Copyright 2010, ABRACO
Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2010, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2010.
As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Produção de Revestimentos de Liga Co-Cu sobre Substratos de Aço ao Carbono Empregando Banhos a Base de Glicina.

Thaís G. Lima[1], Dalva C.B. do Lago [2], Aderval S. Luna [3], Lilian F. de Senna[4]

Abstract

Alloy metal coatings present a wide range of properties and can be applied to improve the properties of a substrate/coating system. These coatings can be electrodeposited by the simultaneous reduction of two or more metallic cations present in an electrolyte solution, which can only be achieved if their reduction potentials are similar. This can be obtained when complexing agents are added to the solution, for example, glycine ($C_2H_5NO_2$). In this work we studied the production of coatings Co-Cu alloy on carbon steel substrates using baths containing glycine. Solutions containing $CuSO_4$ (0.02 mol / L) and $C_2H_5NO_2$ (1.00 mol / L), were prepared varying the $CoSO_4$ concentration and pH. Polarization curves of the mild steel substrate were obtained in all solutions, at constant agitation using a three electrodes cell, with the saturated mercurous sulfate (ESS) electrode as a reference and platinum counter electrode. The coatings were produced using experimental composite design 2^3 and analyzed after dissolution by flame atomic absorption spectrometry (FAAS). It was found that the concentration of cobalt and pH influenced on the composition of the studied alloy.

Resumo

Revestimentos de ligas metálicas apresentam uma grande faixa de propriedades e podem ser aplicados para melhorar o comportamento do sistema camada/substrato. Estas camadas podem ser eletrodepositadas pela redução simultânea de dois ou mais cátions presentes em solução, o que somente pode ser obtido se seus potenciais de redução forem similares. Isto pode ser obtido quando agentes complexantes são empregados na solução, por exemplo, a glicina ($C_2H_5NO_2$). Neste trabalho, estudou-se a produção de revestimentos de liga Co-Cu sobre substratos de aço-carbono empregando banhos à base de glicina. Foram preparadas soluções contendo $CuSO_4$ (0,02 mol/L) e $C_2H_5NO_2$ (1,00 mol/L), variando a concentração de $CoSO_4$ e o pH das mesmas. Foram levantadas curvas de polarização do substrato de aço ao carbono em todas as soluções, sob condição de agitação constante, utilizando uma célula de três eletrodos, sendo eletrodo de sulfato mercuroso saturado (ESS) usado como referência e um eletrodo de platina como contra-eletrodo. Os revestimentos foram produzidos a partir de um planejamento composto central 2^3 e analisados, após dissolução, por espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS). Verificou-se que a concentração de cobalto e o pH influenciam na composição da liga estudada.

Palavras-chave: corrosão, revestimento, ligas Cu-Co.

[1] Aluna de Iniciação Científica, graduando em Licenciatura em Química - UERJ
[2] Professor, D.Sc. Departamento de Química Analítica, DQA – UERJ
[3] Professor, D.Sc. Departamento de Química Analítica, DQA – UERJ
[4] Professor, D.Sc. Departamento de Química Analítica, DQA – UERJ

Introdução

A eletrodeposição de ligas metálicas é um processo de baixo custo, freqüentemente usado na produção de materiais que precisam ter suas propriedades mecânicas, ópticas, química, físicas e eletroquímicas aprimoradas. Este processo envolve a deposição conjunta dos metais formadores da liga, o que ocorre apenas quando seus potenciais de redução são próximos. A fim de aproximar os potenciais destes metais adiciona-se um agente complexante, que age reduzindo a atividade do íon mais nobre. No caso de uma liga Cu-Co, este seria o cobre. Tal liga apresenta alta resistência mecânica, contendo boa condutibilidade elétrica e térmica, e elevada resistência à corrosão, dependendo da composição química e da textura do revestimento. O presente trabalho visa a produção de revestimentos de liga Co-Cu sobre substratos de aço ao carbono empregando banhos à base de glicina, que atuará como agente complexante, verificando a influência dos parâmetros de deposição estudados (concentração de cobalto no banho, pH e densidade de corrente) na formação da liga.

Revisão bibliográfica

A eletrodeposição de ligas de Co-Cu é de grande interesse porque tais ligas são usadas em uma variedade de aplicações industriais. Por exemplo, quando esta liga apresenta alto teor de cobalto, pode ser utilizada para fins catalíticos, bem como revestimentos anticorrosivos. Nos últimos anos, ligas de Co-Cu têm sido amplamente empregadas como material não magnético e como resistência elétrica de alguns dispositivos (1).

