

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).

Obtenção e caracterização da liga Co-W-Fe obtida por eletrodeposição

Mikarla Baia de Sousa¹, Josiane Dantas Costa², Paulo Naftali da Silva Casciano³, Paulo Sérgio Gomes da Silva⁴, Ana Regina Nascimento Campos⁵, Pedro de Lima Neto⁶, Renato Alexandre Costa de Santana⁷, Shiva Prasad⁸

Abstract

The electrodeposited process of a Co-W-Fe alloy was studied using a bath containing 0.01 mol/L of cobalt sulfate, 0.15 mol/L of sodium tungstate, 0.01 mol/L of ammonium sulfate and 0.25 mol/L ammonium citrate. The pH of the bath was adjusted with ammonium hydroxide to 8.5. Detailed studies on the influence of bath temperature, of the mechanical agitation and of the cathodic current density allowed determining the optimum operating conditions for obtaining suitable alloy coatings. Those conditions were: a temperature of 55 °C and a cathodic current density of 40 mA/cm². The alloy coatings obtained with the optimum conditions presented bright appearance and good adhesion. The morphology study accused the presence of nodules on the alloy coating surface and micro cracks. The Co-W-Fe alloy showed superior corrosion resistance than the Fe-W Alloy. These alloys may be largely used in various applications in chemical, petroleum, petrochemical, naval industries, in civil construction and in automobile industry due to their special characteristics, such as high corrosion resistance, wear resistance and capacity of maintaining their mechanical properties in high temperatures.

Resumo

Estudou-se o processo de eletrodeposição de liga Co-W-Fe sobre um catodo, utilizando um banho contendo sulfato de cobalto 0,01 mol/L, tungstato de sódio 0,15 mol/L, sulfato de amônio 0,01 mol/L e citrato de amônio 0,25 mol/L. O pH do banho foi ajustado com hidróxido de amônio para pH 8,5. Estudos detalhados sobre a influência da temperatura do banho, agitação mecânica e densidade de corrente catódica conduziram às condições ótimas para obtenção de depósitos de ligas satisfatórias. Os valores ótimos encontrados foram: densidade de corrente catódica de 40 mA/cm², temperatura do banho de 55 °C. 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 Co-W-Fe mostrou resistência a corrosão superior a liga de Fe-W. Estas ligas podem ter

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

grande utilidade em várias aplicações nas indústrias químicas, petrolíferas, petroquímicas, navais, de construções civis e automobilísticas em decorrência de algumas características especiais, como alta resistência à corrosão e desgaste e à capacidade de manter suas propriedades mecânicas em altas temperaturas.

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

Introdução

Para proteção contra corrosão atmosférica, os revestimentos utilizados são aplicados por eletrodeposição, imersão a quente e deposição por aspersão térmica. Entre os métodos citados o mais utilizado é a eletrodeposição que consiste em depositar uma camada protetora fina de liga metálica sobre a superfície de um substrato (Santana et al., 2003). 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 (Dolati et. al, 2003) Em decorrência das suas características especiais, estas ligas podem ter grande utilidade em várias aplicações nas indústrias químicas, petrolíferas, petroquímicas, navais, de construções civis e automobilísticas (Gentil, 1996).

A eletrodeposição representa uma boa maneira de revestir as superfícies metálicas, sendo hoje um processo amplamente utilizado. Uma das aplicações industriais mais importantes da eletrodeposição é o revestimento com a finalidade de inibir a corrosão que ocorre na superfície do metal e na sua estrutura sob a influência do meio ambiente. Eletrodepositar o tungstênio no seu estado puro não vem tendo êxito, no entanto, não há nenhuma dificuldade na eletrodeposição do tungstênio com os metais do oitavo grupo (Einati et al., 2005). Os banhos usualmente contêm o tungstênio como tungstato ao lado de sais dos metais do grupo do ferro e de algum agente complexante (Habazaki et. al, 2002)

De acordo com Brenner (1963), o fenômeno é conhecido como codeposição induzida. Embora muitos pesquisadores estudaram este assunto (Dontem et al., 2000 e Gao et. al, 2004) o entendimento do mecanismo de codeposição induzida ainda não está elucidado. A principal dificuldade encontrada foi devido à eletrodeposição do tungstênio ocorre por transferência de multi-elétrons e os intermediários que aparecem na superfície dos eletrodos não pôde ser identificados com facilidade.

