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).

Otimização do banho eletroquímico para eletrodeposição de filmes de Ni-W-Fe resistentes à corrosão

Josiane Dantas Costa[1] , Mikarla Baia de Sousa[2] , Aldrighi Luiz Marques de Oliveira[3] , Ana Regina Nascimento Campos[4] , Gecilio Pereira da Silva[5], Rafael Ribeiro Portela[6] , Renato Alexandre Costa de Santana[7], Shiva Prasad[8]

Abstract

A parameter optimization study of the Ni-W-Fe alloy electrodeposition bath is described. A complete factorial planning 2^2 is succesufully used for result analysis of the experimental planning. The performed study showed that, within the proposed variable range, the optimum concentration values were 0,50 mol L^{-1} for sodium tungstato and 0,09 mol L^{-1} for nickel sulfate. With these values, a deposition polarization resistance of 8596 Ohm and a corrosion potential of -0,399 V_{ECS} were found. Regarding to the deposit appearance, the alloy obtained with the optimum bath composition presented good adherence and brightness. The morphology study showed the presence of nodules and micro cracks in the alloy surface. Ni-W-Fe is alloy showed superior corrosion resistance than Fe-W alloy.

Resumo

É descrito o estudo da otimização dos parâmetros do banho para eletrodeposição da liga de Ni-W-Fe. Foi utilizado com sucesso um planejamento fatorial completo 2^2, empregado para análise dos resultados do planejamento experimental. Para o estudo realizado, dentro da faixa de variáveis propostas, os valores ótimos encontrados foram concentração de tungstato de sódio de 0,50 mol L^{-1} e de sulfato de níquel de 0,09 mol L^{-1}, alcançando uma resistência de polarização de deposição de 8596 Ohm e potencial de corrosão de -0,399 V_{ECS}. Quanto à aparência do depósito, a liga obtida com as condições ótimas de composição do banho referente a melhor resistência de polarização apresentou boa aderência e brilho. O estudo da morfologia acusou a presença de nódulos na superfície da liga e micro-rachaduras. A liga de Ni-W-Fe mostrou resistência a corrosão superior a liga de Fe-W.

Palavras-chave: Eletrodeposição, Filme de Ni-W-Fe, Corrosão, Planejamento experimental

1Graduanda-Estudante - Universidade Federal de Campina Grande
2Graduanda-Estudante - Universidade Federal de Campina Grande
3Mestrando-Estudante - Universidade Federal de Campina Grande
4Dra.-Professora - Universidade Federal de Campina Grande
5Dr.-Professor - Universidade Federal de Campina Grande
6Doutorando-Estudante - Universidade Federal do Ceará
7Dr.- Pesquisador- Universidade Federal do Ceará
8PHD-Pesquisador - Universidade Federal de Campina Grande

Introdução

A corrosão é um problema freqüente e ocorre em diversas atividades como, por exemplo, nas indústrias químicas e petroquímicas, construção civil e automobilística, meios de transportes (aéreo, ferroviário, metroviário, marítimo e rodoviário), meios de comunicação (sistemas de telecomunicação), dentre outras, trazendo como conseqüências não somente prejuízos econômicos, mas também, podendo causar graves acidentes tanto para o homem quanto para a natureza, provocando incêndios e contaminação (Santana et. al, 2003).

Com o propósito de se obter propriedades específicas, dois ou mais metais podem ser co-depositados como uma liga metálica, resultando propriedades superiores àquelas oriundas da eletrodeposição de um simples metal. Ligas que contêm tungstênio são de grande interesse por apresentar dureza, alta condutividade térmica, resistência à corrosão e propriedades magnéticas. Estas ligas também apresentam propriedades catalíticas para evolução de hidrogênio.

A eletrodeposição torna-se, portanto, um método alternativo para a produção de tais ligas. A deposição de ligas ternárias de Ni-W-Fe tem sido estudada como uma nova alternativa para produção de camadas protetoras. Porém o mecanismo de deposição destas ligas ainda não foi totalmente elucidado (Beltowska-Lehman et al. 1996). Para o estudo dos depósitos binários, de acordo com a classificação de Brenner, o sistema de Ni-Fe é considerado como uma codeposição do tipo normal. Para o sistema de Ni-W a codeposição é classificada como induzida uma vez que o tungstênio só pode ser depositado na presença de um indutor, geralmente um metal do grupo do ferro (Brenner, 1963).