Para a produção destas ligas é preciso que ocorra a deposição conjunta dos metais formadores da liga, o que ocorre apenas quando seus potenciais são aproximados. Para isso, adiciona-se um agente complexante que promove a deposição simultânea dos metais no catodo (2,3). Normalmente, agentes complexantes são utilizados como eletrólitos, muitos deles com elevada toxicidade, como é o caso do cianeto (4). Devido à elevada toxicidade desses banhos, o uso de agente complexante a base de aminocomplexos, no caso a glicina, começaram a ser utilizados para substituir estes banhos, em função de sua característica ambientalmente menos agressiva (5). Além disso, são produzidos depósitos com grande aderência sobre superfícies de aço, e boa eficiência de corrente catódica (5). Estudos anteriores do nosso grupo de pesquisa empregando a glicina como agente complexante para eletrodeposição de ligas Co-Cu (6) mostraram que valores de concentração de glicina acima de 0,5 mol/L e pH = 7,0, embora causassem a polarização do aço, pareciam não afetar o teor de cobre na liga formada, mesmo para valores de densidade de corrente maiores. Em condições de 0,5 mol/L de glicina, variando-se o pH e a concentração de íons Co^{2+} em solução [7], verificou-se que, embora o pH tivesse papel fundamental no processo de deposição, pois o tipo de complexo formado depende deste parâmetro, foi o aumento da concentração de íons Co^{2+} o parâmetro que mais afetou o processo de deposição da liga. O aumento deste parâmetro favoreceu a deposição de Cu e diminuiu o teor de Co na liga. Isso foi associado a uma possível desestabilização do complexo de Cu-glicinato ($K_f = 4{,}07 \times 10^8$).

Em continuidade, no presente trabalho, foram produzidos revestimentos de liga Co-Cu a partir de banhos contendo glicinato de sódio (concentração de glicina = 1,0 mol/L), a temperatura ambiente e sob agitação constante, variando-se o pH, a concentração de cobalto no banho e a densidade de corrente aplicada.

Materiais e Métodos

Os ensaios de polarização catódica e de eletrodeposição foram realizados galvanostaticamente a temperatura ambiente, com um potenciostato/galvanostato PT-05,

desenvolvido para o presente estudo. Utilizou-se uma célula de três eletrodos, onde os eletrodos de trabalho foram discos de aço ao carbono AISI 1028, com área exposta de 5,31 X 10^{-4} m². Uma rede cilíndrica de platina foi usada como contra-eletrodo, enquanto que o potencial foi lido contra um eletrodo de referência de sulfato mercuroso saturado (ESS). Os ensaios foram realizados na célula da Figura 1 e a composição dos eletrólitos é descrita na Tabela 1. A composição foi escolhida com base em estudos anteriores obtidos por Silva Jr. e colaboradores [6]. Os valores de pH foram ajustados para os valores apresentados na Tabela 1, empregando NaOH 1,0 mol/L ou H_2SO_4 concentrado.

Tabela 1 – Composição química dos banhos (mol/L)

Banho	$CuSO_4.5H_2O$	$CoSO_4.7H_2O$	Na_2SO_4	$C_2H_5NO_2$	pH
1	0,020	0,050	0,14	1,00	8,0
2	0,020	0,100	0,14	1,00	8,0
3	0,020	0,050	0,14	1,00	10,0
4	0,020	0,100	0,14	1,00	10,0
5	0,020	0,075	0,14	1,00	9,0
6	0,020	0,075	0,14	1,00	7,0
7	0,020	0,075	0,14	1,00	10,7
8	0,020	0,030	0,14	1,00	9,0
9	0,020	0,120	0,14	1,00	9,0

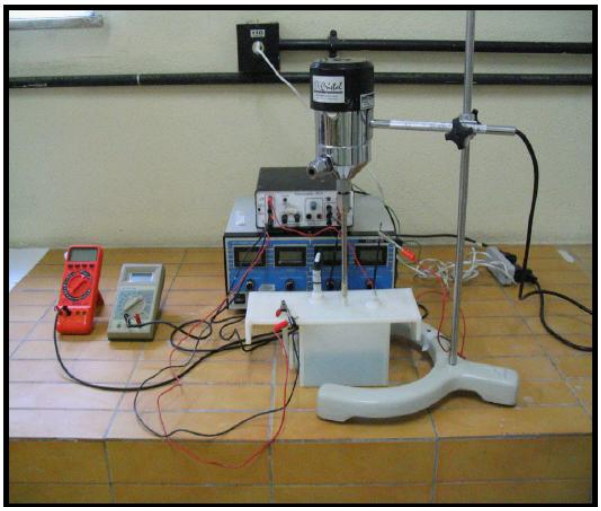

Figura 1 – Sistema utilizado para os experimentos de polarização catódica e de eletrodeposição

Os processos de eletrodeposição foram realizados a partir de um planejamento composto central 2^3 (Tabela 2), avaliando-se a influência das variáveis independentes (densidade de corrente ***I***, concentração de cobalto no banho ***[Co²⁺]***, e ***pH***) sobre a eficiência de corrente catódica (***Ef***). Após a eletrodeposição, os revestimentos eram solubilizados em ácido nítrico 20 % v/v, sendo posteriormente analisados por espectrometria de emissão por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), onde foram obtidas as massas depositadas para cada metal. A Tabela 2 apresenta os valores codificados e reais das variáveis independentes.

