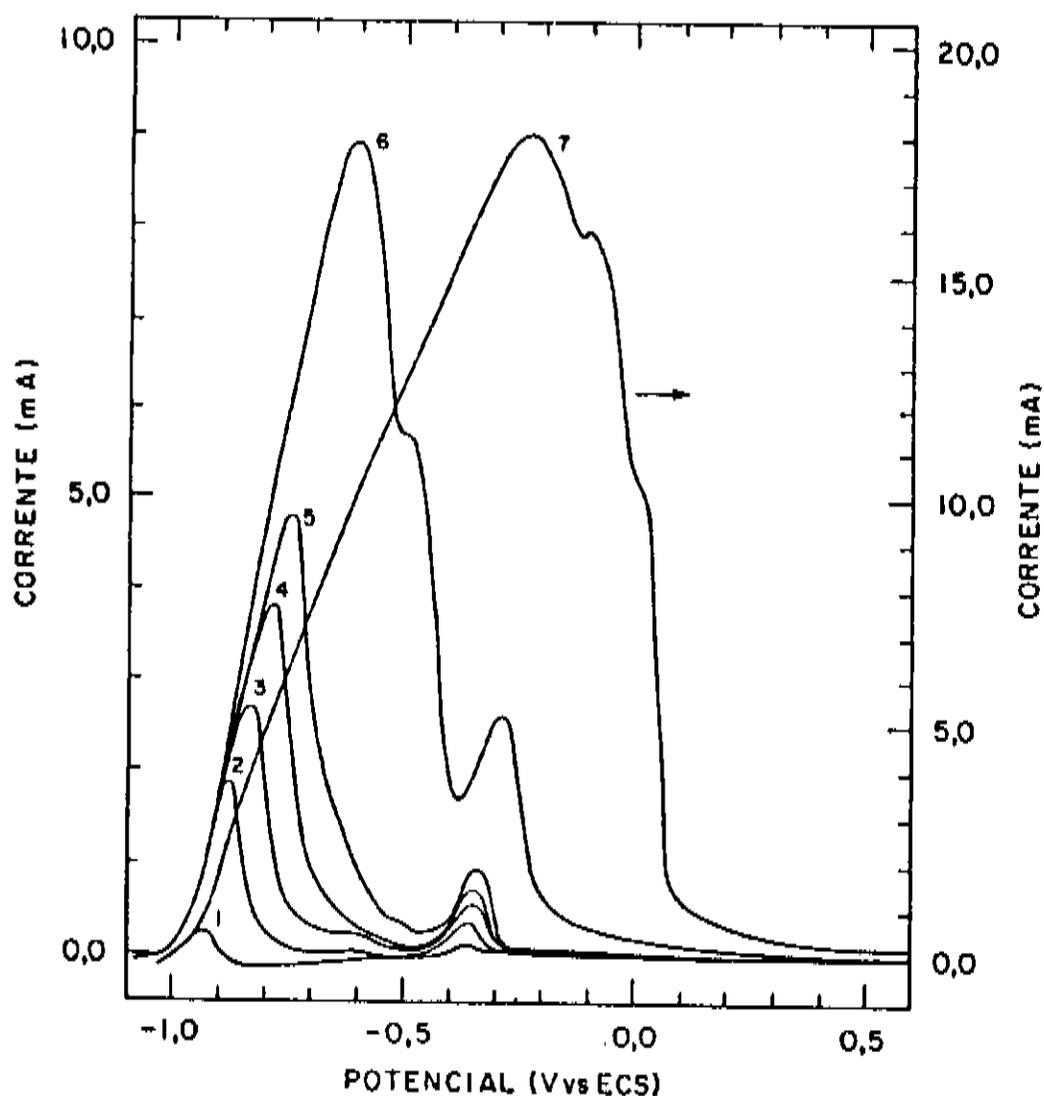


Figura 4 - Voltamogramas de dissolução anódica de codepósitos com diferentes  $Q_d$ .  
 Solução 1:  $i_d = -10 \text{ mA/cm}^2$ ,  $V = 10 \text{ mV/s}$ ,  $Q_d = 0,1 \text{ C/cm}^2$  ( curva 1 ),  $0,3 \text{ C/cm}^2$  ( curva 2 ),  
 $0,5 \text{ C/cm}^2$  ( curva 3 ),  $0,8 \text{ C/cm}^2$  ( curva 4 ),  $1,0 \text{ C/cm}^2$  ( curva 5 ),  $3,0 \text{ C/cm}^2$  ( curva 6 ),  $10 \text{ C/cm}^2$  ( curva 7 ). Área do eletrodo  $0,17 \text{ cm}^2$ .

Os potenciais de pico ( $E_p$ ) deslocam-se em direção à potenciais mais nobres com o aumento de  $Q_d$  e correspondente aumento da carga total dissolvida. Este deslocamento varia conforme o pico considerado, o que, conjuntamente com o aumento da carga de dissolução correspondente à cada pico, leva à uma sobreposição cada vez maior destes, chegando-se ao caso extremo mostrado na curva 7 (Fig. 4) em que os três picos estão muito sobrepostos.

Os voltamogramas resultantes de um experimento similar ao anterior realizado com a solução 2, figura 5, mostram um comportamento semelhante. Neste caso, temos um pico bem pronunciado, o pico mais anódico, e dois picos que se definem conforme  $Q_d$  é aumentada.

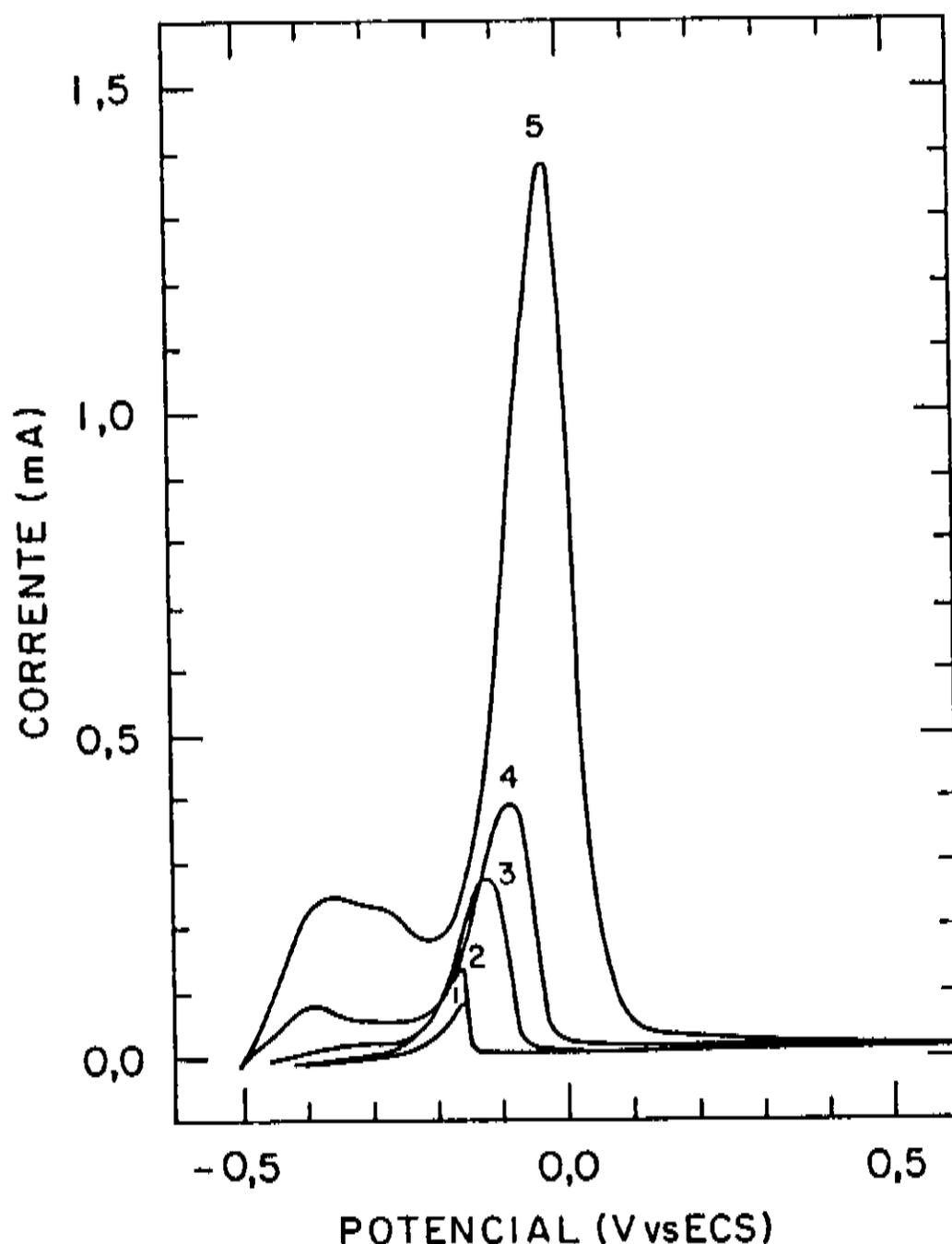


Figura 5 - Voltamogramas de dissolução anódica de codepósitos com diferentes  $Q_d$ .  
 Solução 2:  $i_d = -5 \text{ mA/cm}^2$ ,  $v = 10 \text{ mV/s}$ ,  $Q_d = 0,05 \text{ C/cm}^2$  (curva 1),  $0,1 \text{ C/cm}^2$  (curva 2),  
 $0,5 \text{ C/cm}^2$  (curva 3),  $1,0 \text{ C/cm}^2$  (curva 5). Área do eletrodo  $0,17 \text{ cm}^2$ .

A definição destes dois picos com o aumento da carga provavelmente deve-se à pequena intensidade das correntes de pico destes de modo que o aumento de  $Q_d$  e conseqüente aumento das correntes de pico leva à definição destes.

No caso da solução 2 os picos estão posicionados em potenciais mais nobres do que no caso da solução 1 e o potencial reversível destes codepósitos em solução também é mais nobre, devido ao maior teor de Ni destes codepósitos.

O comportamento das correntes e potenciais de pico versus as cargas dos picos é mostrado nas Figuras 6 e 7 respectivamente, para o caso dos picos 1 e 3 dos voltamogramas de dissolução anódica obtidos na solução 1 e do pico principal dos obtidos na solução 2. O comportamento das correntes e potenciais de pico relativos ao pico 2 da solução 1 não foi considerado uma vez que a sobreposição deste pico com o pico 1 leva à uma grande indefinição no valor destes.

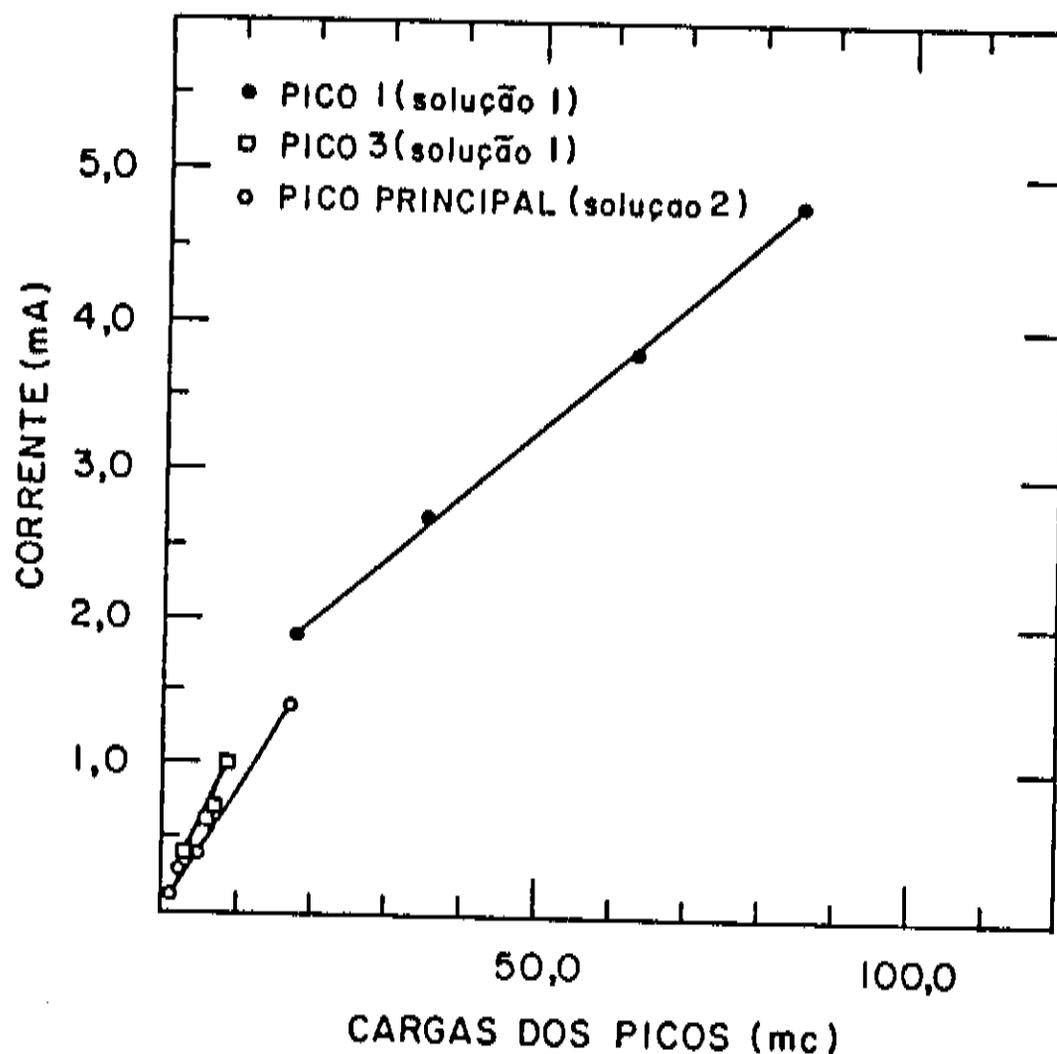


Figura 6 - Gráfico da corrente de pico vs as cargas dos picos.  
Dados obtidos a partir dos voltamogramas mostrados na Figura 4.