O presente trabalho propõe a otimizar o banho eletroquímico para a eletrodeposição de filmes de Ni-W-Fe, de modo a obter ligas resistentes à corrosão.

Experimental

Na preparação do banho eletroquímico, utilizado nestes experimentos, foram empregados reagentes com elevado grau de pureza analítica, que foram preparados com água bidestilada em seguida deionizada. O banho eletroquímico utilizado na eletrodeposição da liga de Ni-W-Fe foi constituído dos seguintes reagentes: sulfato de níquel 0,09 mol L^{-1} a 0,50 mol L^{-1}, sulfato de ferro 0,005 mol L^{-1}, tungstato de sódio 0,02 mol L^{-1} a 0,09 mol L^{-1}, fosfato de boro 0,00043 mol L^{-1} e citrato de amônio 0,50 mol L^{-1}. O pH do banho foi ajustado adicionando-se hidróxido de sódio ou ácido sulfúrico.

Os substratos foram submetidos a umas séries de limpezas nas suas faces. O substrato foi inicialmente polido com lixa de grana 400, 600 e 1200 e em seguida foi introduzido em solução diluída 10 % NaOH para remover substâncias orgânicas e de 1 % de H_2SO_4 para ativar a superfície. A eletrodeposição foi conduzida sobre um controle galvanostático e rotatório sobre um substrato retangular de latão com cerca de 8 cm^2 de área superficial, este atuando como catodo que foi inserido no interior de um eletrodo cilíndrico de platina agindo este como anodo. Um potenciostato/galvanostato PG STAT30 da Autolab foi utilizado no controle da densidade de corrente. Um termostato MTA KUTESZ MD2 foi utilizado no controle da temperatura do banho e um eletrodo rotatório EG&G PARC 616 foi usado para

o controle da rotação catódica. A eficiência de deposição foi calculada utilizando a Lei de Faraday.

Na otimização dos experimentos foi utilizado um planejamento fatorial completo 2^2, com dois experimentos no ponto central, totalizando seis experimentos (Ruotolo *et al.* 2002). Avaliou-se quantitativamente a influência das variáveis de entrada (concentração de sulfato de níquel e concentração de tungstato de sódio), com relação à resistência a corrosão, bem como suas possíveis interações, com a realização mínima de experimentos. A Tabela 1 mostra os valores reais e codificados da matriz de planejamento. Cada variável independente foi investigada para um nível alto (+1) e um baixo (-1). Os experimentos do ponto central (0) foram incluídos na matriz e na análise estatística, para identificar o efeito de cada variável em função da eficiência do processo (Barros Netos *et al.* 1995). Os experimentos foram realizados em ordem aleatória, para evitar o erro sistemático, variando-se simultaneamente as variáveis de entrada. As análises da regressão dos dados experimentais foram realizadas utilizando um software estatístico.

As medidas eletroquímicas de corrosão foram executadas em uma célula convencional de três eletrodos. Foram utilizadas as medidas de polarização potenciodinâmicas linear (PPL) e espectroscopia impedância eletroquímica, nessas medidas foi utilizando postentiostato/galvanostato Autolab PG STATE 30 conectado aos softwares GPES. O eletrodo de trabalho foi o substrato de cobre revestido com a liga de Ni-W-Fe. O eletrodo de referência utilizado foi calomelano saturado (ECS). Todos os potenciais foram referidos a este eletrodo. O contra eletrodo foi uma lamina de platina de 9,5 cm^2 de área superficial. As curvas de PPL foram obtidas com uma taxa de varredura de 1 mV s^{-1}. Todos os testes de corrosão eletroquímica foram conduzidos no meio corrosivo contendo 0,1 mol L^{-1} de NaCl em solução a temperatura ambiente ($\pm$30ºC). A análise da morfologia da superfície das camadas depositadas foi examinada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) usando o Philips XL-30. As composições das ligas eletrodepositadas foram determinadas por energia dispersiva de raios-X (EDX) usando o Analytical QX-2000 acoplado ao MEV.