Para análise da estatística dos dados experimentais foi usado o software STATISTICA for Windows, versão 7.0. A Equação 1 representa o modelo correspondente à superfície quadrática completa entre as respostas e os fatores estudados, que é obtido aplicando-se o planejamento composto central para os ensaios de eletrodeposição.

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 \qquad (1)$$

onde $\hat{y}$ é igual à variável predita (eficiência de corrente catódica e teores dos metais componentes da liga), x_1 corresponde à densidade de corrente (***I***), x_2 corresponde à concentração de cobalto no banho (***[Co²⁺]***), x_3 representa o ***pH***, x_ix_j é o termo da interação entre dois dos parâmetros estudados, e os b_i são os coeficientes da equação. Tal equação foi aplicada para todas as variáveis, utilizando, com base no teste *t* (p=0,05), apenas os efeitos que exerçam influência significativa (p<0,05).

Tabela 2 – Matriz do planejamento 2^3 e valores reais empregados no planejamento

Experimento N°	***Valores codificados***			***Valores reais***		
	***I* (cod.)**	***[Co²⁺]* (cod.)**	***pH* (cod.)**	***I* (A/m²)**	***[Co²⁺]* (mol/L)**	***pH***
1	-1	-1	-1	25	0,050	8,0
2	+1	-1	-1	45	0,050	8,0
3	-1	+1	-1	25	0,100	8,0
4	+1	+1	-1	45	0,100	8,0
5	-1	-1	+1	25	0,050	10,0
6	+1	-1	+1	45	0,050	10,0
7	-1	+1	+1	25	0,100	10,0
8	+1	+1	+1	45	0,100	10,0
9	0	0	0	35	0,075	9,0
10	0	0	0	35	0,075	9,0
11	0	0	0	35	0,075	9,0
12	0	0	-1,682	35	0,075	7,3
13	0	0	+1,682	35	0,075	10,7
14	0	-1,682	0	35	0,030	9,0
15	0	+1,682	0	35	0,120	9,0
16	-1,682	0	0	18	0,075	9,0
17	+1,682	0	0	52	0,075	9,0

Resultados e Discussão

Curvas de Polarização

As curvas de polarização para o aço-carbono a partir dos banhos da Tabela 1 são apresentadas na Figura 2. É possível perceber que os parâmetros ***[Co²⁺]*** e ***pH*** exercem certa influência sobre o perfil das curvas, embora ainda não seja possível ter uma comprovação correta de como estes efeitos ocorrem. Lima e colaboradores (7) notaram que, em banhos similares contendo 0,5 mol/L de glicina, ocorria um efeito sinérgico, onde o aumento de ***[Co²⁺]*** causava uma despolarização nas curvas. Este efeito não foi observado no presente trabalho, provavelmente em virtude do aumento da concentração do ligante (1,0 mol/L).