Tanto as curvas relacionadas às correntes de pico dos voltamogramas obtidos na solução 1, quanto a relacionada à corrente de pico do pico principal dos voltamogramas obtidos na solução 2, Figura 6, são lineares com a carga, sendo este comportamento similar ao comportamento de filmes de um único componente.

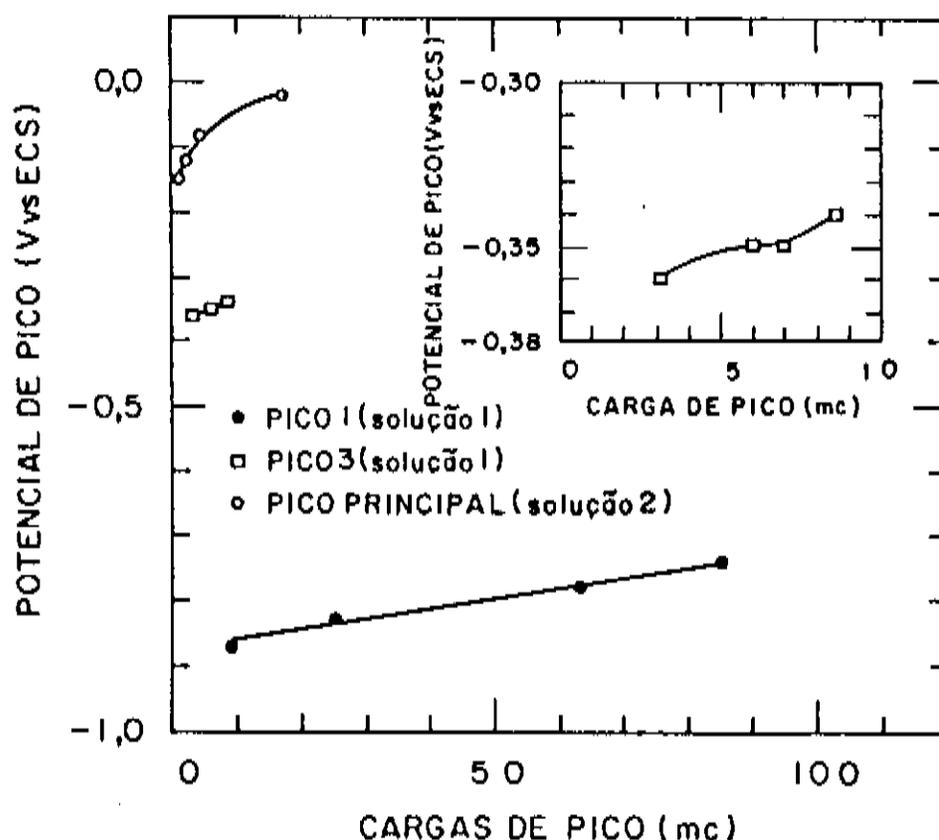


Figura 7 - Gráfico dos potenciais de pico vs as cargas dos picos.  
Dados obtidos a partir dos voltamogramas mostrados na Figura 4.

Os potenciais de pico do pico 1 da solução 1 tem um comportamento linear com as cargas de pico, figura 7, enquanto os potenciais de pico dos demais tem um comportamento mais complexo.

#### 4.2.2 - Efeito da variação da velocidade de varredura

Com o objetivo de analisar a influência da velocidade de varredura do potencial ( $v$ ) nos voltamogramas de dissolução anódica realizou-se uma série de experimentos nos quais dissolveu-se codepósitos similares com diferentes velocidades de varredura.

Nas voltametrias de dissolução anódica de codepósitos obtidos com a solução 1, com a carga na deposição fixada em  $0,5 \text{ C/cm}^2$  (carga pequena), realizadas em diferentes velocidades de varredura, figuras 8 e 9, observou-se que os potenciais de pico ( $E_p$ ) dos voltamogramas deslocam-se para potenciais mais nobres com o aumento da velocidade de varredura, sendo este deslocamento diferente para os diferentes picos, e que as intensidades de corrente de pico ( $I_p$ ) aumentam com o aumento da velocidade de varredura.

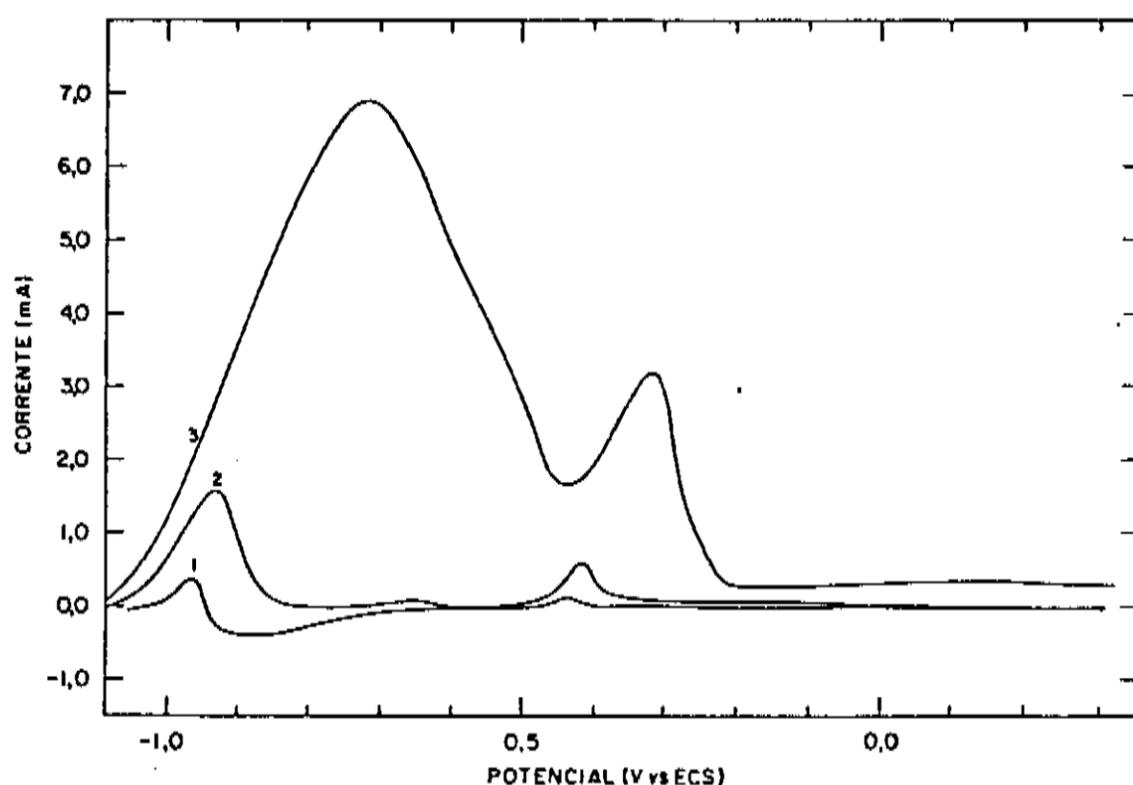


Figura 8 - Voltametrias de dissolução anódica realizadas com diferentes velocidades de varredura. Solução 1:  $I_d = -10 \text{ mA/cm}^2$ ,  $Q_d = 0,5 \text{ C/cm}^2$ ,  $v = 1,0 \text{ mV/s}$  (curva 1),  $5,0 \text{ mV/s}$  (curva 2),  $50 \text{ mV/s}$  (curva 3). Área do eletrodo  $0,17 \text{ cm}^2$ .

O aumento da corrente de pico com o aumento da velocidade de varredura deve-se principalmente à alteração das relações de carga-área.

Este comportamento das correntes de pico e potenciais de pico leva à sobreposição dos picos com o aumento da velocidade de varredura, estando muito sobrepostos quando as velocidades de varredura são elevadas ( $v > 20 \text{ mV/s}$  neste caso). Quando as cargas na deposição são maiores, a sobreposição dos picos ocorre em velocidades de varredura menores; isto pode ser observado nos voltamogramas de dissolução anódica de codepósitos com cargas de  $5,0 \text{ C/cm}^2$ , figuras 10 e 11 (sobreposição para  $v > 5,0 \text{ mV/s}$ ).

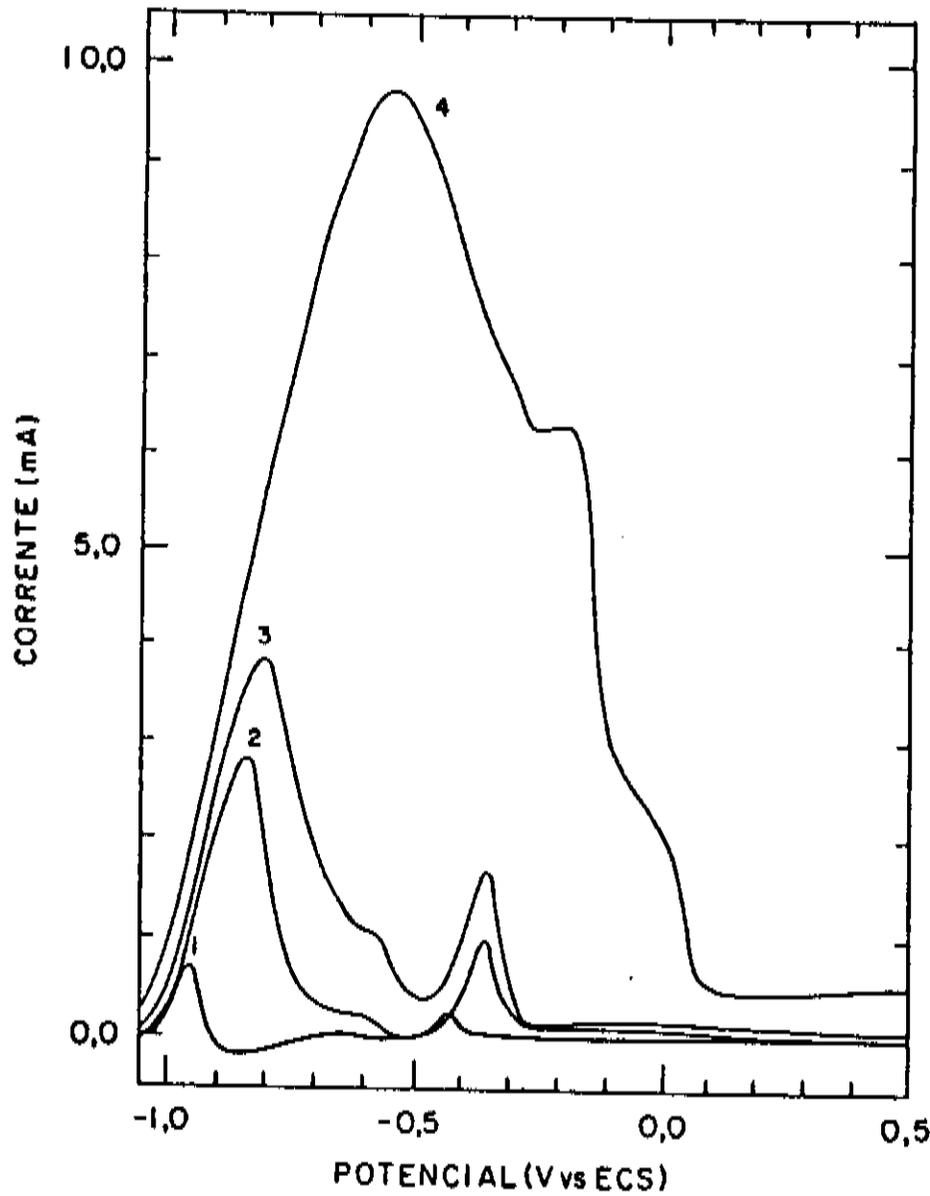


Figura 9 - Voltametria de dissolução anódica realizadas com diferentes velocidades de varredura. Solução 1:  $I_d = -10,0 \text{ mA/cm}^2$ ,  $Q_d = 0,5 \text{ C/cm}^2$ ,  $V = 2,0 \text{ mV/s}$  ( curva 1 ),  $10 \text{ mV/s}$  ( curva 2 ),  $20 \text{ mV/s}$  ( curva 3 ),  $100 \text{ mV/s}$  ( curva 4 ). Area do eletrodo  $0,17 \text{ cm}^2$ .