Resultado e Discussão

Com o intuito de otimizar os parâmetros do banho realizou-se um planejamento fatorial completo 2^2 com dois elementos no ponto central. A Tabela 1 mostra as variáveis utilizadas no planejamento fatorial, suas codificações e os níveis reais para cada variável e na Tabela 2 é apresentado a matriz do planejamento utilizado no processo de otimização dos parâmetros do banho. Os resultados do potencial de corrosão, resistência de polarização e da composição dos filmes obtidos foram inseridos na matriz de planejamento. Para as análises dos dados, foi verificado o melhor ajuste para o modelo adquirido. O modelo adequado foi verificado quando ao teste de significância da regressão do modelo, teste de significância dos coeficientes do modelo e o teste da falta de ajuste. Para este propósito foi utilizado análise de variância (ANOVA).

A aplicação da Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) oferece uma base de estimativa dos parâmetros, para a relação empírica entre a variável de resposta (resistência à corrosão) e as variáveis de entrada. Aplicando análise de regressão múltipla nos dados experimentais, a variável de resposta e as variáveis de entrada estão relacionadas pelo modelo de primeira ordem, onde (x) é concentração de sulfato de níquel, (y) concentração de

tungstato de sódio e (x·y) interação entre a concentração de sulfato de níquel e tungstato de sódio. O modelo de primeira ordem é mostrado na seguinte equação:

$$E_{Corr} = \mathbf{-\ 0{,}426} - 0{,}066x + 0{,}04y + 0{,}072x{\cdot}y \quad (1)$$

$$R_P = \mathbf{5815} - 4370x + \mathbf{1752}y - \mathbf{1567}x{\cdot}y \quad (2)$$

As Tabelas 3 e 4 mostram a ANOVA para os modelos usados para estimar a resistência à corrosão em função da concentração de sulfato de níquel e concentração de tungstato. A análise de regressão dos dados foi altamente significativa para um nível de confiança de 95 %, com um coeficiente de determinação (R^2) de 0,86 e 0,99 para o potencial de corrosão e resistência de polarização respectivamente. Para indicar a significância do modelo o valor de P tem que ser menor que 0,05 ($P < 0{,}05$) e F têm que ser o maior possível (Faveri *et al.* 2002). O valor não significativo da falta de ajuste (para $P > 0{,}05$) mostrou que o modelo de primeira ordem é significativo e válido para o presente estudo.

Efeito da Concentração de Sulfato de Níquel

O efeito da variação da concentração de sulfato de níquel no banho eletrolítico tem grande importância no processo. Para o tungstênio ser reduzido, necessita do efeito sinergéticos com os íons Ni^{2+}, Co^{2+}, ou Fe^{2+} que pertence ao grupo do ferro. Por outro lado, os metais do grupo do ferro podem ser depositados prontamente na ausência WO_4^{2-}. O presente trabalho mostrou que com aumento de Ni^{2+} aumenta a eficiência de deposição. O aumento demasiado de Ni^{2+} no banho acarreta na diminuição da percentagem de tungstênio no depósito.

Foi estudado o efeito da concentração do sulfato de níquel em função da resistência a corrosão. A Tabela 1 mostra o intervalo da concentração de sulfato de níquel estudado. A Figura 1 mostra a superfície de contorno da variação da concentração de sulfato de níquel e da concentração de tungstato de sódio com relação a resistência de polarização. Valores altos de sulfato de níquel favorecem a um melhor valor de resistência de polarização.

Com o aumento da concentração de sulfato de níquel ocorreu o aumento do percentual em átomos porcento de níquel no depósito e conseqüentemente a diminuição do percentual de ferro e tungstênio nos filmes formados.

Efeito da Concentração de Tungstato de Sódio

Foi estudado o efeito da concentração do tungstato de sódio em função da resistência a corrosão. Foi observado que valores baixos de concentração de tungstato de sódio favorecem a melhores resultados de potencial de corrosão (Figura 2). Foi observado na Tabela 2 com o aumento da concentração de tungstato de sódio a um aumento na percentagem em peso de tungstênio e ferro. Os melhores valores de resistência de polarização foram obtidos com um percentual de tungstênio em torno de 14 at.%. Valores acima de 14 at.% de tungstênio no filme favorecem ao aumento de tensões internas promovendo assim maior número de micro-rachaduras.

