

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Eletr deposição de revestimentos compósitos de Cu-Al₂O₃, produzidos a partir de soluções de CuSO₄ e CuSO₄ + citrato de sódio – Resultados Preliminares.
Thaís G. de Lima¹, Paulo Fernando M. do Valle², Dalva C. B. Lago³, Lilian F. de Senna⁴

Abstract

The importance of the composite coating electrodeposition is rising due to the wide application in materials engineering. However, the achievement of these coatings is a more complex process than the conventional one used in the electroplating of metals and metallic alloys, because the oxide particles to be incorporated must be kept in suspension during the deposition process. In this work, two types of electrolytic baths were used: CuSO₄ 0.02 mol/L (pH = 4.14) and CuSO₄ 0.02 mol/L sodium citrate + 1.00 mol/L (pH = 6.89). 20 mg of γ -alumina particles in 250 mL of solution, whose sizes varied between 2 μ m and 10 μ m, were added to both baths and kept in suspension by three methods: ultrasonic agitation only during the plating period; mechanical agitation (4 h) prior to the deposition process, being interrupted during the process; and finally, mechanical agitation prior to and during the whole electrodeposition process. Preliminary results show that the current density, the type of stirring and the stirring speed tended to influence the amount of alumina incorporated in the electrodeposits.

Keywords: citrate, electrodeposition, composite coating Cu- Al₂O₃.

Resumo

A importância da eletr deposição de revestimentos compósitos vem crescendo devido à grande aplicação na engenharia de materiais. No entanto, a obtenção destes revestimentos é um processo mais complexo do que o convencional utilizado em eletr deposição de metais e ligas metálicas, pois as partículas do óxido a ser incorporado devem ser mantidas em suspensão durante todo o processo de deposição. Neste trabalho foram empregados dois tipos de banhos eletrolíticos: CuSO₄ 0,02 mol/L (pH = 4,14) e CuSO₄ 0,02 mol/L + citrato de sódio 1,00 mol/L (pH = 6,89). Foram adicionadas a ambos os banhos 20 mg de partículas de γ -alumina em 250 mL de solução, cujos tamanhos variavam entre 2 e 10 μ m, sendo mantidas em suspensão através de três metodologias: agitação por ultrassom (US) somente no momento da eletr deposição, agitação mecânica prévia (4 h) sendo encerrada durante a deposição e por fim, agitação mecânica prévia e durante todo o processo de eletr deposição. Resultados preliminares mostram que a densidade de corrente, o tipo de agitação e a velocidade de agitação tendem a influenciar na quantidade de alumina incorporada nos eletr depósitos.

Palavras-chave: citrato, eletr deposição, revestimento compósito Cu-Al₂O₃.

¹ Aluna do Programa de Pós Graduação em Engenharia Química - UERJ

² Aluno de Iniciação Científica, graduando em Engenharia Química - UERJ

³ Professor, D.Sc. Departamento de Química Analítica, DQA – UERJ

⁴ Professor, D.Sc. Departamento de Química Analítica, DQA – UERJ

Introdução

Os compósitos, de uma maneira geral, apresentam-se como um atrativo tecnológico crescente devido à possibilidade na combinação de materiais metálicos, poliméricos ou cerâmicos, resultando assim em propriedades superiores as dos materiais individuais (1).

Na produção de materiais compósitos, normalmente um dos elementos constituintes atua como matriz, aparecendo quase sempre em maior proporção, e o outro presente como reforço (2). Desta maneira, tem-se permitido as combinações entre os distintos materiais, metálicos, cerâmicos e poliméricos, que pode levar a um material compósito que satisfaça necessidades específicas em termos de peso, rigidez e resistência, por exemplo, unindo características típicas de uma determinada matriz as do material de reforço (3). A caracterização desses materiais requer o domínio de técnicas e critérios específicos, que diferem muitas vezes dos critérios adotados nos materiais convencionais de engenharia (4).

Compósitos de $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ possuem excelente resistência a altas temperaturas bem como altas condutividade térmica e elétrica. Uma dispersão nanométrica uniforme de partículas cerâmicas na matriz metálica confere características únicas ao material, possibilitando a sua utilização como, por exemplo, resfriadores ativos. Por outro lado, estas propriedades são essencialmente dependentes da microestrutura do material, que por sua vez, varia de acordo com o método de preparação adotado (5)

Uma técnica utilizada na produção de revestimentos compósitos tem sido a técnica de co-deposição eletroquímica, que consiste em incorporar partículas (adicionadas intencionalmente ao eletrólito) à matriz metálica durante o processo de eletrodeposição. Tal técnica tem sido objeto de investigação por algumas décadas, uma vez que as partículas do óxido devem ser mantidas suspensas em solução durante todo o processo de deposição, sendo assim o tipo de agitação fator determinante para obtenção desses materiais.

