

## PREPARAÇÃO ELETROQUÍMICA E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS METÁLICAS AMORFAS DE Ni-P E Co-P

F. J. B. Rabelo, P. de Lima Neto, A. M. M. M. Adam, L. A. Avaca e E. R. Gonzalez  
Instituto de Física e Química de São Carlos/USP, Caixa Postal 369, 13560 - São Carlos - SP

Recebido em 8/6/92; cópia revisada em 16/9/92

The electrochemical preparation and physical characterization of Ni-P and Co-P amorphous metallic alloys are fully described. Alloys of variable composition were prepared as coatings (17 - 50  $\mu\text{m}$  thick) by electrodeposition on Cu substrates under galvanostatic conditions. Subsequent crystallization of the amorphous layers was carried out by thermal treatment at 400°C under Argon atmosphere. The crystallographic structure of the amorphous and crystallized samples was analyzed by X-ray diffraction techniques. A brief discussion of the electrochemical mechanism of P incorporation and the crystallization process is also presented.

**Keywords:** Amorphous metallic alloys, electrodeposition, Ni-P and Co-P coatings.

## INTRODUÇÃO

As ligas metálicas amorfas (LMA) constituem uma nova classe de materiais em virtude de suas específicas propriedades mecânicas, magnéticas, elétricas, catalíticas e de resistência à corrosão<sup>1</sup>. Historicamente a primeira LMA foi obtida por Kramer em 1934 usando o método de deposição a vapor<sup>2</sup>. Brenner e colaboradores<sup>3a</sup> obtiveram LMA por eletrodeposição em 1950 e em 1967. Duwez e colaboradores<sup>4</sup> desenvolveram um método de preparação de LMA por resfriamento rápido direto do material fundido, sendo até o momento o método mais utilizado na síntese de LMA.

São as propriedades físicas e químicas, decorrência direta da estrutura homogênea, que permitem um comportamento diferente das LMA em relação às ligas cristalinas. Por exemplo, nas aplicações industriais em uso, tem-se procurado explorar as propriedades magnéticas das LMA principalmente na fabricação de transformadores usados em linhas de transmissão e em motores elétricos, uma vez que as LMA apresentam, de uma maneira geral, um rendimento melhor que as correspondentes ligas cristalinas<sup>5</sup>. Na indústria química as LMA podem ser utilizadas na fabricação de catalisadores, eletrodos eletrocatalisadores e como materiais resistentes à corrosão, dada a provável resistência química destas ligas quando no estado amorfo<sup>6,7</sup>.

Diversos métodos de obtenção de LMA têm sido propostos na literatura e podem ser separados em três grandes grupos: a) resfriamento rápido dos componentes da liga que se encontram fundidos, b) deposição química e c) eletrodeposição. A técnica mais largamente utilizada para a síntese de LMA é a do resfriamento rápido das ligas fundidas. As ligas obtidas por este método, dado ao próprio processo de fabricação, ficam bastante restritas a uma faixa muito estreita de composição e espessura.

A eletrodeposição é um método de obtenção das LMA que tem recebido atenção crescente nos últimos anos devido a sua grande potencialidade. A eletrodeposição permite obter ligas dentro de uma ampla faixa de composições e espessuras, além de que a liga obtida por este método toma a forma do substrato, eliminando assim outras operações de grande dificuldade tecnológica como também de alto custo. A rigor são desconhecidos todos os fatores que permitem obter uma liga amorfa eletroquimicamente. Em princípio, parece que a presença dos metalóides, que podem ser codepositados com al-

guns metais de transição, gera uma densidade muito grande de defeitos, os quais podem provocar distorções na rede suficientes para conferir o caráter amorfo ao material. Há, entretanto, ligas amorfas obtidas por eletrodeposição em sais fundidos (Al-Mg) nas quais a presença do metalóide não é exigida<sup>8</sup>. Provavelmente, além da distorção da rede, a eletrodeposição deve funcionar também como um "resfriamento ultra rápido" da fase líquida para a fase sólida e quando há condições de estabilidade da estrutura amorfa pode-se obter uma LMA. Os mecanismos de codeposição metal-metalóide, e mesmo no caso do (Al-Mg), ainda não estão bem esclarecidos, o que torna difícil qualquer tipo de suposição sobre possíveis mecanismos de amorfização por eletrodeposição. Uma grande vantagem do estudo das propriedades das LMA obtidas pelo processo de eletrodeposição, é que se pode variar continuamente a composição para preparar ligas homogêneas que podem ser estudadas como uma função da composição e temperatura sem interferência da transição de fase, já que para as ligas obtidas pelo método de resfriamento rápido do líquido, é necessário que a composição da liga esteja próxima à composição do ponto eutético<sup>9</sup>. No entanto, mesmo no processo de eletrodeposição, no caso de ligas amorfas em cuja composição não se inclui a presença do metalóide, a composição da liga resultante deve estar muito próxima da composição eutética.