Este trabalho é a continuação de pesquisas sobre ligas de tungstênio realizadas em nosso laboratório (Marinho et. al, 2002 e Santana et al., 2007), e apresenta os resultados da otimização dos parâmetros operacionais, densidade de corrente catódica, e temperatura para eletrodeposição da liga de Co-W-Fe, utilizando o planejamento experimental como ferramenta para a otimização do processo de eletrodeposição.

Experimental

Na preparação do banho eletroquímico foram empregados reagentes com elevado grau de pureza analítica, que foram preparados com água bidestilada e, em seguida deionizada. O

banho eletroquímico utilizado na eletrodeposição da liga de Co-Fe-W foi constituído dos seguintes reagentes: sulfato de cobalto 0,01 mol/L, sulfato de ferro 0,005 mol/L, tungstato de sódio 0,15 mol/L, citrato de amônio 0,25 mol/L e sulfato de amônio 0,01 mol/L. O pH do banho que foi mantido constante em 8,5, este foi ajustado adicionando-se hidróxido de amônio ou ácido sulfúrico.

Para a otimização do processo de eletrodeposição da liga de Co-Fe-W, foi utilizado um planejamento fatorial completo 2^2 , com dois experimentos no ponto central totalizando seis experimentos, em triplicata. Estes experimentos foram avaliados quantitativamente quanto a influência das variáveis de entrada (densidade de corrente e temperatura) sobre a eficiência de deposição e potencial de corrosão do sistema, bem como suas possíveis interações com a realização mínima de experimentos (Barros Neto *et al.*, 1995). Os experimentos foram realizados em ordem aleatória, para evitar o erro sistemático, variando-se simultaneamente a densidade de corrente, temperatura do banho e o pH do banho. 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 de deposição e do potencial de corrosão. Para a análise da regressão dos dados experimentais foi utilizado o software estatístico.

A eletrodeposição foi realizada sobre a superfície de um substrato de cobre com área superficial de 8 cm^2 . O anodo utilizado foi uma malha cilíndrica de platina. No processo de eletrodeposição foi utilizado para o controle da densidade de corrente, um potenciostato/galvanostato PGSTAT 30 Autolab e um Software PGES, a temperatura do sistema foi controlada por um termostato MTA KUTESZ MD2, a agitação mecânica foi conferida na forma de rotação catódica, mediante o uso de um eletrodo rotativo EG&G PARC 616. Os cálculos da eficiência de deposição foram realizados utilizando a Lei de Faraday.

Para a análise da composição da liga foi utilizado o aparelho de energia dispersiva de raio X, Philips XL30 (EDAX). Para a análise da superfície foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV), Philips XL30.

Para análise de corrosão foi utilizado um postentiestato/galvanostato Autolab PG STATE 30, para as medidas de polarização potenciodinâmica foram realizados com velocidade de varredura de 1 mV/s. Foi usado como eletrodo de referência um eletrodo calomelano saturado (ECS) em um meio corrosivo de 0,1 mol/L de NaCl.

Resultado e Discussão

O estudo dos efeitos principais lineares e de interação sobre a eficiência de deposição do sistema foi realizado por meio da metodologia de superfícies de respostas. Através das superfícies de respostas, fez-se uma busca por inspeção para encontrar o ponto de melhor eficiência de deposição da liga de Co-W-Fe. Com o intuito de otimizar os parâmetros operacionais (densidade de corrente e temperatura), 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 operacionais do sistema de eletrodeposição.

Considerando que um valor de probabilidade de 95 % de confiança é satisfatório, foi possível estabelecer um modelo linear (Equações 1 e 2), onde x é a densidade de corrente, y é a temperatura e xy é a interação entre a densidade de corrente e temperatura apresentando como resposta o efeito das variáveis de entrada no potencial de corrente e resistência de polarização, cujos valores dos coeficientes foram obtidos pelo programa STATISTICA 5.0 .

$$E_{\text{Corr}} = \mathbf{-0,716} - 0,004x + 0,018y - 0,001xy \quad (1)$$

$$R_p = \mathbf{3174} - 1213x - 556y - 13,5xy \quad (2)$$

A análise de variância e de regressão demonstrou a significância estatística do modelo, justificando o emprego do modelo linear para análise estatística. A análise estatística mostrou que o modelo matemático adotado é preditivo além de apresentar um bom coeficiente de correlação. Os valores em negrito da Equação 1 correspondem aos efeitos significativos das variáveis estudadas.