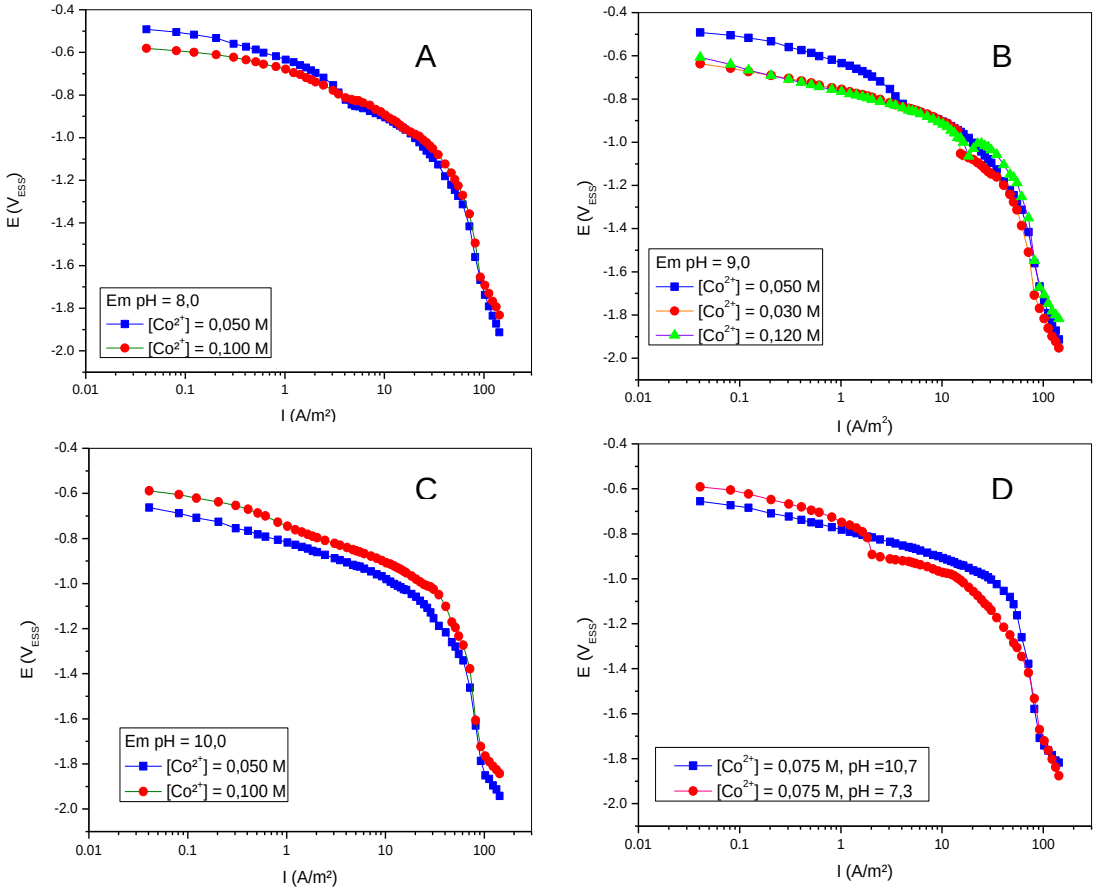

Figura 2 –Curvas de polarização para o aço-carbono, obtidas nos eletrólitos da Tabela 1 (A) pH = 8,0; (B) pH = 9,0; (C) pH = 10,0; (D) $[Co^{2+}]$ = 0,075 mol/L.

Eficiência de Corrente Catódica (Ef)

Para este processo de deposição, os valores de ***Ef*** podem ser considerados satisfatórios (em torno de 60 %). A Figura 3 apresenta os resultados de ***Ef***, com base no planejamento descrito na Tabela 2**.** Com 95 % de confiança foi observado que o parâmetros ***I*** influencia ***Ef*** linear e positivamente ($p<0,03$), enquanto o ***pH*** influencia linear e negativamente ($p<0,03$) a variável estudada. A interação entre estes dois parâmetros também foi considerada estatisticamente significativa ($p<0,04$), conforme também pode ser visto na Equação 2.

$$\hat{E}f = 60 + 8{,}1I - 7{,}3pH + 7{,}8IpH \qquad (2)$$

As superfícies de respostas mostram as principais tendências observadas pela ação destes parâmetros sobre a variável em questão (Figuras 3A a 3C). Assim, é possível notar que apenas em condições de baixos valores de ***I*** e de ***[Co²⁺]***, e em elevado ***pH*** seria possível ter baixos valores de ***Ef***. Por outro lado, o aumento ou decréscimo simultâneo de ***I*** e ***pH*** ou de ***[Co²⁺]*** e ***pH*** (este último, sem significância estatística) tenderiam a elevar o valor de ***Ef*** (Figuras 2B e 2C).

Copyright 2010, ABRACO
Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2010, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2010.
As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