O presente trabalho tem portanto como objetivo principal, mostrar a metodologia desenvolvida para encontrar as condições e os parâmetros ideais para sintetizar ligas metálicas amorfas do tipo metal-metalóide por um processo eletroquímico, relacionando os parâmetros eletroquímicos de síntese à estrutura e composição das mesmas. Para o desenvolvimento deste trabalho escolheram-se as ligas de Ni-P e Co-P.

## EXPERIMENTAL

Os eletrodepósitos de Ni-P e Co-P foram obtidos galvanostaticamente sobre substratos de cobre com face de 1 cm<sup>2</sup> de área. Antes da eletrodeposição os substratos foram submetidos a um tratamento superficial que consistiu de polimento mecânico com lixas de carbeto de silício com granulação decrescente até 600 seguido de polimento com alumina de granulação 1,0 e 0,3  $\mu\text{m}$ . A superfície do substrato após este tratamento superficial mostrou-se totalmente espelhada.

A composição dos banhos de eletrodeposição, assim como as condições de operação para a eletrodeposição das ligas amorfas de Ni-P e Co-P são apresentadas na Tabela 1. Uma descrição detalhada dos problemas de eletrodeposição destes sistemas compostos pode ser encontrada na literatura<sup>3b</sup>.

Ligas cristalinas de Ni-P e Co-P foram obtidas por meio de tratamento térmico a 400°C durante uma hora em atmosfera de argônio, tendo as amostras sido resfriadas dentro do próprio forno. O estudo da cristalização destas ligas é importante para que se possa relacionar propriedades físicas e químicas destas ligas à estrutura da camada depositada.

Os eletrodepósitos destinados a análise química foram realizados sobre substrato de platina para posterior dissolução em HNO<sub>3</sub> 10% (v/v) e análise. A determinação quantitativa de níquel e cobalto foi realizada através da técnica de polarografia de pulso diferencial utilizando-se um analisador polarográfico PARC modelo 378. A análise da estrutura dos eletrodepósitos amorfos e cristalizados foi realizada por meio de difração de raios-X utilizando um difratômetro Rigaku-Rotaflex Modelo RU-200B, com filtro de níquel, radiação Cu K $\alpha$ 1 monocromática e com uma potência de 5 KW.

**Tabela 1.** Composição eletrolítica dos banhos de deposição e parâmetros de operação (Ligas de Co-P e Ni-P).

Reagentes	Concentração (g/l)		Função
	Co-P	Ni-P	
NiSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	—	150	Fonte de níquel
NiCl <sub>2</sub> .7H <sub>2</sub> O	—	50	Fonte de níquel
NiCO <sub>3</sub>	—	15	Ajuste de pH
NaHPO <sub>2</sub>	—	52	Fonte de fósforo
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	50	50	Tamponante
CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	180	—	Fonte de cobalto
H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	40	—	Fonte de fósforo
CoCO <sub>3</sub>	15	—	Ajuste de pH

pH = 1-2; densidade de corrente (mA/cm<sup>2</sup>) = 50 para Ni23P; 100 para Ni18P e Co33P; 150 para Co30P e 200 para Co20P; Temperatura = 80°C; Tempo de deposição = 2 horas; Agitação moderada; Cátodo = cobre; Ânodo = platina.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Análise da Camada Eletrodepositada

O exame realizado na secção transversal dos corpos de prova dos eletrodepósitos de Ni-P e Co-P por meio de metalografia ótica convencional mostrou que a espessura da camada eletrodepositada era uniforme e homogênea. Os revestimentos mostraram-se aderentes e não apresentaram trincas, poros ou quaisquer outras descontinuidades, características estas que dão uma boa qualidade aos eletrodepósitos. A espessura média dos revestimentos foi também determinada por esta técnica, sendo de 17  $\mu$ m para as ligas Ni-P e de 50  $\mu$ m para as ligas Co-P.