Efeito da densidade de corrente

A densidade de corrente é a mais importante das variáveis operacionais. O processo de eletrodeposição de ligas poderia ser explicado pela teoria da difusão. Infelizmente, nenhuma explicação simples e semelhante pode explicar todo o mecanismo de sistemas de codeposição induzida com relação à densidade de corrente. A densidade de corrente foi a variável que mais influenciou estatisticamente.

Foi avaliado o efeito da densidade de corrente no intervalo de 10 mA/cm² a 70 mA/cm². Foi observado que os melhores valores de resistência de polarização foi obtido no valores intermediários da faixa estudada, isso é os experimento do ponto central obtiveram maiores valores de R_p . Foi observado que depósitos obtidos com densidades de corrente de entre 40 mA/cm² e 70 mA/cm² mostrou maior percentual de tungstenio no depósito e os menores valores de ferro na liga. O percentual de cobalto manteve-se praticamente constante.

Efeito da temperatura

Usualmente um aumento no valor da temperatura faz decrescer a polarização, aumenta a concentração de metal na camada difusa e pode afetar a eficiência de corrente catódica da deposição do metal, em especial, aqueles depositados a partir de íons complexos.

Para a deposição da liga de Co-W-Fe variou-se a temperatura numa faixa de 30 °C a 80 °C. A rotação catódica utilizada em todos os ensaios era de 50 rpm. Dentro da faixa de temperatura proposta, observou-se que a temperatura do banho não apresentou influência estatística significativa no processo de eletrodeposição, bem como sua possível interação com a densidade de corrente.

A Tabela 1 mostra que à medida que temperatura aumenta há um aumento na eficiência de deposição do sistema. Resultado similar foi observado nas ligas binárias de Fe-W. Pode observar que valores baixos de temperatura favorecem a redução do cobalto. Valores elevados de temperatura favorecem a redução do metal do tungstênio no depósito.

O valor ótimo de resistência a corrosão (resistência de polarização) foi obtido com temperatura de aproximadamente de 55 °C . Este comportamento pode estar associada com o maior percentual de tungstênio no depósito obtidos nesta temperatura.

Morfologia do Depósito

Para o estudo da composição da liga de Co-W-Fe foi utilizada as medidas de EDX para cada amostra. O experimento de melhor resistência à corrosão apresentou a seguinte composição média: 55at.% de Co, 15 at.% de Fe e 31at.% de W. As micrografias foram feitas utilizando o MEV. A Figura 2 mostra as micrografias dos seis experimentos com ampliação de 1000x. Foi observada a presença de nódulos com diferentes geometrias. Alguns depósitos apresentaram micro-rachaduras.

Corrosão

O estudo da resistência à corrosão da liga de Co-W-Fe sobre o substrato de cobre com os parâmetros de operação ótimos foi realizado utilizando curvas de polarização potenciodinâmica linear. A Figura 3 mostra a curva de polarização potenciodinâmica da liga de Co-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. A liga de Co-W-Fe mostrou propriedades anti-corrosivas melhores quando comparada com a liga de Fe-W. A Tabela 3 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 Co-W-Fe.

Para o estudo realizado, dentro da faixa de variáveis propostas, os valores ótimos encontrados foram densidade de corrente de 40 mA/cm² e temperatura de 55 °C alcançando uma resistência de polarização de deposição de 4496 ohm e potencial de corrosão de -0,719 V_{ECS}.

Quanto à aparência do depósito, a liga obtida com as condições ótimas de composição do banho referente à 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 Co-W-Fe mostrou resistência a corrosão superior 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.

DOLATI, A. G.; GHORBANI, M.; AFSHAR, A. The Electrodeposition of Quaternary Fe–Cr–Ni–Mo Alloys from the Chloride-Complexing Agents Electrolyte. Part I. Processing **Surface and Coatings Technology**, 166(2003), p.105-110.