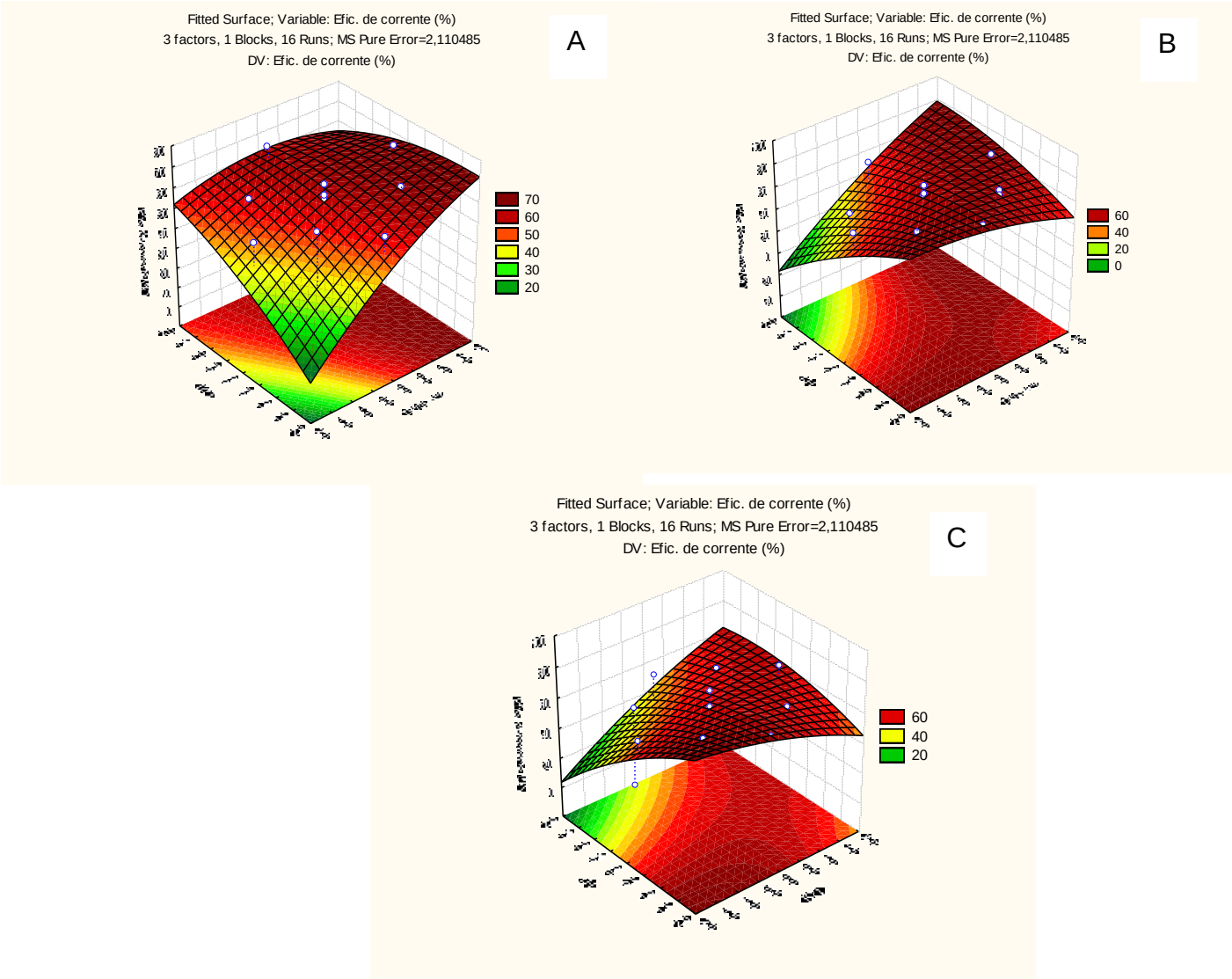

Figura 3 – (A) Superfície de resposta da interação entre ***[Co²⁺]*** e ***I***; (B) Superficie de resposta da interação entre ***I*** e ***pH***; (C) Superfície de resposta da interação entre ***pH*** e ***[Co²⁺]***. Variável: Eficiência de Corrente Catódica (***Ef***)

Teor de Cobre na Liga (%m/m Cu)

Os valores de ***%m/m Cu*** na liga depositada foram sempre muito elevados, sendo obtidas camadas com coloração avermelhada em quase todos os experimentos. A Figura 4 apresenta os resultados obtidos para o ***%m/m Cu*** com base no planejamento descrito na Tabela 2. O diagrama

[1] Aluna de Iniciação Científica, graduando em Licenciatura em Química - UERJ
[2] Professor, D.Sc. Departamento de Química Analítica, DQA – UERJ
[3] Professor, D.Sc. Departamento de Química Analítica, DQA – UERJ
[4] Professor, D.Sc. Departamento de Química Analítica, DQA – UERJ

de Pareto (Figura 4A) mostra que, o parâmetro que mais afeta o teor de cobre na liga é ***I***, tanto no modo linear positivo (p<0,01) como no modo quadrático e negativo (p<0,01), indicando que a densidade de corrente é fator fundamental para a obtenção de camadas mais ricas ou mais pobres em cobre. Além disso, há ainda a influência dos parâmetros ***[Co^{2+}]*** e ***pH***, ambos no modo quadrático e positivo (p<0,04 para os dois casos). Estes resultados podem também ser visualizados pela Equação 3.

$$\widehat{\%m/mCu} = 100 + 0{,}7I - 0{,}7I^2 + 0{,}2[Co^{+2}]^2 + 0{,}5pH^2 \qquad (3)$$