Aparência do Depósito

As micrografias obtidas utilizando o MEV mostrou que os depósitos com maior percentual de tungstênio apresentaram uma quantidade de micro-rachaduras maior que a obtidas em outros depositados neste estudo. Foi observado que depósitos com mais de 17 at.% de tungstênio no depósito apresentaram micro-rachaduras. A Tabela 2 mostra que o depósito que obteve a maior concentração de tungstênio depositado teve uma composição média de 32 at. de ferro, 48 at.% de níquel e 20 at.% tungstênio (Figura 3). A partir das micrografias, observou-se a presença de nódulos que têm uma morfologia circular. A presença de micro-rachaduras na superfície do depósito pode favorecer a uma diminuição da resistência a corrosão deste revestimento. Resultado similar foi observado em trabalhos anteriores (Santana *et al*. 2006). Os revestimento que mostrou melhor resistência a corrosão foi observado a presença de micro-rachaduras com uma composição média de 2 at.% de ferro, 84 at.% de níquel e 14 at.% tungstênio (Figura 4).

Corrosão

O estudo da resistência à corrosão da liga de Ni-W-Fe sobre o substrato de cobre com as concentrações ótimas do banho foi realizado utilizando curvas de polarização potenciodinâmica linear. A Figura 5 mostra a curva de polarização potenciodinâmica da liga de Ni-W-Fe que foi comparado com um eletrodepósito de Fe-W desenvolvido em nosso laboratório. As medidas de corrosão foram realizada em solução de NaCl 0,1 mol L^{-1}. A liga de Ni-W-Fe mostrou propriedades anti-corrosivas superiores quando comparadas com a liga de Fe-W. A Tabela 5 mostra os resultados das medidas de corrosão utilizando as curvas de polarização potenciodinâmica linear.

Conclusões

Foi obtida com sucesso por meio da eletrodeposição uma liga ternária de Ni-W-Fe.

Para o estudo realizado, dentro da faixa de variáveis propostas, os valores ótimos encontrados foram concentração de tungstato de sódio de 0,50 mol L^{-1} e de sulfato de níquel de 0,09 mol L^{-1}, alcançando uma resistência de polarização de deposição de 8596 Ohm e potencial de corrosão de -0,399 V_{ECS}.

Quanto à aparência do depósito, a liga obtida com as condições ótimas de composição do banho referente a melhor resistência de polarização apresentou boa aderência, brilho. O estudo da morfologia acusou a presença de nódulos na superfície da liga e micro-rachaduras.

A liga de Ni-W-Fe mostrou resistência a corrosão semelhante a liga de Fe-W.

Referências bibliográficas

BARROS NETO B., SCARMINIO J.S., BRUNS R.E. Planejamento e otimização de experimentos. São Paulo: *Editora Unicamp*, 1995.

BRENNER A., Electrodeposition of alloys. *Academic Press*, New York, 1963.

SANTANA, R. A. C., PRASAD, S., SANTANA, F. S. M.. Revestimento eletrolítico com uma liga amorfa de Ni-W-B, resistente à corrosão e ao desgaste. **Eclética Química**, v. 28, p. 69-72, 2003.

BELTOWSKA-LEHMAN, E.; OZGA, P.; CHASSAING, E. Pulse electrodeposition of Ni-Cu-Mo alloys. **Surface & Coatings Technology**, v. 78, p. 233-237, 1996.

BELTOWSKA-LEHMAN, E.; OZGA, P. Effect of complex formation on the difusion coefficiente of Cu^{II} in citrate solution containing Ni^{II} and Mo^{VI}. **Electrochimica Acta**, v. 43, p. 617-629, 1998.

SANTANA, R.A.C., PRASAD, S., CAMPOS, A.R.N., ARAÚJO, F.O., SILVA, G.P. AND LIMA-NETO, P., Electrodeposition and Corrosion Behaviour of a Ni-W-B Amorphous Alloy. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 36, p.105-113, 2006.