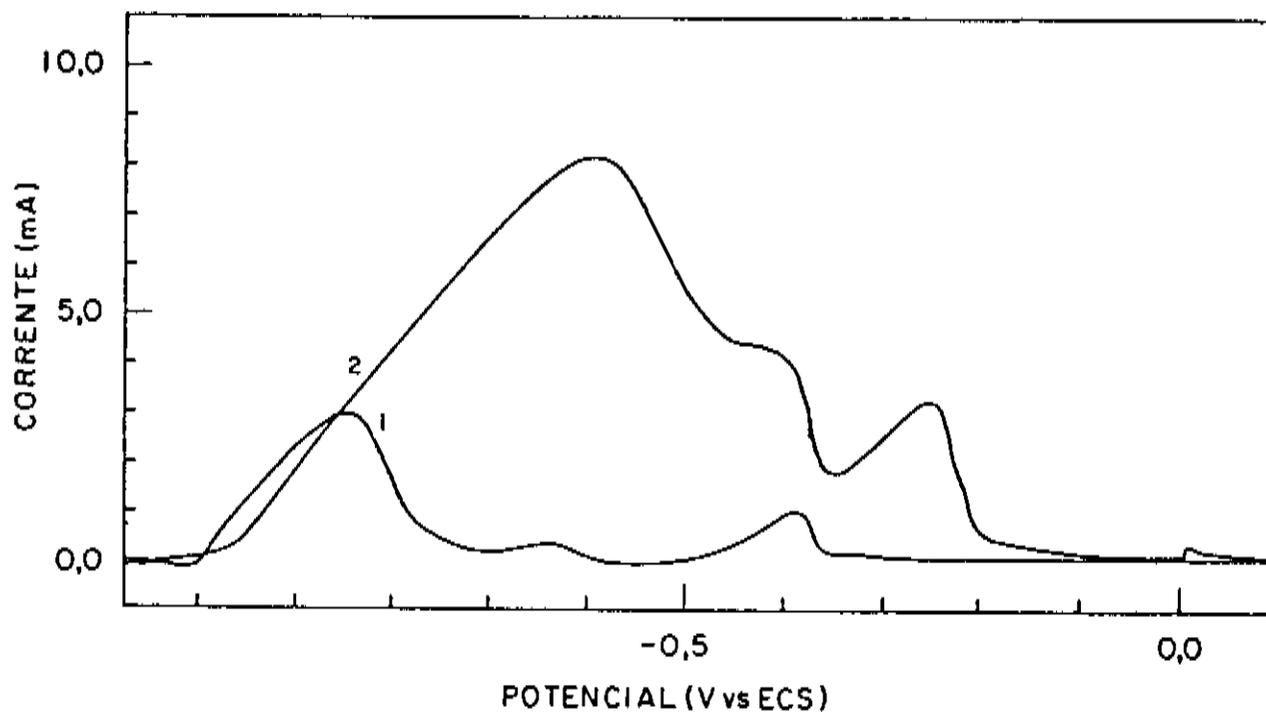


Figura 10 - Voltametrias de dissolução anódica com diferentes velocidades de varredura. Solução 1:  $I_d = -10 \text{ mA/cm}^2$ ,  $Q_d = 5,0 \text{ C/cm}^2$ ,  $V = 1 \text{ mV/s}$  ( curva 1 ) e  $5,0 \text{ mV/s}$  ( curva 2 ). Area do eletrodo  $0,17 \text{ cm}^2$ .

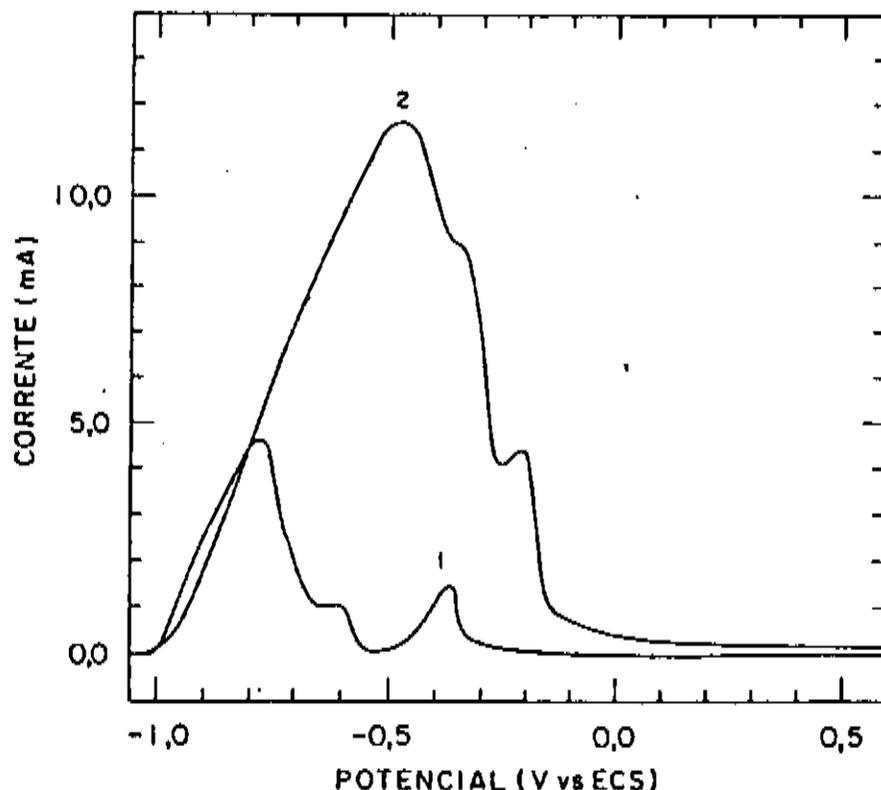


Figura 11 - Voltametrias de dissolução anódica com diferentes velocidades de varredura.  
 Solução 1:  $I_d = -10 \text{ mA/cm}^2$ ,  $Q_d = 5,0 \text{ C/cm}^2$ ,  $V = 2 \text{ mV/s}$  e  $10 \text{ mV/s}$ . Área do eletrodo  $0,17 \text{ cm}^2$ .

Velocidades de varredura pequenas podem levar à perda de informação, como pode ser observado na curva 1 das figuras 8 e 9 ( $v = 1$  e  $2 \text{ mV/s}$  respectivamente) onde o pico 2 não é observado, provavelmente devido à algum processo catódico paralelo, como já comentado anteriormente, que torna-se significativo devido ao tempo longo de permanência do eletrodo em potenciais apropriados.

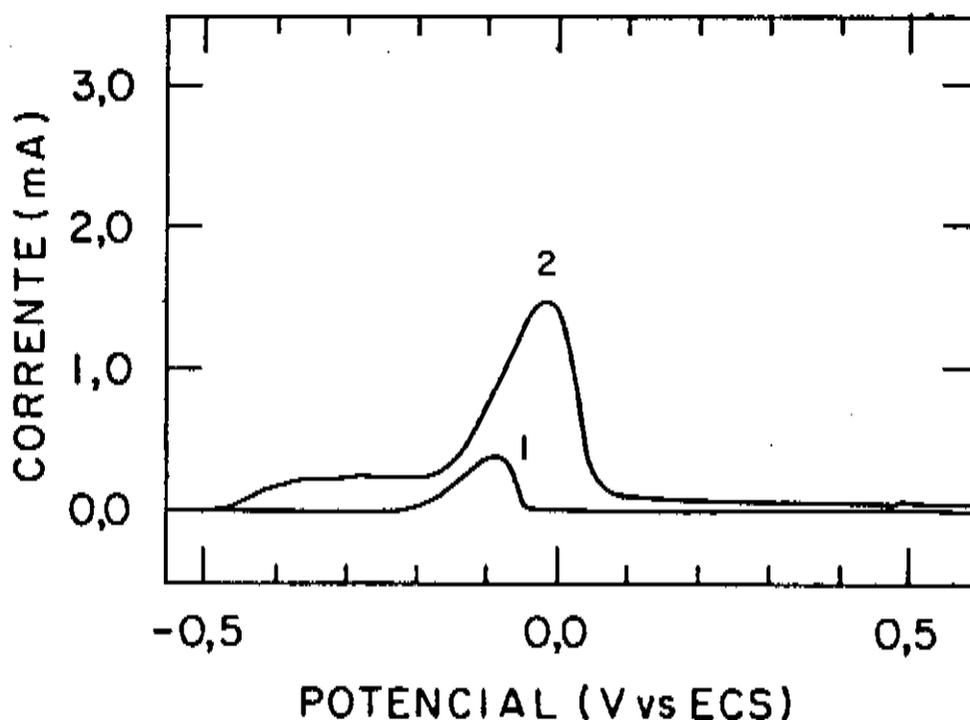


Figura 12 - Voltametrias de dissolução anódica com diferentes velocidades de varredura.  
 Solução 2:  $I_d = -5,0 \text{ mA/cm}^2$ ,  $Q_d = 5,0 \text{ C/cm}^2$ ,  $V = 2 \text{ mV/s}$  (curva 1) e  $10 \text{ mV/s}$  (curva 2).  
 Área do eletrodo  $0,17 \text{ cm}^2$ .

Na Figura 12 temos voltamogramas resultantes de um experimento similar realizado com a solução 2. Neste caso, temos um pico principal e um platô observado na curva 2 ( $v = 10\text{mV/s}$ ).

Pode-se observar o mesmo comportamento dos potenciais de pico e intensidades de corrente de pico que nos casos anteriores no caso do pico principal.

Os potenciais de pico aumentam linearmente com o logaritmo da velocidade de varredura, figura 13, comportamento este similar ao observado por Brainina para filmes de um único componente.

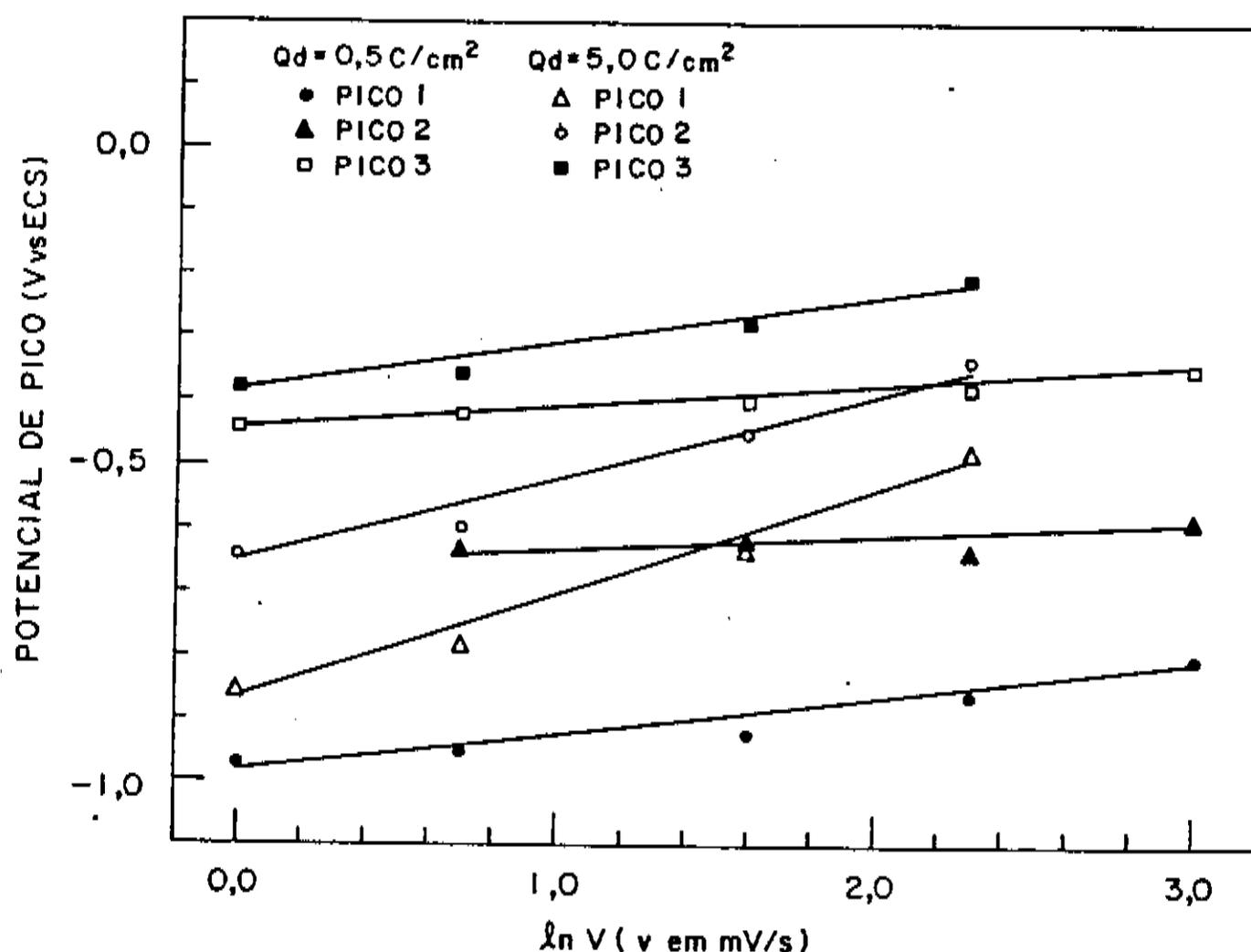


Figura 13 - Gráfico dos potenciais de pico vs  $\ln V$ .  
Dados obtidos a partir das figuras 9,10,11 e 12

As correntes de pico aumentam com o aumento da velocidade de varredura no caso de todos os picos, porém no caso do pico 1 da solução 1 a corrente de pico aumenta mais rapidamente que os demais, figura 14.

O comportamento das correntes de pico em função dos potenciais de pico, figura 15, é linear e independente da carga no caso do pico 1, solução 1, tendo uma relação mais complexa e dependência da carga no caso dos demais picos.