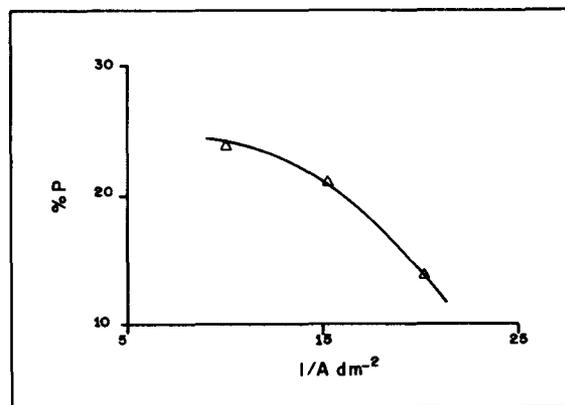
### Análise Química

A Tabela 2 mostra a composição química dos eletrodepósitos de Ni-P e Co-P obtidos a diferentes densidades de corrente e que foram selecionados para o tratamento térmico.

**Tabela 2.** Composição química dos eletrodepósitos de Ni-P e Co-P (porcentagens atômicas).

I(mA/cm <sup>2</sup> )	Co-P		Ni-P	
	%Co	%P	%Ni	%P
50	—	—	77	23
100	67	33	82	18
150	70	30	—	—
200	80	20	—	—

Em estudos prévios<sup>10</sup> foi verificado experimentalmente que a densidade de corrente é um parâmetro importante na preparação eletroquímica das ligas metálicas amorfas, principalmente devido aos elevados valores que são necessários para se obter uma amorfização dos eletrodepósitos. Além disso existe uma relação direta entre a densidade de corrente e a composição da liga com o conteúdo do metalóide, tornando-se menor a densidades de corrente mais elevadas. Estas observações são confirmadas através dos resultados na Figura 1, que mostra o decréscimo do conteúdo de fósforo em ligas Co-P a densidades de corrente mais elevadas.



**Figura 1.** Efeito da densidade de corrente sobre a porcentagem de fósforo nas ligas amorfas de Co-P eletrodepositadas.

Zeller e Landau<sup>11</sup> propuseram, através de experimentos com eletrodos de disco rotatório e de dados termodinâmicos, o seguinte mecanismo para a eletrodeposição de ligas de fósforo contendo metais do grupo do ferro:

etapa	reação	tipo de reação
1	$H^+ + e^- \rightarrow 1/2 H_2$	eletroquímica
2	$M^{++} + 2e^- \rightarrow M^0$	eletroquímica
3	$H_3PO_3 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow PH_3 + 3H_2O$	eletroquímica
4	$2PH_3 + 3M^{++} \rightarrow 3M^0 + 2P^0 + 6H^+$	química

De acordo com este mecanismo, fosfina (PH<sub>3</sub>) é formada como um intermediário da eletrólise do ácido fosforoso, (reação 3). A fosfina é quimicamente reduzida pelos íons do metal para formar a liga M-P (reação 4).

Seguindo-se o mecanismo de eletrodeposição proposto por Zeller e Landau pode-se explicar o porquê da diminuição da

quantidade de fósforo no depósito com o aumento na densidade de corrente (Fig.1). Em correntes elevadas, a produção de hidrogênio (reação 1) reduz a quantidade de prótons na interface e aumenta o pH, tornando a região mais alcalina, mas o desprendimento de hidrogênio continua advindo do processo de redução direta da água. Como a codeposição de fósforo necessita de fosfina (reação 4) e para que esta se forme é necessário a presença de prótons (reação 3) é lógico se pensar que a diminuição de prótons na interface acarreta na diminuição de fósforo na composição da liga.

### Análise da Estrutura do Eletrodeposição

As figuras 2 e 3 mostram os difratogramas das ligas amorfas Ni-18P e Co-33P, respectivamente. Os resultados obtidos para as demais ligas estudadas são semelhantes a estes. Os difratogramas apresentam uma larga e espalhada intensidade de difração com uma forma gaussiana que é típica de materiais amorfos. Os picos que surgem nestes difratogramas estão relacionados com o substrato de cobre. É importante notar na Tabela 2 os elevados valores de densidade de corrente que foram necessários para a obtenção das ligas amorfas de Ni-P e Co-P, pois, em resultados preliminares, foi verificado que em baixas densidades de corrente não se obtém a estrutura amorfa.