RUOTOLO, L.A.M. AND GUBULIN, J.C. Reaction Rate and Electrochemical Stability of Conducting Polymer Films Used for the Reduction of Hexavalent Chromium. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 33, p. 1217-1222, 2003.

Lista de Tabelas

Tabela 1. Níveis reais e codificados das variáveis do planejamento fatorial 2^2.

Níveis / Variáveis	-1	0	1
Sulfato de níquel (mol L^{-1})	0,009	0,295	0,50
Tungstato de sódio (mol L^{-1})	0,02	0,055	0,09

Tabela 2. Matriz do planejamento fatorial 2^2.

Exp.	Tungstato de Sódio	Sulfato de Níquel	E_{Corr} (V_{ECS})	R_p (ohm.cm^2)	at.% Ni	at.% W	at.% Fe
1	-1	1	-0,413	6330	90	2	8
2	1	1	-0,399	8596	84	14	2
3	-1	-1	-0,355	5960	68	13	19
4	1	-1	-0,632	1950	48	20	32
5	0	0	-0,394	5960	81	11	8
6	0	0	-0,363	6100	81	12	7

Tabela 3. Resultados da ANOVA para potencial de corrosão.

Fontes	Soma quadrática	Grau liberdade	Média quadrática	F	P
(1) Sulfato de níquel	0.017292	1	0,017292	4,770769	0,160588
(2) Tungstato de sódio	0.007656	1	0,007656	2,112287	0,283304
Interação entre 1 e 2	0.021170	1	0,021170	5,840673	0,136913
Erro puro	0.007249	2	0,003625		
Soma total	0.053368	5			

Tabela 4. Resultados da ANOVA para resistência de polarização.

Fontes	Soma quadrática	Grau liberdade	Média quadrática	F	P
(1) Sulfato de níquel	765625	1	765625	10,3132	0,084810
(2) Tungstato de sódio	12285025	1	12285025	165,4827	0,005989
Interação entre 1 e 2	9828225	1	9828225	132,3890	0,007469
Erro puro	148475	2	74237		
Soma total	23027350	5			

Tabela 5. Resultados das medidas de polarização linear.

Dados de corrosão	Ni-W-Fe	Fe-W
E_{Corr} / V_{ECS}	-0,399	-0,800
R_p / Ohm	8,596 x 10^3	1,895 x 10^3

Lista de Figuras

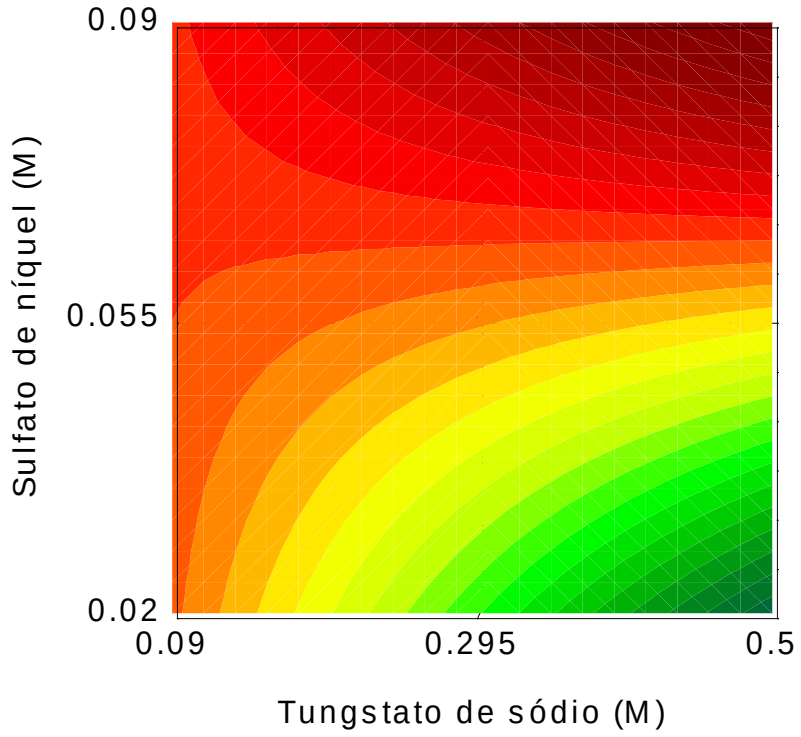

Figura 1 – Superfície de contorno da concentração de tungstato de sódio VS. Sulfato de níquel tendo como resposta a resistência de polarização. Mudar a unidade para mol L^{-1}