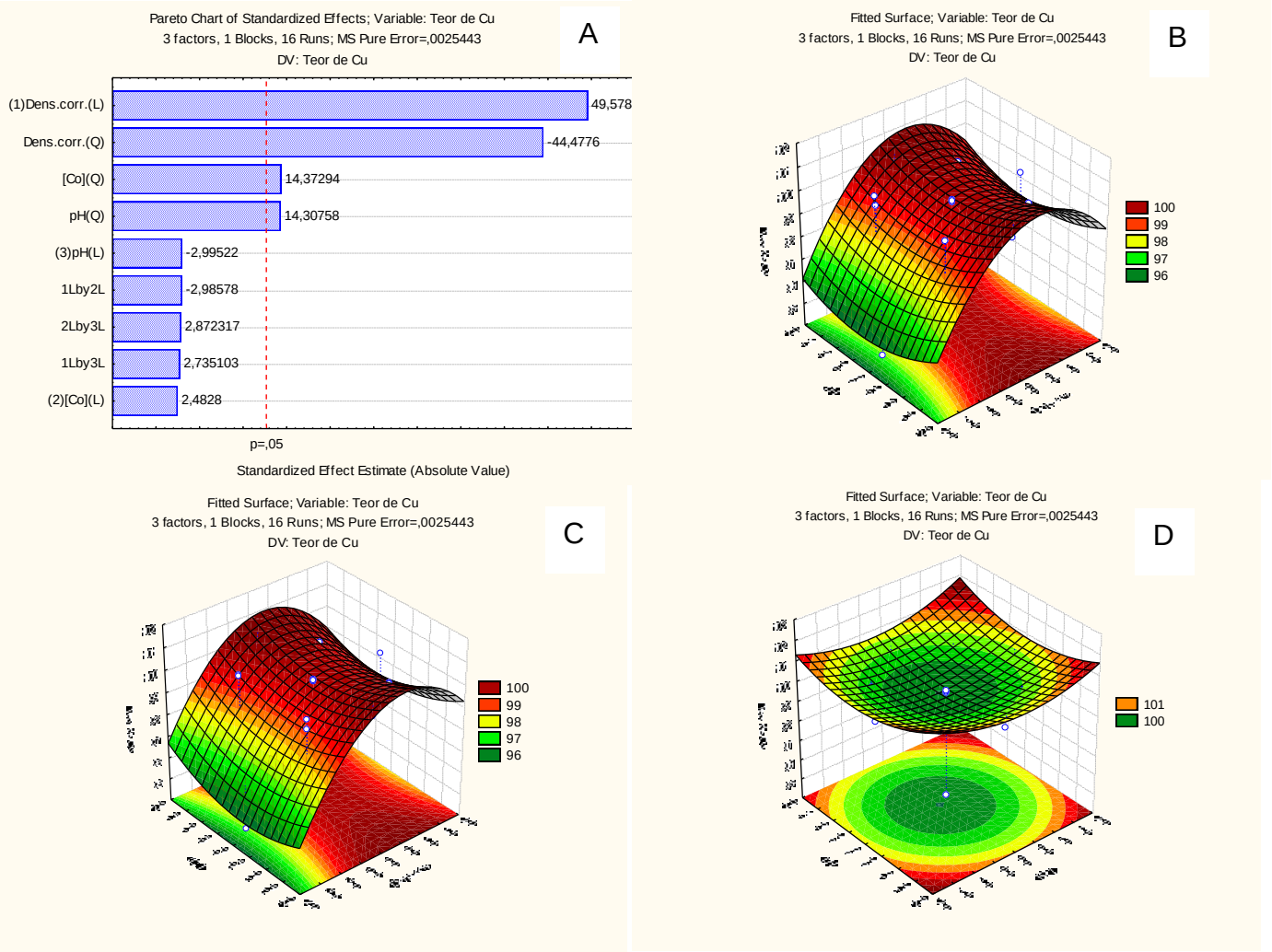

Figura 4 – (A) Diagrama de Pareto dos efeitos do planejamento fatorial; (B) Superfície de resposta da interação entre ***[Co^{2+}]*** e ***I***; (C) Superfície de resposta da interação entre ***I*** e ***pH***; (D) Superfície de resposta da interação entre ***[Co^{2+}]*** e ***pH***. Variável: Teor de Cobre na Liga (***%m/m Cu***).

Com estes resultados, camadas ricas em cobre deveriam ser depositadas em elevados valores de ***I***, o que não seria o esperado para uma deposição regular. Já foi verificado que, para complexos de Cu-Citrato, o aumento dos valores de ***I*** favorece a incorporação direta destes complexos, sendo a redução do metal ocorrida em etapa posterior (8,9). Embora estudo similar ainda não tenha sido realizado em complexos de Cu-glicinato, é possível que situação semelhante também ocorra. Contudo, as superfícies de resposta mostram que os maiores valores de ***%m/m Cu***

são obtidos, na realidade, em condições intermediárias de ***I*** (valor codificado = 0, correspondente a 35 A/m^2), sendo estes valores praticamente independente de ***pH*** e de ***[Co^{2+}]*** (Figuras 4B e 4C). Um pequeno decréscimo de ***%m/m Cu***, porém, é verificado (Figura 4D) para condições em que depósitos sejam produzidos também em valores intermediários de ***pH*** e de ***[Co^{2+}]*** (valor codificado = 0, correspondente a 9,0 e 0,075 mol/L, respectivamente), comprovando que, mesmo em menor extensão, estes parâmetros também influenciam na variável estudada.

Teor de cobalto na liga *(%m/m Co)*

A Figura 5 mostra os resultados dos experimentos em termos de ***%m/m Co.*** Estes resultados apresentaram-se com efeitos inversos, se comparados com ***%m/m Cu***.