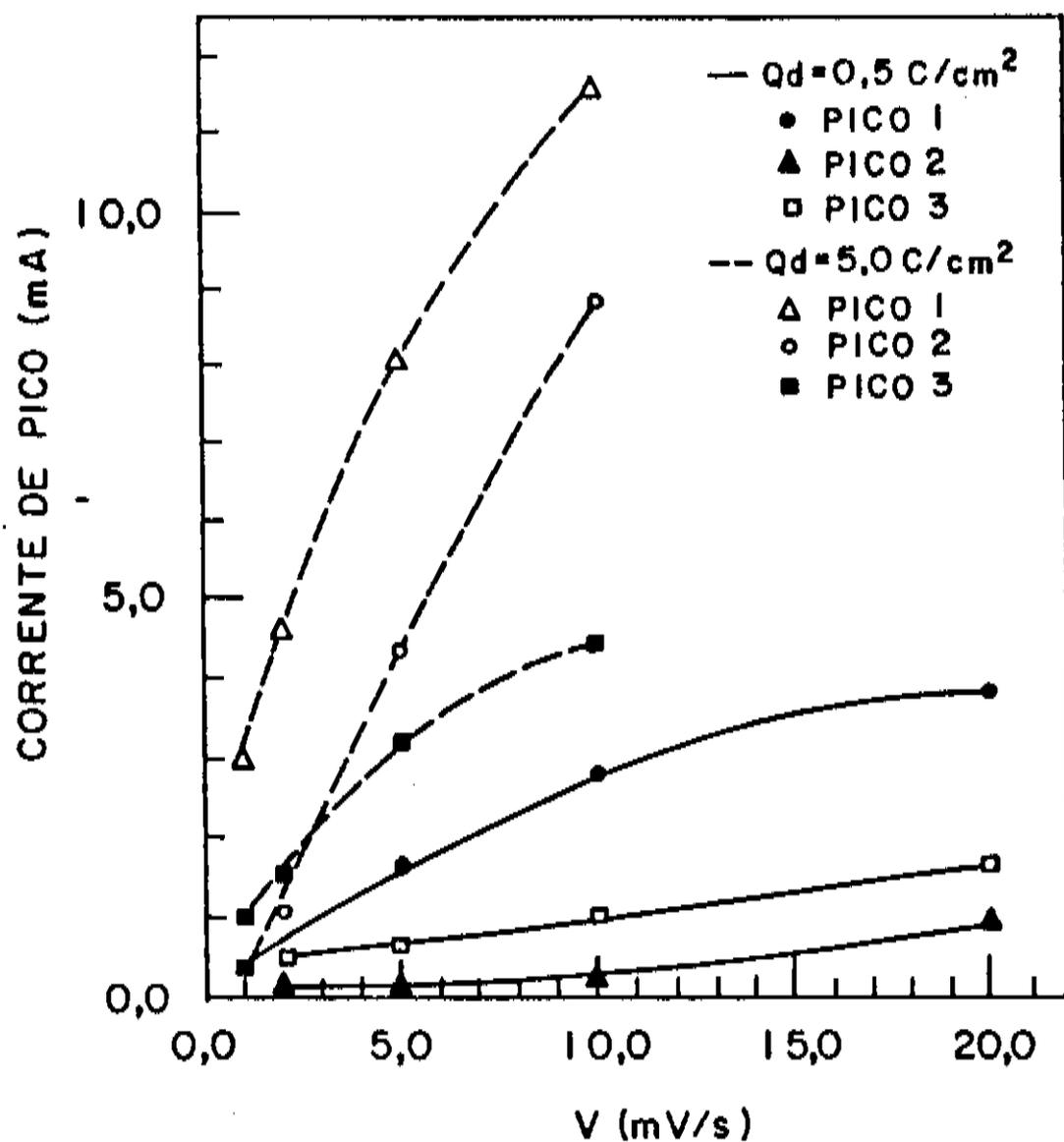


Figura 14 - Gráfico das correntes de pico vs a velocidade de varredura. Dados obtidos a partir das figuras 8,9,10,11 e 12.

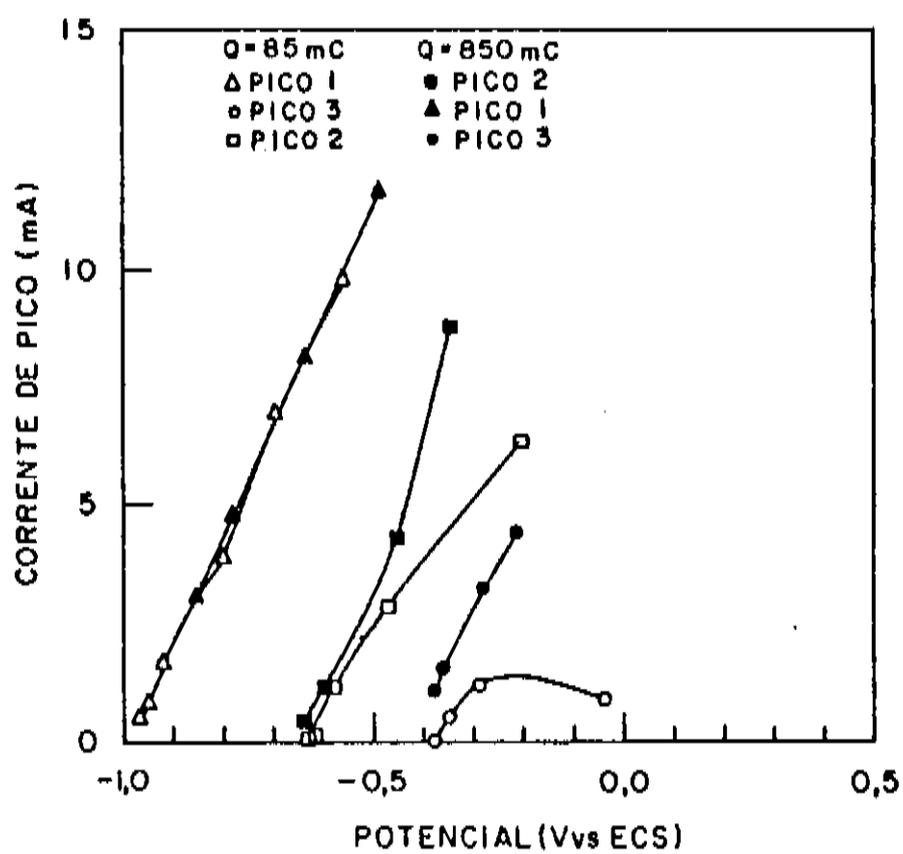


Figura 15 - Gráfico da corrente de pico vs o potencial de pico. Dados obtidos a partir das curvas 9,10,11 e 12

### 4.3 - DISSOLUÇÃO GALVANOSTÁTICA

A dissolução galvanostática de filmes de ligas consiste na dissolução do filme por meio de uma corrente anódica constante, registrando-se o potencial do eletrodo no decorrer do tempo. A curva de potencial vs tempo apresenta platôs, onde o potencial se mantém praticamente constante, estando estes platôs relacionados com a estrutura e composição química dos filmes, da mesma forma que os picos dos voltamogramas de dissolução anódica.

Esta série de experimentos teve por objetivo analisar o comportamento dos platôs de potencial ( $E_p$ ) na dissolução galvanostática de codepósitos de NiZn, similares aos anteriores, com a variação da densidade de corrente de dissolução ( $i_{diss}$ ) em codepósitos com diferentes cargas na deposição e analisar a viabilidade desta técnica com ferramenta complementar à voltametria de dissolução anódica.

As curvas de potencial vs tempo resultantes da dissolução de codepósitos obtidos na solução com densidade de carga na deposição de  $5,0 \text{ C/cm}^2$ , figura 16, apresenta 3 platôs. Sendo um deles, o menos nobre, bem definido (platô 1), um platô inclinado, o mais nobre, (platô 3) e um platô (platô 2) entre eles mal definido, mais um ponto de inflexão na curva do que um platô.

Os potenciais de platô deslocam-se para potenciais mais nobres com o aumento da corrente de dissolução, o que também pode ser observado no caso do codepósito menos espesso ( $Q_d = 0,5 \text{ C/cm}^2$ ), Figura 17.

Neste caso o platô 2 não é observado na densidade de corrente mais elevada provavelmente devido à sua rápida dissolução.

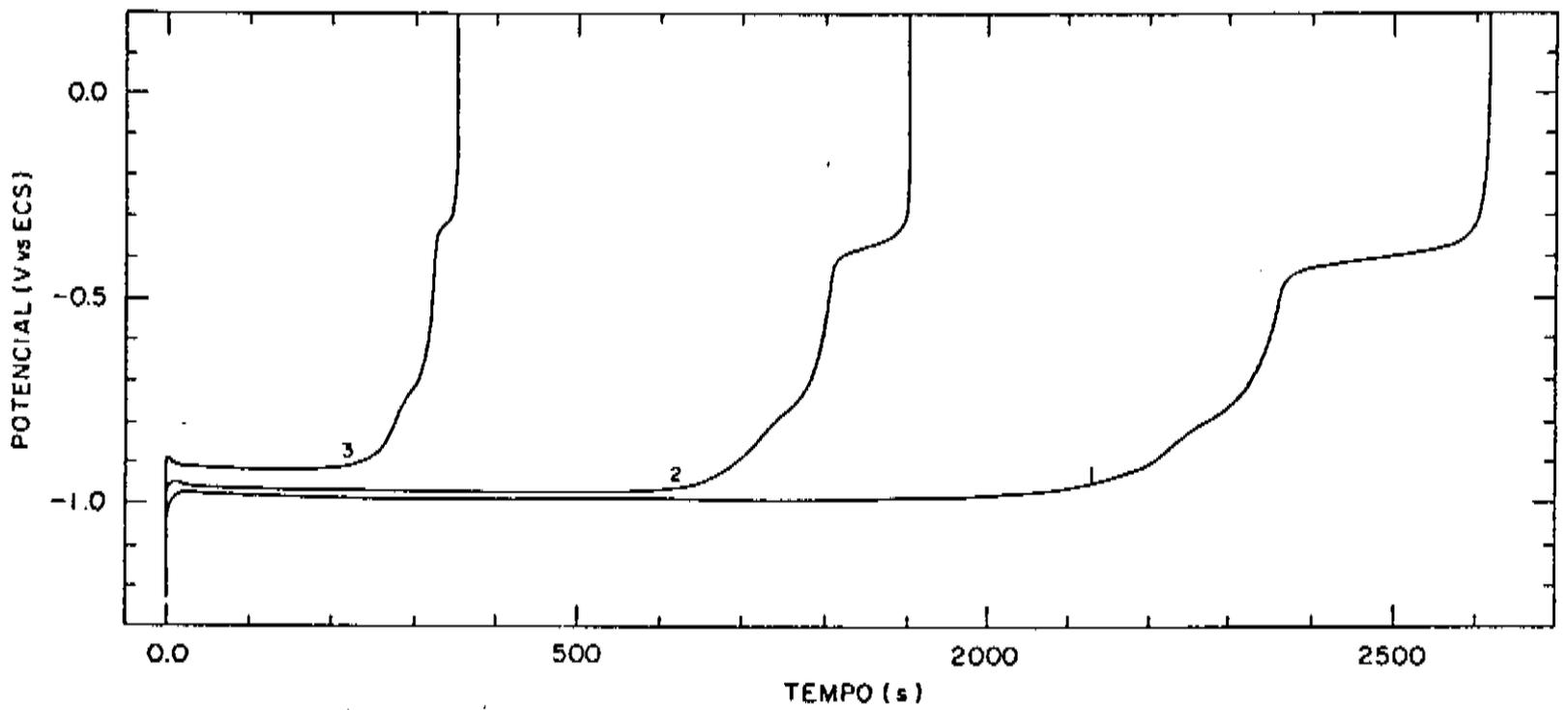


Figura 16 - Dissolução Galvanostática - Curvas de potencial vs tempo.

Solução 1,  $i_d = -10,0 \text{ mA/cm}^2$ ,  $Q_d = 5,0 \text{ C/cm}^2$ ,  $i_{diss} = 1,0 \text{ mA/cm}^2$  (curva 1),  $3,0 \text{ mA/cm}^2$  (curva 2),  $5,0 \text{ mA/cm}^2$  (curva 3). Área do eletrodo  $0,28 \text{ cm}^2$ .

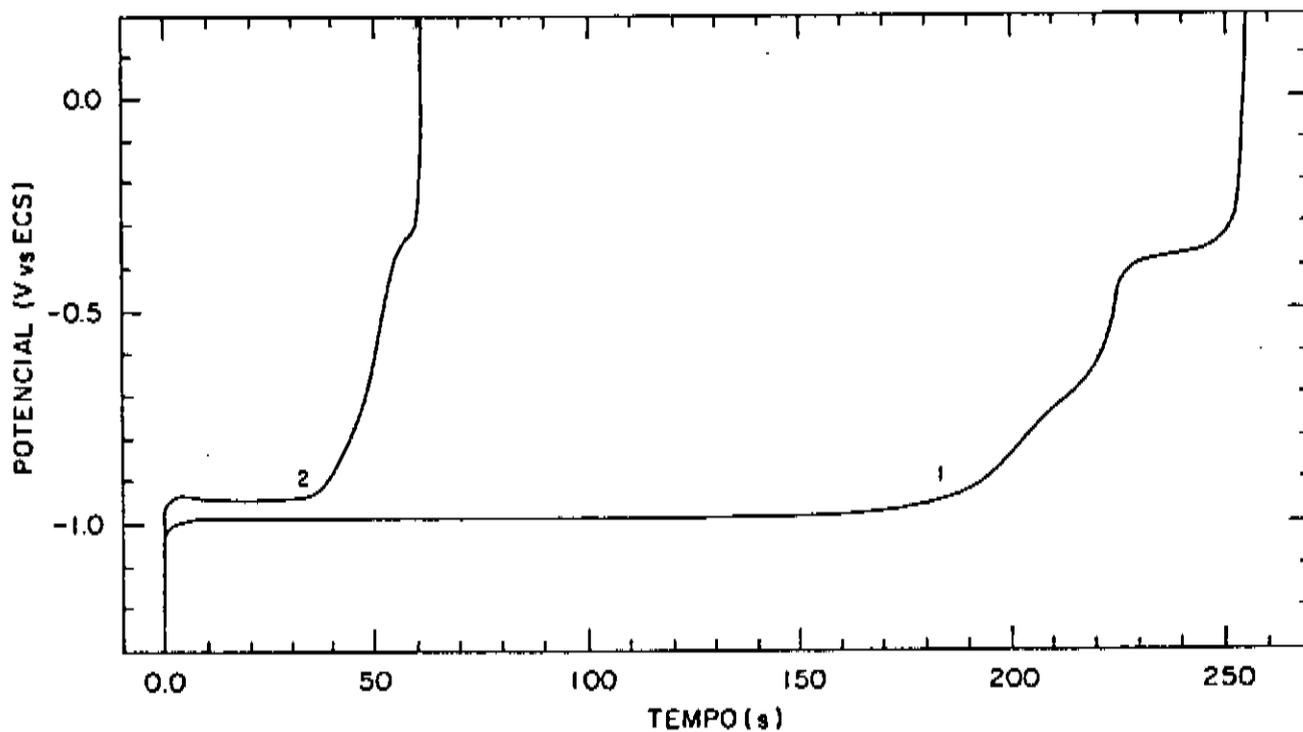


Figura 17 - Dissolução Galvanostática - Curvas de potencial vs tempo.