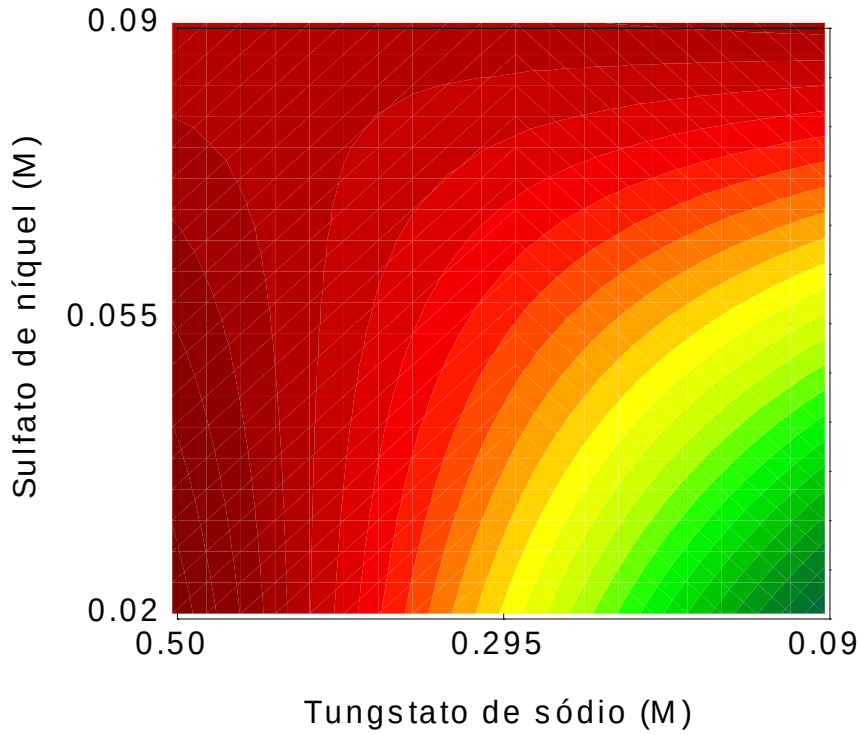

Figura 2. Superfície de contorno da concentração de tungstato de sódio VS. Sulfato de níquel tendo como resposta o potencial de corrosão.

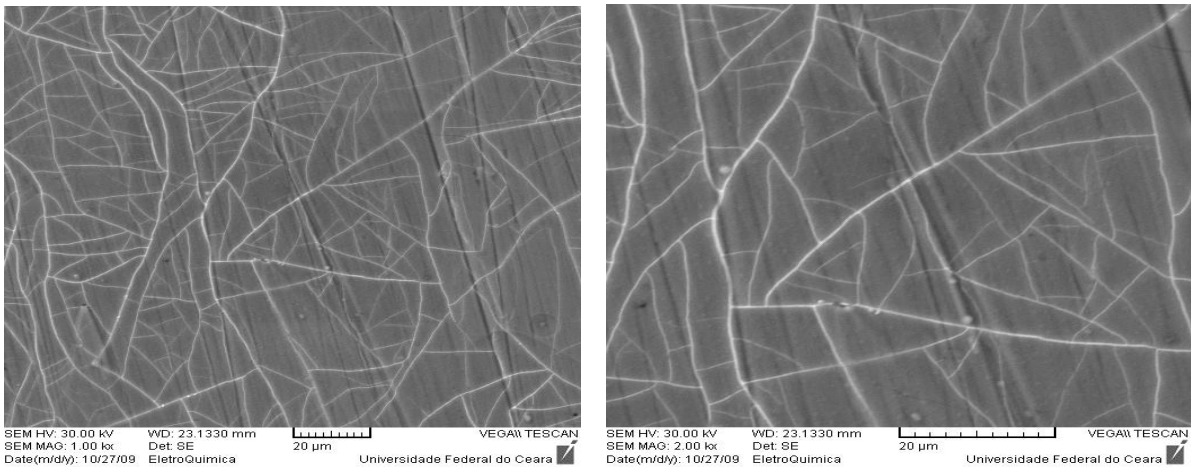

Figura 3. MEV do depósito com o maior percentual de tungstênio no depósito com ampliação de 1000X e 2000X.