DONTEN, M.; STOJEK, Z. Pulse Electroplating of Rich-in-Tungsten thin Layers of Amorphous Co-W Alloys. **Journal of Applied Electrochemistry**, 26(1996), p.665-672.

DOTEN, M.; CESIULIS, H.; STOJEK, Z. Electrodeposition and e Properties of Ni-W, Fe-W and Fe-Ni-W Amorphous. A Comparative Study. **Electrochimica Acta**, 45(2000), p.3389-3396.

EINATI, H.; BOGUSH, V.; SVERDLOV, Y.; ROSENBERG, Y.; SHACHAM-DIAMAND, Y. The Effect of Tungsten and Boron on the Cu Barrier and Oxidation Properties of Thin Electroless Cobalt-Tungsten-Boron Films. **Micoelectronic Engineering**, 82(2005), p.623-628.

GAO, Y.; ZHENG, Z.J.; ZHU, M.; LUO, C.P. Corrosion Resistance of Electrolessly Deposited Ni-P and Ni-W-P Alloys with Various Structures. **Materials Science and Engineering, A**, 381(2004), p.98-103.

GENTIL, V. Corrosão. Rio de Janeiro, *LTC*, 1996. 3^o edição. 1p.

HABAZAKI, H.; HAYASHI, Y.; KONNO, H. Characterization of Electrodeposited WO₃ Films and its Application to Electrochemical Wastewater Treatment. **Electrochimica Acta**, 47(2002), p.4181-4188.

MARINHO, F. A.; SANTANA, F. S. M.; VASCONCELOS, A. L. S.; SANTANA, R. A. C.; PRASAD, S. Optimization of Operational Parameters and Bath Control for Electrodeposition of Ni-Mo-B Amorphous Alloys. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 13(2002), p.522-528.

SANTANA, R. A. C.; CAMPOS, A. R. N.; PRASAD, S. Otimização do Banho Eletrolítico da Liga Fe-W-B Resistente a Corrosão. **Química Nova**, Vol. 30, 2(2007), p.360-365.

Lista de Tabelas

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

Níveis Variáveis	-1	0	1
Densidade (mA/cm ²)	10	40	70
Temperatura °C	30	55	80

Tabela 2. Matriz do planejamento fatorial 2^2 .

Exp.	Densidade (mA/cm ²)	Temperatura (°C)	E _{Corr} (V)	R _p (Ohm)	Co at. %	Fe at. %	W at. %
1	-1	-1	-0.724	3690	51	21	27
2	1	-1	-0.73	2490	55	12	32
3	0	0	-0.719	4496	55	15	31
4	0	0	-0.742	3301	53	18	29
5	-1	1	-0.686	3147	54	22	22
6	1	1	-0.696	1920	52	19	28

Tabela 3. Resultados das medidas de polarização linear.

Dados de corrosão	Ni-W-Fe	Fe-W
E _{Corr} / V	-0,719	-0,800
R _p / Ohm	4,496 x 10 ³	1,895 x 10 ³