Solução 1,  $i_d = -10 \text{ mA/cm}^2$ ,  $Q_d = 0,5 \text{ C/cm}^2$ ,  $i_{diss} = 1,0 \text{ mA/cm}^2$  (curva 1),  $5,0 \text{ mA/cm}^2$  (curva 2). Área do eletrodo  $0,28 \text{ cm}^2$ .

O comportamento dos potenciais de platã com a densidade de corrente de dissolução é similar ao comportamento dos potenciais de pico com a velocidade de varredura, porém diferentemente ao que ocorre com os potenciais de pico os potenciais de platã praticamente não são influenciados pela espessura do codepósito, exceto o platã 2, que é pouco definido.

#### 4.4 - CARACTERIZAÇÃO DOS CODEPÓSITOS E RESÍDUOS APÓS A DISSOLUÇÃO PARCIAL

##### 4.4.1 - Análise da Composição Química por Absorção Atômica

A análise por absorção atômica é utilizada na determinação quantitativa de íons metálicos em solução (sais ou outros compostos metálicos).

Nesta, a solução contendo os íons metálicos a serem investigados é injetada em uma chama, ocorrendo a evaporação do solvente e a vaporização do resíduo sólido com a subsequente dissociação dos compostos em seus átomos constituintes, em seus estados fundamentais. A chama é irradiada com luz monocromática de comprimento de onda igual à um comprimento de onda característico de emissão do átomo em análise, de modo que haja absorção por ressonância. Pela quantidade de radiação absorvida, calcula-se a quantidade de átomos presentes em solução, por meio de uma curva de calibração obtida a partir de soluções de concentração conhecida dos metais em análise.

Com o objetivo de caracterizar-se os picos do voltamograma de dissolução anódica dos codepósitos de NiZn, foram analisados codepósitos similares aos anteriores (Amostra 1), com  $Q_d = 5,0 \text{ C/cm}^2$ , e resíduos de codepósitos similares à Amostra 1 semidissolvidos por meio de uma voltametria de dissolução anódica, com velocidade de varredura de  $2 \text{ mV/s}$ , até o pico 1,  $E_p = -0,75 \text{ V}$  vs ECS (Amostra 1), e até o pico 2,  $E_p = -0,57 \text{ V}$  vs ECS (Amostra 3).

As dissoluções parciais foram realizadas varrendo-se o potencial até o escolhido e retendo-se a amostra neste potencial até a corrente de dissolução atingir o valor zero. Os voltamogramas de dissolução anódica dos resíduos após a dissolução parcial, Figura 18, reproduzem os voltamogramas de dissolução anódica do depósito integral (Amostra 1) a partir do potencial onde ocorreu a dissolução. No caso da Amostra 2 ocorre uma redução na corrente de pico do pico 2, devido à este estar sobreposto ao pico 1 no voltamograma do codepósito integral, o que demonstra a utilidade da dissolução parcial na separação de picos sobrepostos.

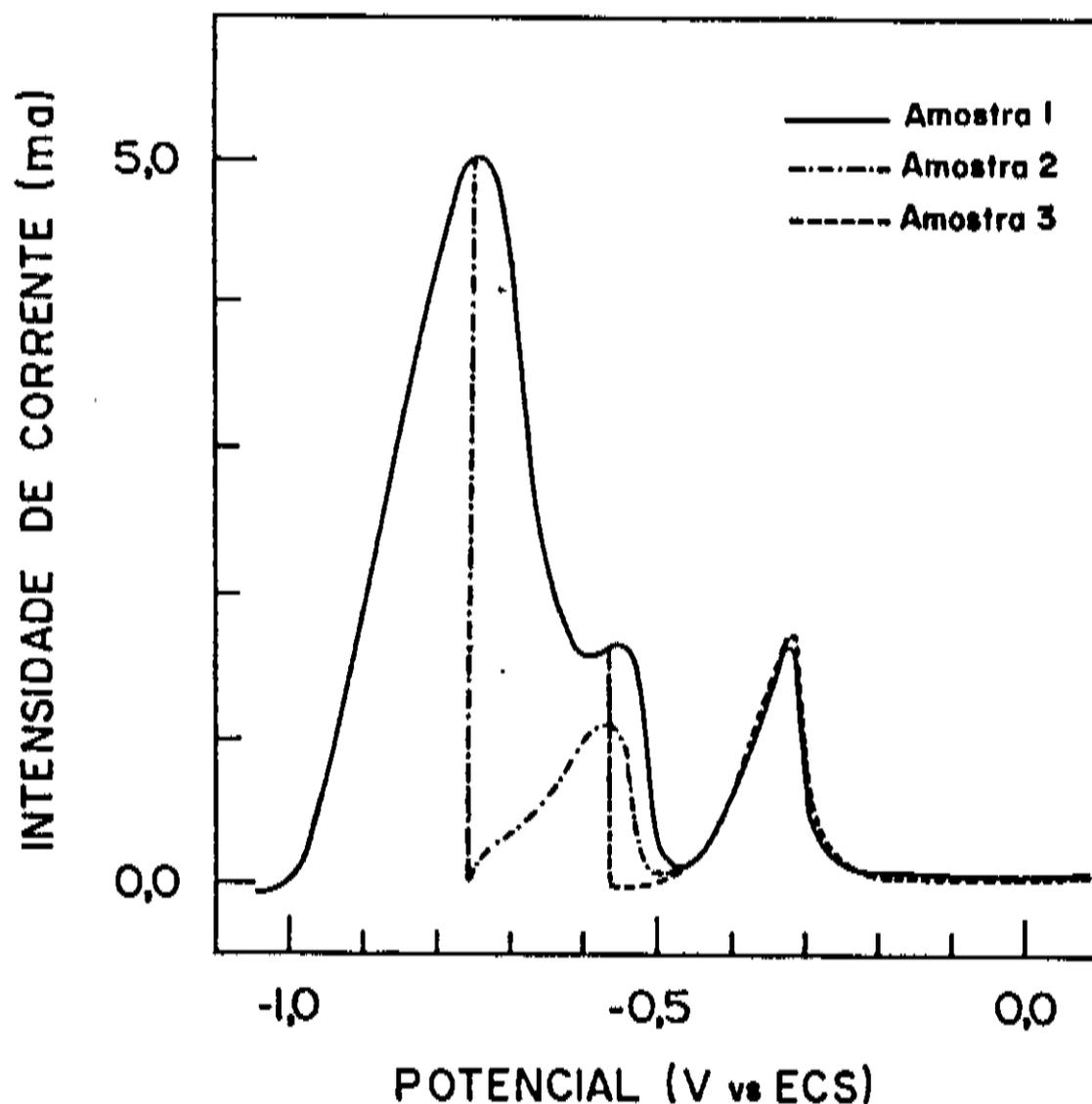


Figura 18 - Voltamogramas de dissolução anódica de codepósitos similares aos analisados.

Amostra 1: Codepósito integral, Amostra 2: resíduo de um codepósito semidissolvido até o pico 1 (-0,75 V vs ECS), Amostra 3: resíduo de um codepósito semidissolvido até o pico 2 (-0,57 V vs ECS)  $i_d = -10,0 \text{ mA/cm}^2$ ,  $Q_d = 5,0 \text{ C/cm}^2$ ,  $V = 2 \text{ mV/s}$ , Solução 1. Área do eletrodo  $0,20 \text{ cm}^2$ .

Na Tabela 1 temos a composição química dos codepósitos e resíduos, sendo que o dado referente à Amostra 1 refere-se a uma única medida e os referentes às Amostras 2 e 3 à média sobre 3 medidas (com amostras diferentes).

Pode-se observar que após a dissolução do 1º e 2º picos a quantidade de Ni restante nos resíduos permaneceu inalterada, dentro do erro experimental, portanto, pode-se interpretar o 1º e 2º picos como a dissolução preferencial do Zn ou a dissolução simultânea de fases ricas em Zn, e o 3º pico como a dissolução simultânea de Ni e Zn presentes no eletrodo.

| Amostra | $m_{Zn}$ (g) | $m_{Ni}$ (g) | %Zn(at) | %Ni(at) | Zn/Ni(at) |
|---------|--------------|--------------|---------|---------|-----------|
| 1       | 312          | 19           | 94      | 6       | 15        |
| 2       | 71           | 19           | 77      | 23      | 3,3       |
| 3       | 22           | 18           | 52      | 48      | 1,1       |

Tabela 1 - Composição química obtida a partir de medidas por absorção atômica.

As amostras foram dissolvidas quimicamente em ácido Nítrico diluído para a análise. Estima-se um erro da ordem de 10% para as Amostras 1 e 2 e da ordem de 20% para a Amostra 3.

#### 4.4.2 - Microanálise e Caracterização Morfológica

Na microscopia eletrônica de varredura um feixe de elétrons finamente focalizado varre a amostra a ser analisada. Nos pontos atingidos pelo feixe, são gerados diferentes tipos de radiação: elétrons secundários, elétrons espalhados, raios-x característicos dos materiais presentes, etc.

Na caracterização morfológica da amostra geralmente utiliza-se elétrons secundários, como no presente caso. A imagem é formada em um tubo de raios catódicos, com o feixe de elétrons deste varrendo a tela em sincronismo com a varredura da amostra no microscópio, e modulado pela intensidade da corrente de elétrons secundários emitidos pela amostra.

Na microanálise são utilizados os Raios-X característicos emitidos pelos componentes da amostra, sendo a intensidade destes medida em pontos determinados da amostra.

A análise dos comprimentos de onda de raios-X característicos emitidos pelos componentes das amostras pode ser feita por

dispersão de energia (EDAX) ou dispersão de comprimentos de onda. Neste trabalho, utilizou-se a análise por dispersão de comprimentos de onda, onde estes são separados por um monocromador.

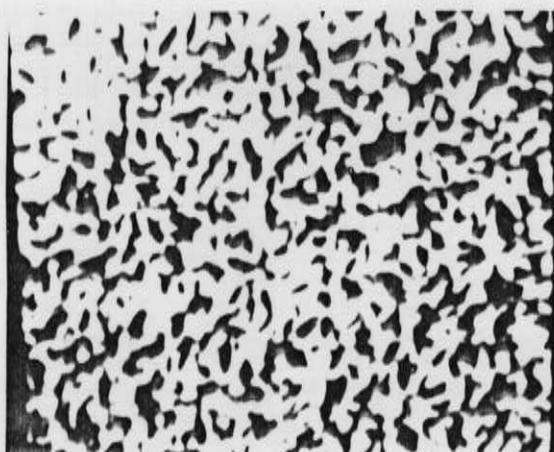
A análise das proporções dos elementos é feita comparando-se as intensidades de radiação emitidas pela amostra, nos comprimentos de onda característicos dos elementos presentes, com as intensidades de radiação emitidas por estes elementos puros nas mesmas condições de medida (padrões presentes no interior do equipamento). As proporções dos elementos são calculadas considerando os elementos presentes na amostra.

Realizou-se a microanálise de codepósitos de NiZn e resíduos de codepósitos semi dissolvidos similares aos utilizados na análise por absorção atômica. Na Figura 19 são mostradas as fotografias das amostras nas quais se realizou a microanálise e na Tabela 2 os resultados da microanálise.

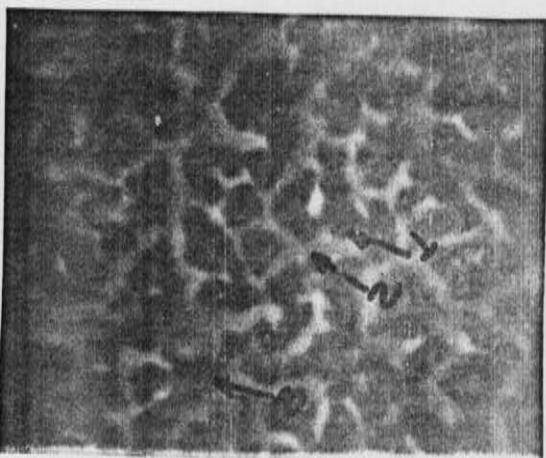
| Amostra | Ponto | XZn(at) | XNi(at) | XPt(at) | Zn/Ni(at) |
|---------|-------|---------|---------|---------|-----------|
| 1       | 1     | 93      | 5       | 1       | 19        |
|         | 2     | 93      | 6       | 1       | 16        |
|         | 3     | 93      | 5       | 1       | 19        |
|         | 4     | 94      | 5       | 1       | 19        |
|         | 5     | 77      | 9       | 14      | 8,5       |
|         | 6     | 94      | 5       | 1       | 19        |
|         | 7     | 89      | 9       | 2       | 9,8       |
| 2       | 1     | 77      | 20      | 3       | 3,9       |
|         | 2     | 23      | 10      | 66      | 2,3       |
|         | 3     | 78      | 21      | 1       | 3,7       |
| 3       | 1     | 46      | 50      | 4       | 0,9       |
|         | 2     | 1       | 5       | 94      | 0,2       |
|         | 3     | 45      | 51      | 4       | 0,9       |

Tabela 2 - Resultados da microanálise de codepósitos de NiZn

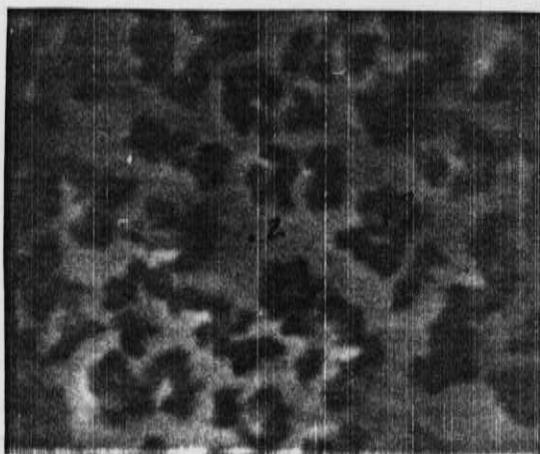
(Amostra 1) e resíduos de codepósitos semidissolvidos (Amostra 2 e 3). No caso da amostra 2 e 3 os pontos onde foi realizada a microanálise (1 a 3) são indicadas nas Figuras 17b e c já no caso da Amostra 1 os pontos 1 a 3 referem-se à microanálise realizada nas regiões similares às regiões claras da Figura 17a e os pontos 4 a 6 as regiões escuras e o ponto 7 a uma medida que engloba regiões claras e escuras.