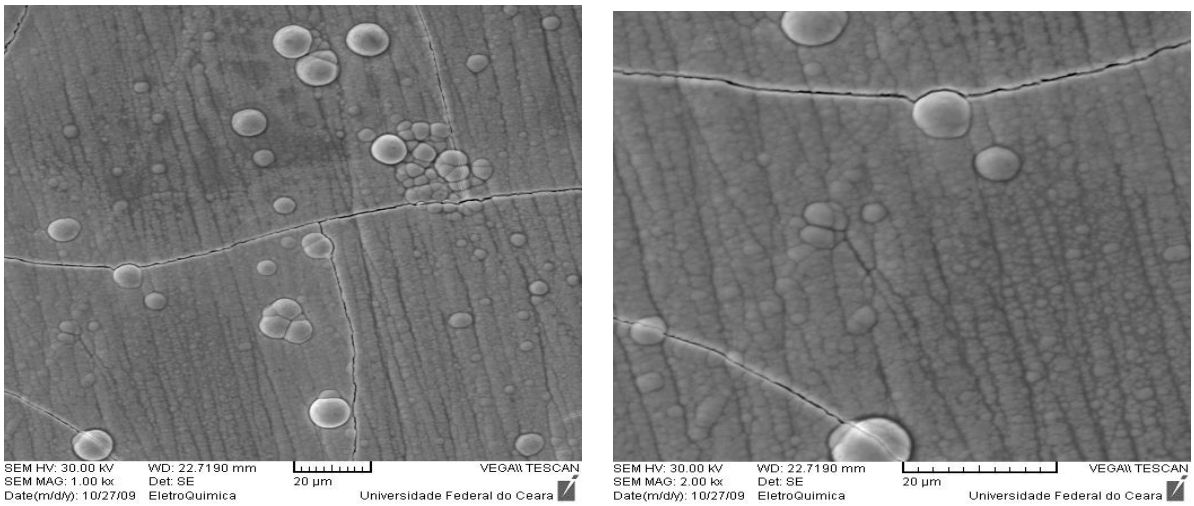

Figura 4. MEV do depósito que obteve maior resistência a corrosão com ampliação de 1000X e 2000X.

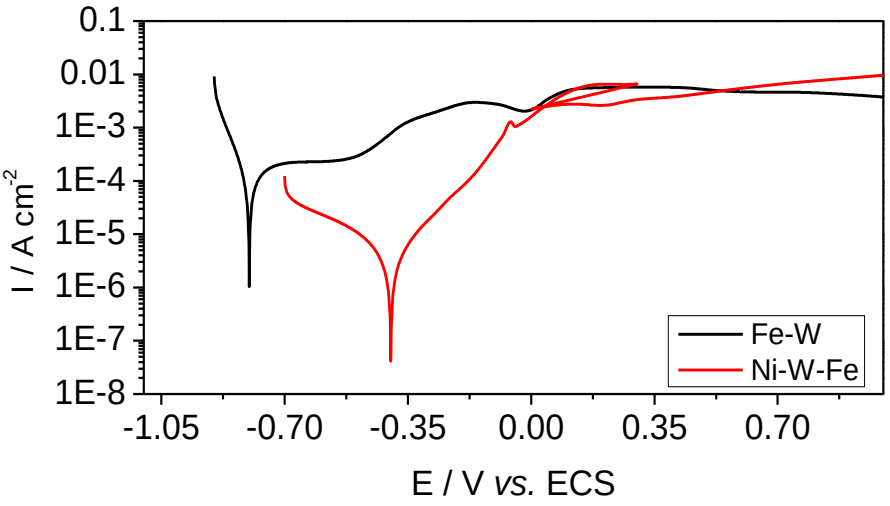

Figura 5. Curva de polarização das ligas de Ni-W-Fe e Fe-W.