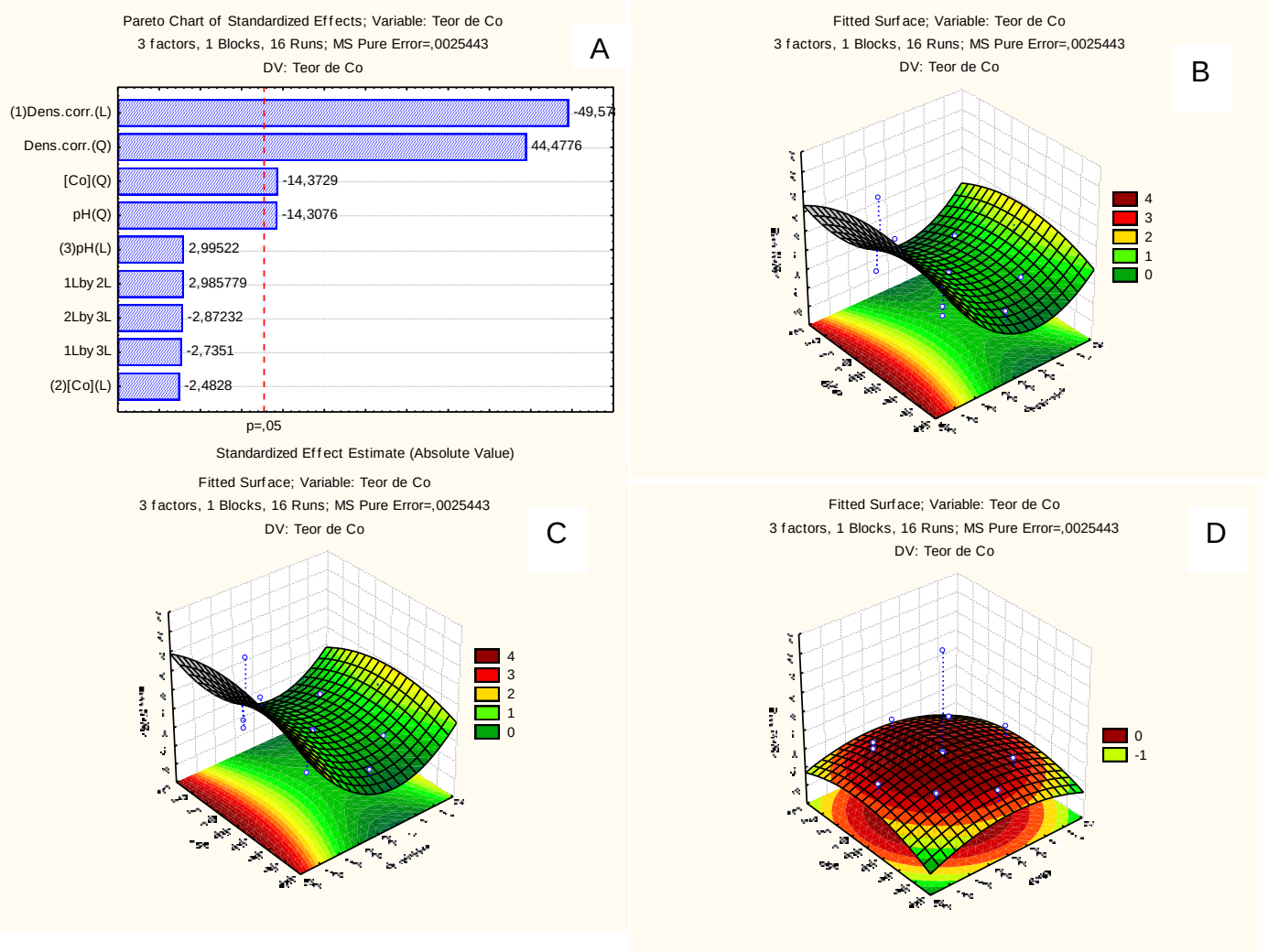

Figura 5 – (A) Diagrama de Pareto dos efeitos do planejamento fatorial; (B) Superfície de resposta da interação entre ***[Co^{2+}]*** e ***I***; (C) Superfície de resposta da interação entre ***I*** e ***pH***; (D) Superfície de resposta da interação entre ***pH*** e ***[Co^{2+}]***.

O diagrama de Pareto (Figura 5A) mostra que o parâmetro que mais afeta o teor de cobalto na liga também é ***I***, tanto no modo linear e negativo, como no modo quadrático e positivo (ambos $p<0,01$), confirmando o papel fundamental deste parâmetro na composição química da liga. Além disso, há ainda a influência dos parâmetros ***[Co^{2+}]*** e ***pH***, ambos no modo quadrático e negativo ($p<0,04$ para os dois casos). Estes resultados também são mostrados na Equação 4.

$$\%\hat{m}/mCo = -0{,}68I + 0{,}74I^2 - 0{,}24[Co^{+2}]^2 - 0{,}24pH^2 \qquad (4)$$