A



B



C

Figura 19 - Fotografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura.

Aumento de 3226 vezes, a - Amostra 1, b - Amostra 2, c - Amostra 3.  $Q_d=5,0 \text{ C/cm}^2$ ,  $V=2 \text{ mV/s}$   
(dissolução parcial)

Os resultados da microanálise, neste caso, tem caráter qualitativo, uma vez que os codepósitos são finos e o feixe de elétrons atinge o substrato de Pt. Foi com o objetivo de separar as

medidas menos influenciadas pela penetração do feixe de elétrons no substrato e comparar qualitativamente a espessura de diferentes regiões das amostras que foi feita a medida da intensidade de radiação emitida em comprimentos de onda características da Pt.

Na Tabela 3 encontram-se os valores médios da composição das amostras, calculado considerando-se apenas os pontos onde a relação entre o substrato, Pt, e os demais elementos era menor do que 5%.

| Amostra | %Zn(at) | %Ni(at) | Zn/Ni(at) |
|---------|---------|---------|-----------|
| 1       | 93      | 6       | 16,0      |
| 2       | 77      | 20      | 3,8       |
| 3       | 45      | 50      | 0,9       |

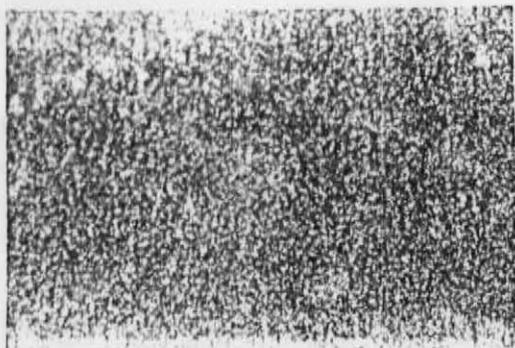
Tabela 3 - Valores médios da composição das amostras.

Pode-se observar que a composição obtida a partir da microanálise é coerente com a obtida a partir da análise por absorção atômica (Tabela 1).

### Caracterização morfológica

O codepósito integral (Amostra 1, figura 19a) é praticamente homogêneo como se pode observar da microanálise, apenas os pontos 5 e 7 apresentam uma variação significativa na composição, a qual provavelmente é devida à falhas na codeposição, não havendo variação significativa de composição entre as estruturas de diferentes tonalidades, a qual provavelmente é devida à rugosidade do codepósito. Esta variação de tonalidade também pode ser observada na Figura 20a, fotografia tirada em microscópio óptico de codepósitos similares porém com o dobro da carga na deposição.

Os resíduos de codepósitos semi-dissolvidos até o pico 1 (Amostra 2) e até o pico 2 (Amostra 3), figuras 19 b e c (fotografias obtidas em microscópio óptico) respectivamente, apresentam uma estrutura de "ilhas" e "canais".



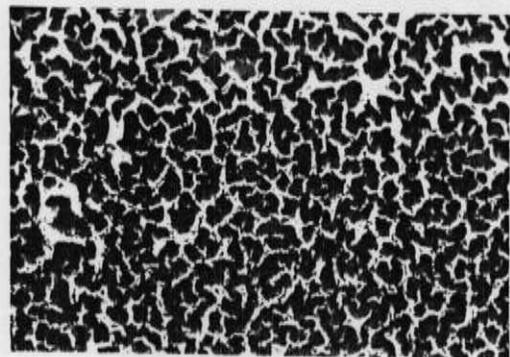
A

17  $\mu\text{m}$ 

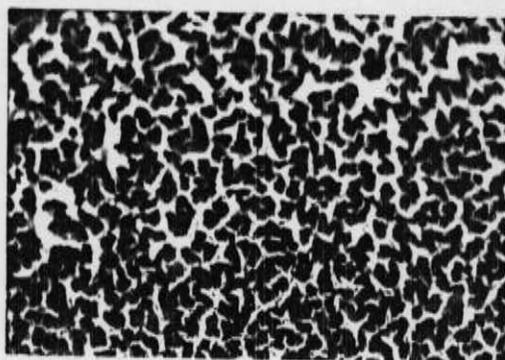
B



B'



C



C'

Figura 20 - Fotografias obtidas em microscópio óptico.

Aumento de 600 vezes. a- Amostra 1, b- Amostra 2 / Foco inferior, b'- Amostra 2 / Foco superior, c- Amostra 3 / Foco inferior, c'- Amostra 3 / Foco inferior. ( $Q_d=10,0 \text{ C/cm}^2$ ,  $V=1 \text{ mV/s}$  (dissolução parcial)). Os resíduos de codepósitos semidissolvidos até o pico 1 (Amostra 2) e até o pico 2 (Amostra 3), figuras b e b', c e c' (fotografias obtidas em microscópio óptico) respectivamente, apresenta uma estrutura de "ilhas" e "canais".

Dos dados de microanálise pode-se observar que a espessura das regiões claras ("canais") é muito menor que a das regiões escuras ("ilhas"), o que pode ser visto muito mais claramente nas fotografias obtidas em microscópio óptico, onde o contraste obtido nas fotografias foi melhor.

Nas fotografias obtidas em microscópio óptico pode-se observar que os "canais" são maiores na amostra 20b, após a dissolução do pico 1, do que na amostra 20c, após a dissolução do segundo pico, e há neste último caso um maior número de ilhas, menores que as anteriores, o que evidencia um rearranjo superficial durante a dissolução do segundo pico.

#### 4.4.3 - Análise por Difração de R-X

Nas análises realizadas foi utilizado o método difratométrico. Neste, um feixe de Raios-X monocromático incide na amostra a ser analisada, posicionada em um ângulo  $\theta$  o qual é variado de forma contínua. A intensidade difratada ( $I$ ) é medida à um ângulo  $\theta$  em relação à amostra, ou seja à um ângulo  $2\theta$  em relação ao feixe incidente e registrada em um diagrama  $I$  vs  $2\theta$  (difratograma de R-X). Os ângulos nos quais ocorrem as intensidades máximas de difração de R-X (linhas do difratograma de R-X) relacionam-se com as distâncias interplanares do composto policristalino através da lei de Bragg.

As distâncias interplanares dos diferentes compostos e elementos estão catalogadas no "Powder Diffraction File" organizado pelo JCPDS<sup>28</sup> e permitem a identificação dos compostos catalogados, presentes na amostra considerada.

No caso da análise de ligas metálicas as distâncias interplanares catalogadas no "Powder Diffraction File" são as dos componentes puros e as das fases intermetálicas em sua composição estequiométrica.

Geralmente há solubilidade sólida de um dos componentes da liga no outro componente ou em fases intermediárias, neste caso os espaçamentos interplanares são alterados em relação à aqueles dos componentes ou fase intermediária estequiométrica (e

consequentemente as linhas do diagrama de R-X também são alteradas), devido à alteração do parâmetro de rede do solvente causada pelo soluto<sup>29</sup>. Esta alteração do parâmetro de rede pode permitir uma análise quantitativa dos elementos presentes nas diferentes fases<sup>7</sup>.

Se a liga é analisada diretamente (usualmente ela é transformada em pó para a análise) pode haver, devido a uma orientação preferencial dos grãos, uma alteração nas intensidades relativas das linhas do diagrama de R-X, tornando determinadas linhas anormalmente fortes e outras fracas ou ausentes.

Materiais policristalinos com granulação fina (tamanho de grão pequeno (menor que 0,1  $\mu\text{m}$ )) tem suas linhas de difração alargadas. O alargamento das linhas de difração também ocorre quando o material está submetido à tensões residuais não uniformes, por exemplo tensões internas. No caso de uma tensão uniforme ocorre o deslocamento das linhas<sup>29</sup>.

Eletrodepósitos usualmente tem granulação fina, fortes tensões internas e uma estrutura de fases fora de equilíbrio termodinâmico<sup>27</sup>.

As tensões internas podem ser relaxadas por recozimento do material à baixas temperaturas. O tamanho de grão também pode ser aumentado por recozimento, porém à temperaturas relativamente altas que podem alterar a estrutura do material, em direção à uma estrutura em equilíbrio termodinâmico.

No diagrama de fases da liga NiZn, Figura 21, temos as fases conhecidas da liga NiZn, que são as fases :  $\alpha$  - solução sólida de Zn em Ni,  $\beta_1$  - fase intermediária de alta temperatura de estequiometria NiZn,  $\beta$  - fase intermediária que ocorre em temperaturas menores de estrutura similar à fase  $\beta_1$  e de mesma estequiometria,  $\gamma_1$  - fase intermediária de estequiometria NiZn<sub>3</sub>,  $\gamma$  - fase intermediária de estequiometria Ni<sub>3</sub>Zn<sub>21</sub>,  $\delta$  - fase intermediária rica em Zn de estequiometria NiZn<sub>8</sub>, segundo Hansen<sup>30</sup>, ou Ni<sub>5</sub>Zn<sub>23</sub>, segundo o JCPDS<sup>28</sup>, e a fase  $\eta$  - solução sólida de Ni em Zn.

A estrutura de fases em função da concentração mostrada no diagrama de fases refere-se à ligas em equilíbrio termodinâmico.

Ligas eletrodepositadas podem apresentar estruturas de fase fora do equilíbrio termodinâmico e inclusive fases supersaturadas<sup>27</sup>.

Realizou-se a análise por difratometria de raios-X de codepósitos de NiZn (amostra 1) e resíduos de codepósitos semi-dissolvidos até o pico 1 (amostra 2) e até o pico 2 (amostra 3) similares aos anteriores, porém com o dobro de carga na deposição ( $10,0 \text{ C/Cm}^2$ ), na tentativa de identificar a estrutura de fases do codepósito e dos resíduos.

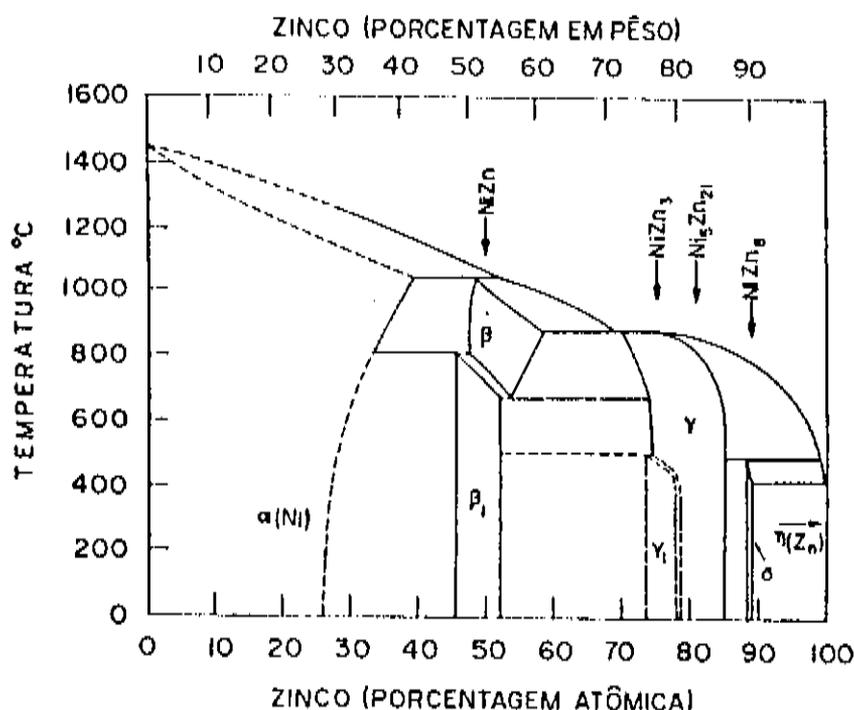


Figura 21 - Diagrama de fases da liga NiZn. (Extraído das ref. 30 e 31 )

Não foi possível identificar as linhas dos difratogramas de R-X das amostras, Figura 22, exceto as linhas do substrato (Pt), sendo que o difratograma da amostra 3 não apresentou nenhuma linha não pertencente ao substrato. As linhas presentes nos difratogramas, assim como os respectivos espaçamentos interplanares estão na tabela 4. As linhas não identificadas estão organizadas em grupos.

Como não foi possível identificar as linhas do difratograma de R-X e uma vez que estes, de um modo geral, apresentavam baixa resolução, recozeu-se as amostras em baixa temperatura com o objetivo de reduzir-se as tensões internas e melhorar a resolução das linhas de R-X.