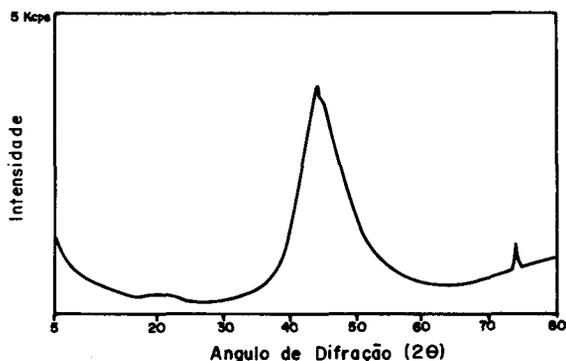


Figura 2. Resposta de difração de raios-X da liga Ni<sub>82</sub>P<sub>12</sub> obtida eletroquimicamente.

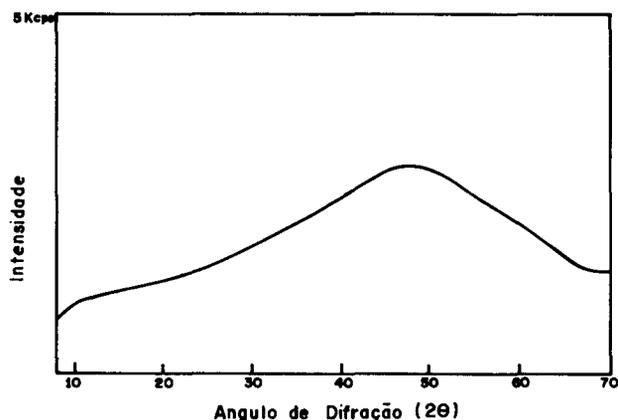


Figura 3. Resposta de difração de raios-X da liga Co<sub>57</sub>P<sub>33</sub> obtida eletroquimicamente.

As Figuras 4 e 5 mostram os difratogramas das ligas de Ni-P e Co-P após o tratamento térmico, respectivamente. As numerosas linhas que aparecem nos difratogramas das ligas de Ni-P e Co-P após o tratamento térmico indicam a cristalização destes materiais.

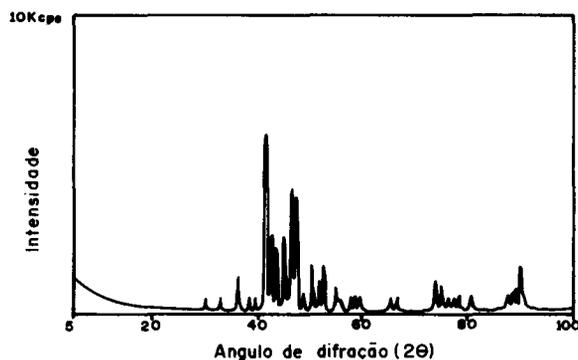


Figura 4. Resposta de difração de raios-X da liga Ni<sub>82</sub>P<sub>18</sub> após tratamento térmico.

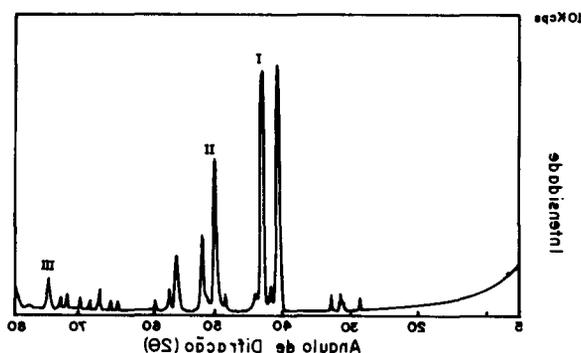


Figura 5. Resposta de difração de raios-X da liga Co<sub>57</sub>P<sub>33</sub> após tratamento térmico.

Uma análise comparativa entre os resultados obtidos a partir do difratograma das ligas Ni-18P e Ni-23P cristalizadas e os apresentados na literatura para o Ni-12P<sup>12</sup> é mostrada na Tabela 3, onde são apresentados os valores das distâncias dos planos de difração (d), bem como os valores das intensidades relativas (I/I<sub>0</sub>) para os picos principais e os respectivos parâmetros cristalográficos apresentados na literatura<sup>12</sup>.