As superfícies de resposta que mostram as tendências apresentadas pelos efeitos dos parâmetros de deposição sobre a variável predita, ***%m/m Co*** (Figuras 5B a 5D), também constatam a relação de oposição com os resultados obtidos para ***%m/m Cu***: maiores valores de ***%m/m Co*** podem ser provavelmente obtidos a baixos valores de ***I***, e praticamente independem de ***[Co²⁺]*** e do ***pH*** (Figuras 5B e 5C). Na Figura 5D observa-se um comportamento em total oposição ao que foi verificado na Figura 3D, havendo um ponto máximo de ***%m/m Co*** para as condições intermediárias de ***I***, ***[Co²⁺]*** e ***pH*** (valor codificado = 0, correspondente a 35 A/m^2, 9,0 e 0,075 mol/L, respectivamente). Esse ponto foi exatamente onde foi observado um mínimo de cobre depositado (Figura 4D).

Contudo, é possível observar que os valores de ***%m/m Co***, mesmo nestas condições, ainda é muito pequeno, não existindo possibilidade de formação da liga com maiores valores deste metal. Este resultado também difere do que foi encontrado para o banho contendo 0,5 mol/L de glicina [7], mostrando que a concentração do ligante no meio deve influir de modo direto no complexo formado.

Conclusões

Os resultados obtidos para as concentrações 1,0 mol/L de glicina diferiram sensivelmente do que foi obtido a 0,5 mol/L deste ligante. Nas condições deste trabalho, os valores de ***Ef*** foram sempre entre 50 % – 70 %, tendendo a aumentar com ***I*** e diminuir com o ***pH***. Este efeito reflete parcialmente o que é observado para os teores dos metais na liga depositada, ***%m/m Cu*** e ***%m/m Co***. Ligas com elevados valores de ***%m/m Cu*** foram obtidos praticamente em todas as condições estudadas, embora um decréscimo tenha sido evidenciado para as condições intermediárias dos parâmetros estudados (***I*** = 35 A/m^2, ***[Co²⁺]*** = 0,075 mol/L e ***pH*** = 9,0). Mesmo assim, não foram obtidos valores de ***%m/m Co*** maiores que 5,50 % m/m.

Desta forma, é possível verificar que a concentração de glicina também deve alterar o tipo de complexo formado, obtendo-se, provavelmente, um complexo Cu-glicinato menos estável que aquele previsto em menores concentrações deste ligante. Contudo, novos experimentos ainda são necessários para que se tenha um parecer final sobre este tópico.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer a UERJ, a FAPERJ e ao CNPq pelo suporte financeiro. A. S. Luna e L. F. Senna, agradecem também ao Programa PROCIÊNCIA.

Referências bibliográficas

[1] MOHAMED, A. E.; RASHWAN, S. M.; ABDEL-WAHAAB, S. M.; KAMEL, M. M. M. Electrodeposition of Co-Cu alloy coatings from glycinate baths, **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 33,p. 1085-1092, Dec. 2003.

[2] VAGRAMYAN, T.A., Electrodeposition of alloys: mechanism of simultaneous reaction of metal ions, Jerusalem: Israel Program of Scientific Translation Ltd., 1970.

[3] SENNA, L. F.; DÍAZ, S. L.; SATHLER, L. Electrodeposition of copper-zinc alloys in pyrophosphate-based electrolytes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 33, p. 1155, Dec. 2003.
[4] ZOPPAS, J., Contribuição ao estudo da influência do cianeto em soluções alcalinas para eletrodeposição de zinco. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, p.145, 1982.
[5] GARANINA, I.I., GUDIN, N.V., Brass plating from a glycinate ethylenediamine electrolyte **Protection of Metals**., v. 21, p. 754-757, Nov. - Dec.1985.
[6] SILVA Jr., J. C. S., do LAGO, D. C.B., SENNA, L. F. Influência dos parâmetros de deposição n a eletrodeposição de ligas Cu-Co empregando banhos a base de glicina. Anais do 18° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Porto de Galinhas – PE, p.1-12, 2008.
[7] LIMA, T. G.; LUNA, A. S.; LAGO, D. C. B.; SENNA, L. F. Produção de Revestimentos de liga de Cu-Co a partir de banhos contendo glicina. Anais da 10ª Conferência Sobre Tecnologia de Equipamentos, Salvador – BA, p. 1-10, 2009.
[8] FERREIRA, F. B. A., SILVA, F. L. G., LUNA, A. S., LAGO, D. C. B., SENNA, L. F. Response surface modeling and optimization to study the influence of deposition parameters on the electrodeposition of Cu-Zn alloys in citrate medium. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 37, p. 473-481, May 2007.
[9] SILVA, F. L. G.; GARCIA, J. R.; CRUZ, V. G. M.; LUNA, A. S.; LAGO, D. C. B.; SENNA, L. F. Response surface analysis to evaluate the influence of deposition parameters on the electrodeposition of Cu-Co alloys in citrate medium. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 38, p. 1763-1768, Dec. 2008.