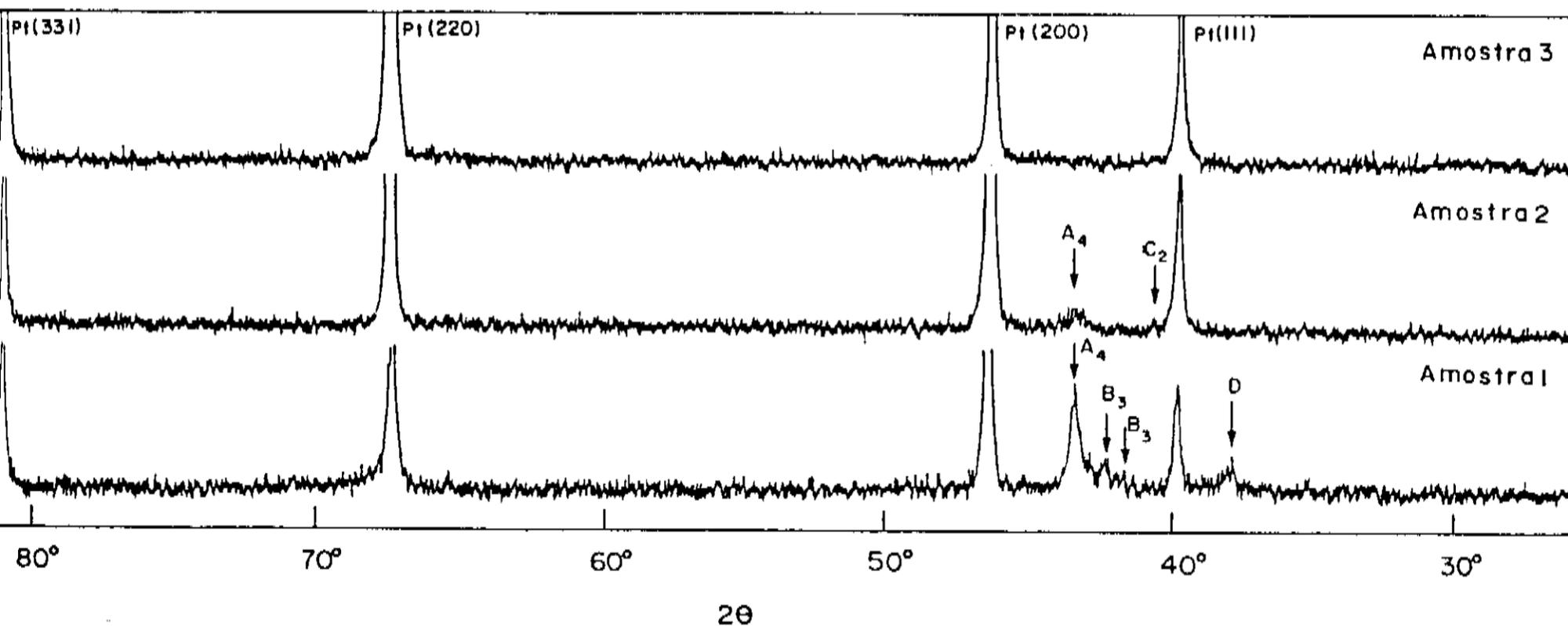


Figura 22 - Difratoogramas de R-X das amostras 1, 2 e 3

Amostra : 1 - codepósito integral, 2 - resíduo do codepósito semidissolvido até o pico 1 (-0,75 V vs ECS), 3 - resíduo do codepósito semidissolvido até o pico 2 (-0,57 V vs ECS) id = -10,0 mA/cm<sup>2</sup>, Qd = 10,0 C/cm<sup>2</sup>.

Radiação CuK<sub>α</sub>, monocromatizada, V = 1°/min

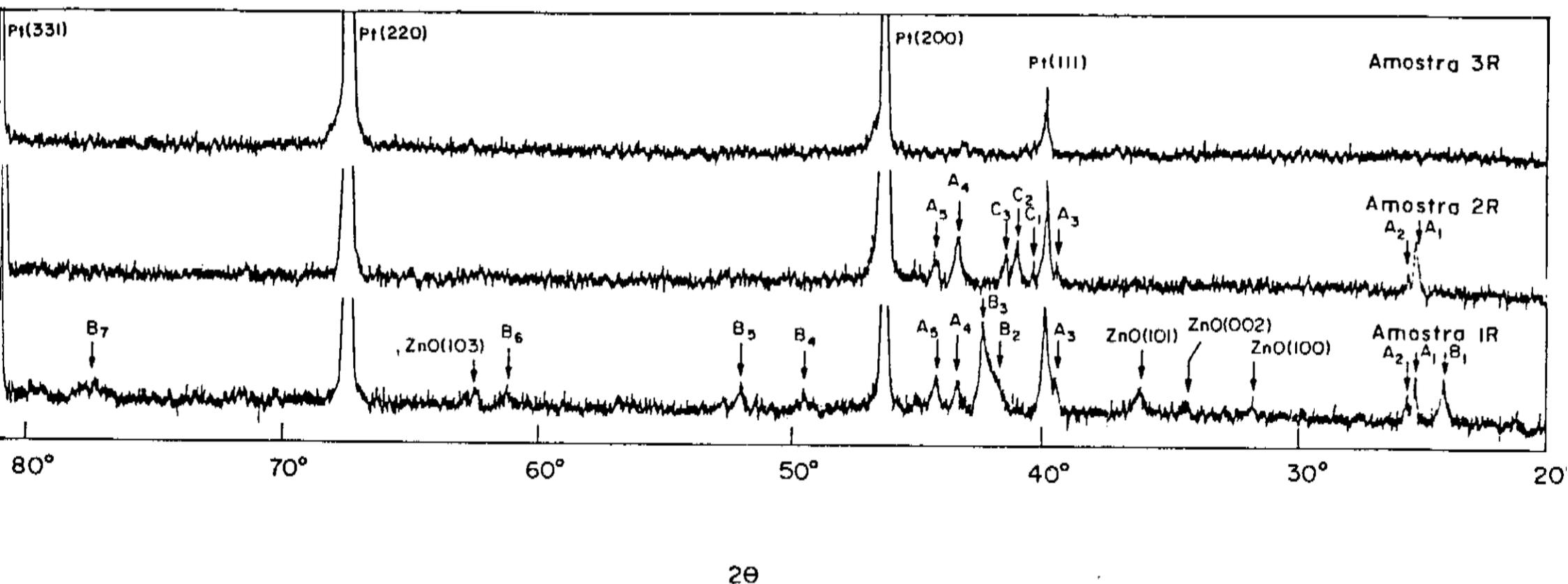


Figura 23 - Difratoogramas de R-X das amostras 1, 2 e 3 recozidas.

(amostras 1R, 2R e 3R respectivamente) Amostras 1R e 2R recozidas à 300 °C por 1 hora. Amostra 3R recozida à 300 °C por 1 hora e posteriormente à 500 °C por 1 h.

Radiação CuK<sub>α</sub>, filtro de Ni, V = 1°/min

O recozimento das amostras foi realizado à 300 °C por uma hora. Nesta temperatura espera-se que não haja mudança na estrutura de fases da liga NiZn (vide diagrama de fase na Figura 21) mesmo neste caso em que a liga é rica em Zn. Como após o recozimento o difratograma da amostra 3 continuou apresentando unicamente linhas do substrato (Pt) esta foi recozida novamente à 500 °C por 1 hora, temperatura em que não se espera alteração da estrutura de fases de ligas desta composição em equilíbrio térmico (50% de Zn segundo a absorção atômica).

| Amostra 1 |       | Amostra 2 |       | Amostra 3 |       | Identificação<br>ou<br>Classificação |
|-----------|-------|-----------|-------|-----------|-------|--------------------------------------|
| 2θ(°)     | d(Å)  | 2θ(°)     | d(Å)  | 2θ(°)     | d(Å)  |                                      |
| 37,8      | 2,380 |           |       |           |       | D                                    |
| 39,8      | 2,265 | 39,8      | 2,265 | 39,8      | 2,265 | Pt(111)                              |
|           |       | 40,7      | 2,217 |           |       | C <sub>2</sub>                       |
| 41,9      | 2,171 |           |       |           |       | B <sub>2</sub>                       |
| 42,2      | 2,141 |           |       |           |       | B <sub>3</sub>                       |
| 43,3      | 2,089 | 43,5      | 2,080 |           |       | A <sub>4</sub>                       |
| 46,3      | 1,961 | 46,3      | 1,961 | 46,3      | 1,961 | Pt(200)                              |
| 67,4      | 1,389 | 67,4      | 1,389 | 67,4      | 1,389 | Pt(220)                              |
| 81,3      | 1,183 | 81,3      | 1,183 | 81,3      | 1,183 | Pt(331)                              |
| 103,7     | 0,980 | 103,7     | 0,980 | 103,7     | 0,980 | Pt(400)                              |

Tabela 4 - Linhas do difratograma de R-X das amostras 1, 2 e 3.  
A classificação das linhas foi organizada de modo a  
haver coerência com os dados da tabela 5.

Os difratogramas das amostras 1, 2 e 3 recozidas (amostras 1R, 2R e 3R respectivamente) estão na Figura 22 e as linhas presentes com os respectivos espaçamentos interplanares e identificação, quando possível, na tabela 5.

Com o recozimento houve a formação de óxido de Zn sobre a amostra 1, o surgimento de novas linhas no difratograma, o desaparecimento da linha D ( $d = 2,380$ ) e apenas a alteração nas intensidades relativas das demais linhas já existentes, linhas A<sub>4</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>3</sub> e C<sub>2</sub>, acreditando-se que não houve alteração significativa na estrutura de fases das amostras com o recozimento.

O óxido de Zn pode ser devido a oxidação de Zn segregado de alguma fase supersaturada durante o recozimento ou a decomposição de hidróxido de Zn que poderia estar presente em pequena

quantidade na amostra, uma vez que o Zn metálico não foi detetado antes do recozimento.

A alteração na orientação preferencial dos grãos durante o recozimento pode explicar a variação nas intensidades relativas das linhas e o conseqüente desaparecimento da linha D, pela diminuição de sua intensidade.

| Amostra 1R          |               | Amostra 2R          |               | Amostra 3R          |               | Identificação<br>ou<br>Classificação |
|---------------------|---------------|---------------------|---------------|---------------------|---------------|--------------------------------------|
| $2\theta(^{\circ})$ | $d(\text{Å})$ | $2\theta(^{\circ})$ | $d(\text{Å})$ | $2\theta(^{\circ})$ | $d(\text{Å})$ |                                      |
| 24,1                | 3,693         |                     |               |                     |               | B <sub>1</sub>                       |
| 25,3                | 3,520         | 25,2                | 3,524         |                     |               | A <sub>1</sub>                       |
| 25,6                | 3,480         | 25,5                | 3,493         |                     |               | A <sub>2</sub>                       |
| 31,8                | 2,814         |                     |               |                     |               | ZnO(100)                             |
| 34,5                | 2,600         |                     |               |                     |               | ZnO(002)                             |
| 36,3                | 2,475         |                     |               |                     |               | ZnO(101)                             |
| 39,5                | 2,281         | 39,4                | 2,287         |                     |               | A <sub>3</sub>                       |
| 39,8                | 2,265         | 39,8                | 2,265         | 39,8                | 2,265         | Pt(111)                              |
|                     |               | 40,4                | 2,233         |                     |               | C <sub>1</sub>                       |
|                     |               | 41,0                | 2,201         |                     |               | C <sub>2</sub>                       |
|                     |               | 41,5                | 2,176         |                     |               | C <sub>3</sub>                       |
| 41,9                | 2,156         |                     |               |                     |               | B <sub>2</sub>                       |
| 42,4                | 2,132         |                     |               |                     |               | B <sub>3</sub>                       |
| 43,4                | 2,085         | 43,4                | 2,085         | 43,2                | 2,094         | A <sub>4</sub>                       |
| 44,3                | 2,045         | 44,3                | 2,045         |                     |               | A <sub>5</sub>                       |
| 46,3                | 1,961         | 46,3                | 1,961         | 46,3                | 1,961         | Pt(200)                              |
| 49,5                | 1,841         |                     |               |                     |               | B <sub>4</sub>                       |
| 52,0                | 1,758         |                     |               |                     |               | B <sub>5</sub>                       |
| 61,3                | 1,512         |                     |               |                     |               | B <sub>6</sub>                       |
| 62,8                | 1,484         |                     |               |                     |               | ZnO(103)                             |
| 67,5                | 1,388         | 67,5                | 1,388         | 67,5                | 1,388         | Pt(220)                              |
| 77,5                | 1,234         |                     |               |                     |               | B <sub>7</sub>                       |
| 81,3                | 1,183         | 81,3                | 1,183         | 81,3                | 1,183         | Pt(331)                              |

Tabela 5 - Linhas do difratograma de R-X das amostras 1R, 2R e 3R.

Não foi possível identificar-se a maioria das linhas dos difratogramas das amostras mesmo depois de recozidas, provavelmente devido à presença de fases supersaturadas e fora do equilíbrio termodinâmico.

Porém pode-se observar dos difratogramas das amostras 1R e 2R, que a série de linhas A está presente tanto no difratograma da amostra 1 quanto da amostra 2, que a série de linhas B está

presente apenas na amostra 1, e a série C está presente unicamente na amostra 2.

Relacionando as diferentes séries de linhas com diferentes fases presentes na amostra tem-se que a amostra 1 possui pelo menos 2 fases, sendo que após a dissolução do pico 1, o resíduo possui uma fase comum ao codepósito integral e uma fase não existente anteriormente.

O difratograma da amostra 3, mesmo após o segundo recozimento apresenta apenas uma linha pouco definida, a qual está próxima da linha  $A_4$ , provavelmente devido à baixa cristalinidade deste.

## 5 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES

Apresentamos a seguir as conclusões resultantes da análise do comportamento dos voltamogramas de dissolução anódica face às variações da carga dos picos e velocidade de varredura, e discutimos a possível interpretação dos picos dos voltamogramas, tendo por base as análises de R-X, absorção atômica, microanálise e as conclusões anteriores.

Os picos dos voltamogramas de dissolução anódica dos codepósitos de NiZn apresentam um comportamento similar aos picos dos voltamogramas de dissolução anódica de filmes de um único componente, no que se refere à variação das correntes e potenciais de pico com a carga dos picos e velocidade de varredura.