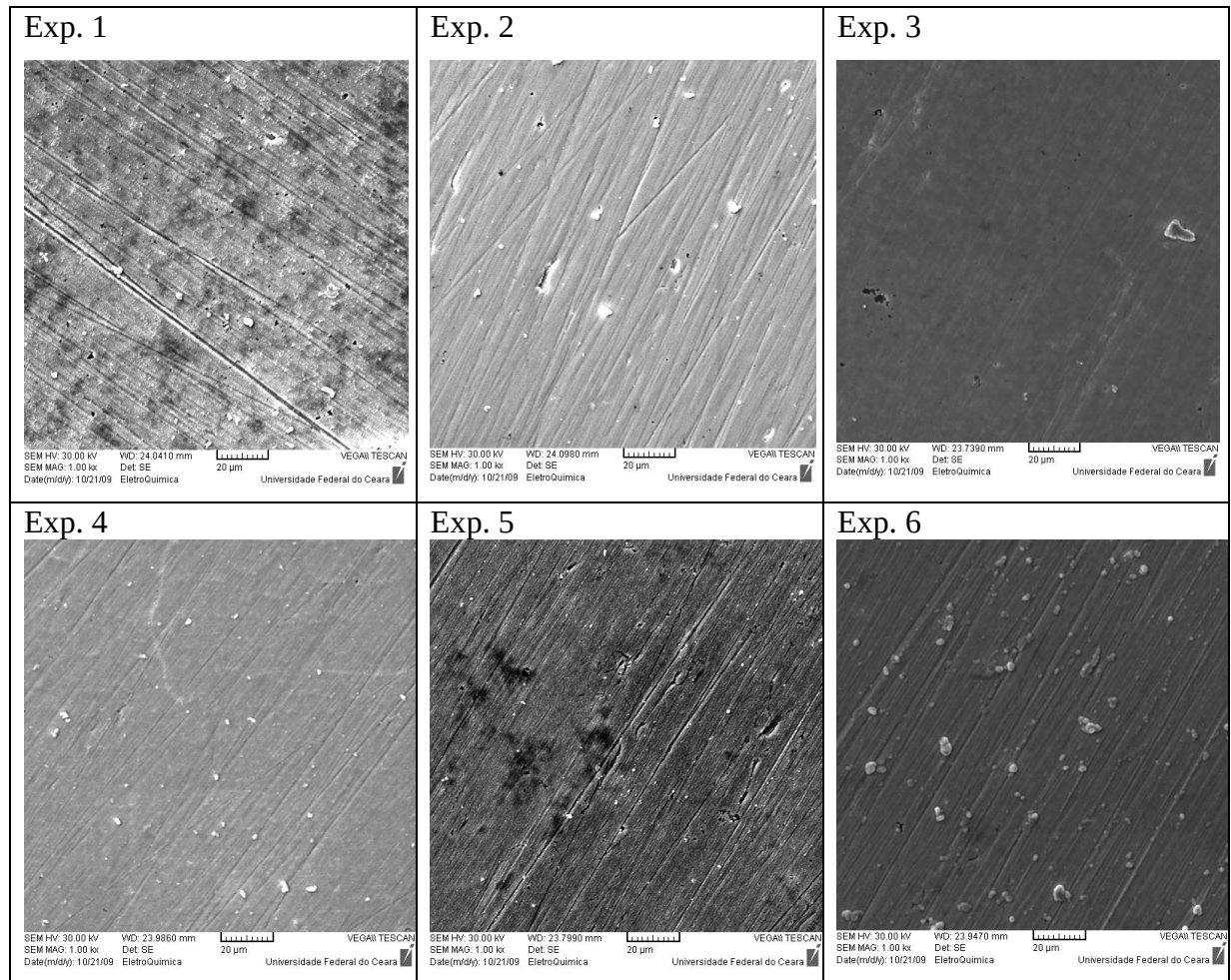
Lista de Figuras

Figura 1. MEV da superfície dos 6 experimentos com ampliação de 1000X

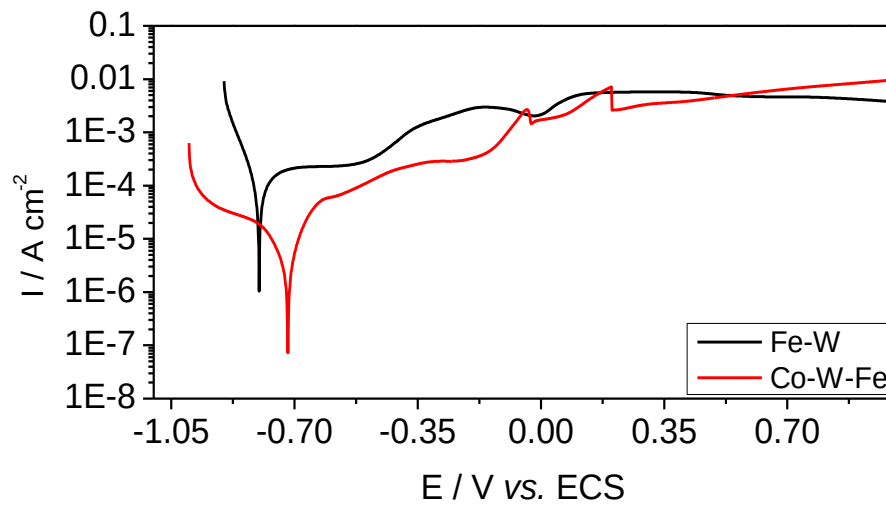


Figura 2. Curva de polarização das ligas de Co-W-Fe e Fe-W.