Tabela 3. Parâmetros cristalográficos experimentais obtidos para as ligas cristalizadas Ni-18P e Ni-23P e comparados aos apresentados na literatura para a liga cristalizada Ni-12P<sup>12</sup>.

Ni-18P		Ni-23P		Ni-12P (Ref.12)		
d	I/I <sub>0</sub>	d	I/I <sub>0</sub>	d	I/I <sub>0</sub>	hkl
2,166	100	2,169**	48	2,161	100	321
2,079	36	2,090 <sup>+</sup>	100	2,076	70	112
2,007	42	2,010	27	2,006	42	420
2,039*	6	—	—	2,036	27	111
1,951	69	1,954	33	1,945	83	411
1,807	26	1,808	58	1,804	23	222
1,760	16	1,762	11	1,756	25	510
1,738	25	1,739	11	1,734	37	312

\*\* - O pico mais intenso no difratograma da liga cristalizada Ni23P foi referente ao substrato.

\* Ni (111)

+ Pico múltiplo

Os resultados apresentados na Tabela 3 mostram que as ligas de Ni-P sofreram cristalização e apresentaram grãos de Ni e Ni<sub>3</sub>P. É importante salientar que a liga de Ni-23P não apresentou o pico referente ao níquel puro (fase cristalina 111) devido certamente à formação apenas de grãos de Ni<sub>3</sub>P, visto que 23% de fósforo é um percentual bem acima do estequiométrico para o Ni<sub>3</sub>P. Já a liga cristalizada Ni-18P apresentou um pico referente ao Ni (111). A presença do pico Ni (111) indica que o perfil de concentração na liga não é homogêneo na liga Ni-18P cristalizada. A intensidade do pico Ni (111) está relacionada ao conteúdo de fósforo na liga. A cristalização de uma liga de Ni-P contendo em média 7% de fósforo apresenta no seu difratograma o Ni (111) como pico principal<sup>13</sup>. Portanto, quanto maior o percentual do metalóide na liga maior é a formação de grãos de Ni<sub>3</sub>P e menor a quantidade de grãos de Ni na liga.

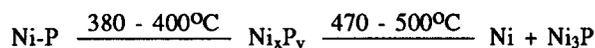
Os resultados da liga de Co-33P cristalizada são apresentados na Tabela 4 e comparados com os da literatura<sup>13</sup>. O difratograma desta liga cristalizada mostra três picos característicos que são referentes ao cobre, enquanto os outros três picos principais referem-se a uma forma cristalográfica CoP<sub>3</sub>, mostrando que o mecanismo de cristalização desta liga, diferentemente do observado para a liga NiP, envolve a formação de grãos de CoP<sub>3</sub>.

Lin e Lai<sup>13</sup> realizaram um estudo do mecanismo de cristalização da liga de Ni-P obtida por deposição química e apresentando 7% de fósforo. Estes autores afirmaram que o fenômeno de cristalização na liga de Ni-P começa a ocorrer acima de 200°C, sendo que este material apresenta a 400°C a formação de uma estrutura cristalina contendo grãos de Ni e Ni<sub>3</sub>P. Entretanto, vale salientar que o difratograma apresentado por estes autores apresenta um sério erro na coordenada de 2θ, o que deve ser levado em consideração ao comparar os resultados.

**Tabela 4.** Parâmetros cristalográficos experimentais obtidos para a liga cristalizada Co-33P e comparados aos apresentados na literatura<sup>14</sup>.

Co-33P		CoP <sub>3</sub> (Ref. 14)		
d	I/I <sub>0</sub>	d	I/I <sub>0</sub>	hkl
2,232	100	2,224	30	222
1,777	29	1,816	6	330
1,652	25	1,643	6	332