As intensidades das correntes de pico aumentam com o aumento das cargas dos picos, sendo que este aumento é linear com a carga para o caso do pico 1 e 3 da solução 1 e do pico principal da solução 2, sendo este comportamento similar ao comportamento de filmes de um único componente.

Os potenciais de pico deslocam-se para potenciais mais nobres com o aumento da velocidade de varredura, e este deslocamento é linear com o logaritmo da velocidade de varredura, que é o comportamento esperado para filmes de um único componente.

As correntes de pico incrementam com o aumento da velocidade de varredura, com o pico 1 da solução 1 incrementando mais fortemente que os demais, o que segundo Brainina significa que o pico 1 da solução 1 representa uma reação de dissolução mais rápida, sua constante de velocidade ( $K_s$ ) é elevada, enquanto o pico 3 da solução 1 e o pico principal da solução 2 representam reações mais lentas, o que também pode ser observado a partir de outros experimentos.

Para velocidades de varredura menores que 100 mV/s,  $1 < Q < 200$  mC e  $K_s > 10^{-3}$  Cm/s (constante cinética do Zn), ou seja para reações rápidas nas nossas condições experimentais, obtem-se a partir da

equação (7)(cap. 2) a seguinte equação aproximada, para filmes de um único componente, para o potencial de pico:

$$(13) \quad E_{\text{pico}} = E_1 - E' + (zf)^{-1}[(v/k) \ln(v/k) + (v/k)\gamma Q]$$

e para a corrente de pico :

$$(14) \quad I_{\text{pico}} = zFK_s Sa_0 [(v/k)\ln(v/k) + (v/k)\gamma Q + 1]$$

Ou seja, para filmes grossos e reações de dissolução rápidas, nas condições descritas acima, tanto o potencial de pico quanto a corrente de pico são lineares em  $Q$  e tem a mesma dependência com a velocidade de varredura. Portanto, para reações rápidas nas condições descritas acima a curva do potencial de pico vs a corrente de pico é linear.

As curvas de corrente de pico vs potencial de pico para diferentes velocidades de varredura e diferentes cargas na deposição evidenciam uma linearidade para o pico 1 da solução 1 e uma dependência mais complexa para o pico 3, o que vem a confirmar que a reação de dissolução durante o pico 1 é uma reação mais rápida que para os demais picos, e pode ser interpretado como a dissolução de um metal ou fase com  $K_s \gg 10^{-3}$  Cm/s.

A semelhança entre o comportamento dos picos do voltamograma de dissolução anódica de filmes de um único componente e os picos dos voltamogramas dos codepósitos de NiZn sugere, que no caso estudado a eletrodissolução seja controlada pelo passo eletroquímico, conforme o mecanismo proposto por Keir e Pryor<sup>18</sup>.

A relação entre os picos do voltamograma de dissolução anódica e o modo de dissolução, preferencial do componente menos nobre ou simultâneo dos elementos de diferentes fases presentes no codepósito, é controversa.

S. Swathirajan<sup>4</sup> presuppõe em sua abordagem que os picos resultantes da voltametria de dissolução anódica relacionam-se à dissolução preferencial dos componentes menos nobres e que o passo eletroquímico é dominante na dissolução, enquanto C. V. D'Akaine e

colaboradores<sup>32</sup> os relacionam com a dissolução simultânea das diferentes fases presentes no codepósito.

Nas análises por absorção atômica de codepósitos e resíduos do codepósito, obtidos na solução 1, após a dissolução do primeiro pico vemos que a quantidade de níquel presente no resíduo é equivalente, dentro do erro experimental, à quantidade de níquel presente no codepósito integral, estando portanto este pico relacionado à dissolução preferencial do Zn ou à dissolução simultânea de alguma fase rica em Zn (por exemplo a fase  $\eta$ ).

As análises por difratometria de Raios-X não levaram à resultados conclusivos quanto à estrutura de fases do codepósito ou dos resíduos, porém estas nos permitem afirmar que há uma variação entre a estrutura de fases do codepósito integral e do resíduo após a dissolução do primeiro pico. Uma série de linhas do difratograma do codepósito integral é encontrada no difratograma do resíduo, uma outra série de linhas desaparece e uma outra série aparece.

Aparentemente o codepósito integral possui pelo menos duas fases e está ocorrendo a decomposição de uma fase e a formação de uma nova fase durante a dissolução do primeiro pico, com a outra fase mantendo-se.

Os resultados da análise por difratometria de R-X conjuntamente com os resultados da análise por absorção atômica levam a supor que há dissolução preferencial do Zn durante a dissolução do primeiro pico de uma fase rica em Zn com a decomposição desta em uma outra fase menos rica em Zn, similarmente ao que ocorre com as ligas fundidas quando da dissolução de ligas ricas no metal menos nobre. Como os potenciais reversíveis do Zn e do Ni estão suficientemente separados nesta solução (o potencial reversível do Ni nesta solução é  $-0,365$  V vs ECS enquanto o do Zn é  $-1,044$  V vs ECS), é satisfeita a condição, que segundo Pickering, é necessária para que haja dissolução preferencial. Esta interpretação é reforçada pelo comportamento eletroquímico observado do pico 1 da solução 1.

O resíduo do codepósito após a dissolução do segundo pico apresenta ainda uma quantidade de Ni equivalente ao codepósito integral, segundo a absorção atômica, com aproximadamente 50% de

Zn. Este resíduo é totalmente dissolvido durante a formação do terceiro pico, portanto relaciona-se com a dissolução simultânea de Ni e Zn do codepósito, o que contradiz a presunção que S. Swathirajan<sup>4</sup> utiliza em sua abordagem, de que a dissolução é sempre preferencial na dissolução anódica de ligas eletrodepositadas.

Como não foi possível obter resposta no difratograma de R-X do resíduo após a dissolução do segundo pico não se pode afirmar que durante este houve dissolução preferencial do Zn, apesar dos resultados da análise por absorção atômica indicarem que a quantidade de Ni presente neste é equivalente a do codepósito integral. Devido ao erro experimental há possibilidade deste pico se relacionar com a dissolução de alguma fase rica em Zn.

As fotografias de microscópio eletrônico de varredura e óptico juntamente com a microanálise permitem observar que o codepósito integral tem uma estrutura rugosa, que após a dissolução do primeiro pico ocorre a formação de uma estrutura de "ilhas e canais" e durante a dissolução do segundo pico tem-se um rearranjo superficial, devido à variação entre a estrutura de ilhas e canais existente no resíduo após a dissolução do primeiro pico e o resíduo após a dissolução do segundo pico. Pelos resultados da difratometria de Raios-X após a dissolução do primeiro pico, devem existir pelo menos duas fases no resíduo.

Ambos os fatos nos levam a interpretar o segundo pico como sendo a dissolução preferencial de Zn, restando no fim apenas uma fase que é dissolvida durante a formação do terceiro pico. Não foi possível determinar o comportamento eletroquímico do segundo pico, pois ele está sempre superposto à outro pico. O comportamento eletroquímico do pico 3 é análogo ao de um metal com  $10^{-10} < K_s < 10^{-3}$  Cm/s (constantes cinéticas do Ni e do Zn) e portanto é possível que represente a dissolução de uma fase (com 50% de Zn).

O tratamento térmico das amostras à baixa temperatura aparentemente não causou modificações significativas na estrutura de fases dos codepósitos e resíduos e permitiu o aparecimento de linhas que apesar de não terem permitido a identificação das fases presentes, permitiram as conclusões acima.

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1) E. Barendrecht, "Stripping Voltammetry", Electroanalytical Chemistry, ed. A. Bard, vol. 2, New York (1967)

2) A. Gorenstein, M. B. Santos, M. Abramovich e C. V. D'Alkaine, "Anodic Stripping Voltametry of Electrodeposited Films on Solid Electrodes - The Black Nickel Case". Anais do IV Simp. Bras. Eletroquímica Eletroanal., p. 265-269 (1984)

3) A. Gorenstein, Dissertação de Tese de Doutorado, IFGW, UNICAMP (1986)

4) S. Swathirajan, "Potentiodynamic and Galvanostatic Stripping Methods for Characterization of Alloy Electrodeposition Process and Product", J. Electrochem. Soc., vol. 133, nº 4 p. 671-680 (1986)

5) D. E. Hall, "Electrodeposited Zinc - Nickel Alloy Coatings - A Review", Plating and Surface Finishing, vol. 70, nº 11, p. 59-65 (1983)

6) M. Ballester C. Santos, E. P. da Silva e J. A. Fidélis, "Obtenção e Estudo de Camadas Finas de Níquel Poroso para Eletrólise de Água", Anais do EBRATS, p. 129 (1987)

7) M. B. C. Santos, E. P. da Silva e J. A. Fidélis, "Análise Estrutural de Eletrodepósitos de Níquel-Zinco", Anais do VI Simp. Bras. Eletroquím. Eletroanal., p. 375-380 (1988)

8) H. W. Pickering e C. Wagner, "Electrolytic Dissolution of Binary Alloy Containing a Noble Metal", J. Electrochem. Soc., vol. 114, nº 7, p. 698-706 (1967)

9) H. W. Pickering, "Volume Diffusion During Anodic Dissolution of a Binary Alloy", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 115, n° 2, p. 143-147 (1968)

10) H. W. Pickering, "The Surface Roughening of a Cu-Au Alloy During Electrolytic Dissolution", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 115, n° 7, p. 690-694 (1968)

11) H. W. Pickering e P. J. Byrne, "Partial Currents During Anodic Dissolution of Cu-Zn Alloys at Constant Potential", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 116, n° 11, p. 1492-1496 (1969)

12) H. W. Pickering, "Formation of New Phases During Anodic Dissolution of Zn-Rich Cu-Zn Alloys", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 117, n° 1, p. 8-15 (1970)

13) H. W. Pickering e P. J. Byrne, "On Preferential Anodic Dissolution of Alloys in the Low-Current Region and the Nature of Critical Potential", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 118, n° 2, p. 209-215 (1971)

14) J. E. Holliday e H. W. Pickering, "A Soft X-Ray Study of the near Surface Composition of Cu<sub>30</sub>Zn Alloy During Simultaneous Dissolution of its Components", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 120, n° 4, p. 470-475 (1973)

15) S. Rambert e D. Landolt, "Anodic Dissolution of Binary Single Phase Alloys-I. Surface Composition Changes on AgPd Studied by Auger Electron Spectroscopy", *Electrochimica Acta*, vol. 31, n° 11, p. 1421-1431 (1986)

16) S. Rambert e D. Landolt, "Anodic Dissolution of Binary Single Phase Alloys-II. Behavior of CuPd, NiPd and AgAu in LiCl", *Electrochimica Acta*, vol. 31, n° 11, p. 1433-1441 (1986)

17) J. Gniewek, J. Pezy, B. G. Backer e J. O'M. Bockris, "The Effect of Noble Metal Additions upon the Corrosion of Copper: An Auger-Spectroscopic Study", J. Electrochem. Soc., vol. 125, n° 1, p. 17-23 (1978)

18) D. S. Keir e M. J. Pryor, "The Dealloying of Copper-Manganese Alloys", J. Electrochem. Soc., vol. 127, n° 10, p. 2138-2144 (1980)

19) M. J. Pryor e J. C. Fister, "The Mechanism of Dealloying of Copper Solid Solutions and Intermetallic Phases", J. Electrochem. Soc., vol. 131, n° 6, p. 1230-1235 (1984)

20) A. V. Polunin, A. P. Pchel'nikov, V. V. Losev e I. K. Marshakov, "Electrochemical Studies of the Kinetics and Mechanism of Brass Dezincification", Electrochimica Acta, vol. 27, n° 4, p. 467-475 (1982)

21) Kh. Z. Brainina e G. V. Yarunina, "The Electrodeposition of Metals from the Surface of an Inert Electrode.I", *Élektrokhimiya*, vol. 2, n° 7, p. 781-787 (1966)

22) Kh. Z. Brainina, N. K. Kiva e V. B. Belyavskaya, "Characteristics of Thin-Layer Behavior on an Inert Electrode", *Élektrokhimiya*, vol. 1, n° 3 p. 311-315 (1965)

23) Kh. Z. Brainina, "The Electrodeposition of Metal from the Surface of an Inert Electrode.III", *Élektrokhimiya*, vol. 2, n° 9, p. 1006-1014 (1966)

24) Kh. Z. Brainina e V. B. Belyavskaya, "Electrodeposition of Metals from the Surface of an Indifferent Electrode.IV Experimental Criteria of Reversibility of the Process of the Silver Dissolution", vol. 2, n° 10, p. 1158-1164 (1966)

25)Kh. Z. Brainina e V. B. Belyavskaya, "Electrodissolution of Metals from the Surface of an Indifferent Electrode.V.Nichel", *Elektrokhimiya*, vol. 3, nº 10, p. 1283-1287 (1967)

26)R. F. Steigerwald e N. D. Greene, "The Anodic Dissolution of Binary Alloys", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 109, nº 11, p. 1026-1034 (1962)

27)H. Brenner, "Electrodeposition of Alloys - Principles and Practice", Academic Press, New York (1963)

28)Powder Diffraction File, organizado pelo Joint Comittee on Powder Diffraction Standards.

29)B. D. Cullity, "Elements of X-Ray Diffraction", 2<sup>o</sup> ed., Addison-Wesley Pub. Comp., Reading Mass. (1978)

30) H. Hansen, "Constitution of Binary Alloys", MacGraw-Hill comp., New York (1958).

31)R. P. Elliot, "Constitution of Binary Alloys, First Supplement", MacGraw-Hill comp., New York (1965)

32)I. A. Carlos e C. V. D'Alkaine, "Eletroanalytical Chemistry of Solid Surfaces. Part I. The Case of Cu/Zn-Galvanostatically Electrodeposited Alloys. General Results", *Anais do VI SIBEE*, São Paulo (1988).