Patrick e colaboradores<sup>15</sup> estudaram a cristalização das ligas amorfas de Ni-P eletrodepositadas em um sistema de fluxo rápido e propuseram um mecanismo de cristalização semelhante ao proposto por Lin e Lai, mas incluindo fases intermediárias. Assim, Patrick e colaboradores afirmaram que a cristalização das ligas amorfas de Ni-P é caracterizada por várias fases metaestáveis antes de alcançar um equilíbrio final, e que estas fases são inteiramente diferentes em estrutura e dependem do conteúdo de fósforo. Medidas calorimétricas realizadas por estes autores apontaram 360°C como a temperatura de início da transformação de fase. É interessante assinalar que estes mesmos autores sugeriram que a cristalização das ligas metálicas amorfas de Ni-P acompanham o esquema a seguir:



onde Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub> é uma fase intermediária sem composição definida e cuja estabilidade aumenta com o aumento da temperatura. No presente trabalho não foi observada a formação do

intermetálico Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub> (Tabela 3) o que sugere que o mecanismo de cristalização é melhor descrito pelo modelo de Lin e Lai<sup>13</sup>.

## CONCLUSÕES

O método eletroquímico mostrou ser um processo prático e eficiente para a síntese de ligas metálicas amorfas de Ni-P e Co-P, tendo sido possível desenvolver uma metodologia experimental para a obtenção de ligas amorfas metal-metalóide. A estrutura amorfa mostrou estar intimamente relacionada à densidade de corrente. Por este método foi possível obter ligas de diferentes composições (diferentes da composição eutética) resultando em revestimentos homogêneos, aderentes e isentos de defeitos superficiais.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e ao Programa de Química para Materiais Eletrônicos (PQME)/FINEP pela ajuda financeira.

## REFERÊNCIAS

1. Amorphous Metallic Alloys, Ed. F. E. Luborsky, Butterworths, London (1983).
2. Kramer, J.; *J. Appl. Phys.*, (1934), **19**, 37.
3. a) Brenner, A.; Couch, D. E. and Williams, E. K.; *J. Res. Natu. Bur. Stand.*, (1950), **44**, 109; b) Brenner, A.; "Electrodeposition of Alloys, Principles and Practice", Academic Press, London (1963), Vol. II, p. 457-483.
4. Duwez, P.; *Trans. Am. Soc. Metals*, (1967), **60**, 607.
5. Raskin, D. and Smith, C. H.; "Application of Amorphous Metals: Progress and Prospects", in F. E. Luborsky (Ed.), *Amorphous Metallic Alloys*, Butterworths, London (1983), cap 20, p. 381-400.
6. Archer, M. D.; Corke, C. C. and Hargi, B. H.; *Electrochimica Acta*, (1987), **32**, 13.
7. Waseda, Y. and Aust, K. T.; *Journal of Material Science*, (1981), **16**, 2337.
8. Stafford, G. R.; "The Electrodeposition of an Aluminum-Manganese Metallic Glass from Molten Salts", in: R. B. Diegle e K. Hashimoto (Eds.), *Proceedings of The Symposium on Corrosion, Electrochemistry and Catalysis of Metallic Glasses*, The Electrochemical Society, Princeton, N. Y. (1988), p. 348-358.
9. Liebermann, H. H.; "Sample Preparation: Methods and Process Characterization", in: F. E. Luborsky (Ed.), *Amorphous Metallic Alloys*, Butterworths, London (1983), cap. 3, p. 26-41.
10. Lima Neto, P.; Avaca, L. A.; González, E. R.; Nart, F. C. e Rabelo, F. J. B.; *Anais do 3º EMIET*, p. 333, outubro de 1988, Campinas, São Paulo, Brasil.
11. Zeller, R. L. and Landau, U.; "Electrodeposition of Ni-P Amorphous Alloys - Modeling and Experimental Verification", in: R. B. Diegle e K. Hashimoto (Eds.), *Proceedings of The Symposium on Corrosion, Electrochemistry and Catalysis of Metallic Glasses*, The Electrochemical Society, Princeton, N. Y. (1988), p. 322-337.
12. Erming, M. A.; Shoufu, L. and Pengxing, Li; *Thin Solids Films*, (1988), **166**, 273.
13. Kwang-Lung Lin and Po-Jen Lai, *J. Electrochem. Soc.* (1989), **136**, 3803.
14. Powder Diffractions File, Published By The Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 1601 Park Lane, Swarthmore, Pennsylvania 1981.2.
15. Patrick, K. Ng.; Snyder, D. D.; Lasala, J.; Clemens B. and Fuerst, C.; *J. Electrochem. Soc.*, (1989), **135**, 1376.

Publicação financiada pela FAPESP