Desse modo, com base na literatura, o presente trabalho tratou do estudo das condições iniciais para a eletrodeposição de revestimentos compósitos de $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ sobre aço-carbono.

Metodologia

Ensaio de polarização catódica foram realizados galvanostaticamente a temperatura ambiente, com um potenciostato/galvanostato PT-05, desenvolvido para o presente estudo (6). Utilizou-se uma célula de três eletrodos, onde os eletrodos de trabalho foram discos de aço ao carbono AISI 1028, com área exposta de $5,31 \times 10^{-4} \text{ m}^2$. Uma placa de cobre foi usada como contraeletrodo, enquanto que o potencial foi lido contra um eletrodo de referência de sulfato mercuroso saturado (ESS).

Inicialmente, foram empregados dois tipos de banhos eletrolíticos: 0,02 mol/L of CuSO_4 (pH = 4,14) e CuSO_4 0,02 mol/L + citrato de sódio 1,00 mol/L (pH = 6,89). Partículas de γ -alumina (20 mg), com tamanho entre 2 μm e 10 μm foram adicionadas a um volume de 250 mL de ambos os banhos, sendo mantidas em suspensão através de duas metodologias: agitação por ultrassom e agitação mecânica. Os eletrodepósitos foram produzidos de três maneiras, para cada um dos banhos:

- Empregando-se agitação por ultrassom apenas no momento da eletrodeposição (10);
- Usando uma placa agitadora, deixando a solução contendo as partículas em suspensão sob agitação constante (400 rpm) por 4 h; após esse período, a agitação cessava e a eletrodeposição ocorria sem agitação;
- Procedimento similar ao anterior, sendo que a mesma agitação prosseguia durante a eletrodeposição.

A partir das curvas de polarização, foram selecionados três valores de densidade de corrente, i (4,0 A/m²; 7,0 A/m²; e 30,0 A/m²) para serem usados na produção de revestimentos compósitos Cu-Al₂O₃ sobre substratos de aço-carbono. Os ensaios de eletrodeposição foram realizados para as três condições de banho, em triplicata, para cada densidade de corrente, i , estudada. Foram empregados o mesmo equipamento e o mesmo sistema de três eletrodos utilizados para a obtenção das curvas de polarização. A avaliação dos parâmetros estudados foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Após esta etapa inicial, optou-se por trabalhar sempre em condições agitadas e em banhos contendo o ligante citrato de sódio, sendo então selecionadas as melhores condições para a incorporação da alumina. Novos depósitos foram produzidos nestas condições, nas mesmas densidades de corrente anteriormente citadas e em quatro valores de velocidade de agitação (100, 200, 300 e 400) rpm, no mesmo sistema previamente descrito. A Tabela 1 apresenta as condições empregadas para a obtenção das melhores condições de agitação e densidade de corrente para a deposição e incorporação das partículas de γ -alumina. A eficiência catódica (Ef) foi avaliada em função da massa depositada e os revestimentos foram solubilizados em ácido nítrico 20 % v/v, e a quantidade de alumínio incorporado foi determinada por espectroscopia de absorção atômica por chama. Os testes de aderência foram qualitativos e referem-se apenas aos revestimentos que permaneceram sobre o substrato após a limpeza do sistema camada/substrato com água e posterior secagem. Esse processo era realizado antes da etapa de pesagem.

Tabela 1 - Estudo para melhor condição de agitação e densidade de corrente para a incorporação da γ -alumina no eletrodepósito de cobre sobre aço-carbono.

Experimento	Densidade de Corrente (A/m ²)	Velocidade de Agitação (rpm)
1	4	400
2	7	400
3	30	400
4	4	300
5	7	300
6	30	300
7	4	200
8	7	200
9	30	200
10	4	100
11	7	100
12	30	100

Resultados e discussão

Curvas de Polarização

As curvas de polarização referentes aos banhos de CuSO_4 , com e sem as partículas de alumina (Figura 1A) não apresentaram diferença significativa. Embora as curvas apresentadas tenham sido obtidas na condição de agitação ultrassônica, o mesmo comportamento foi observado para curvas obtidas nas outras condições de agitação. Esse resultado era esperado, pois as partículas não deveriam participar de nenhuma reação de redução, mas apenas ser incorporadas no processo (7). Por outro lado, uma diferença maior foi observada para os banhos que também continham citrato de sódio. A diferenciação entre as curvas obtidas para os banhos contendo ou não o ligante citrato já foi verificada anteriormente (8), mas a presença da alumina causou uma polarização a mais no substrato, embora o perfil das curvas não tenha sido modificado. Isso poderia representar uma dificuldade maior na redução do cobre e, provavelmente, na incorporação das partículas de alumina.

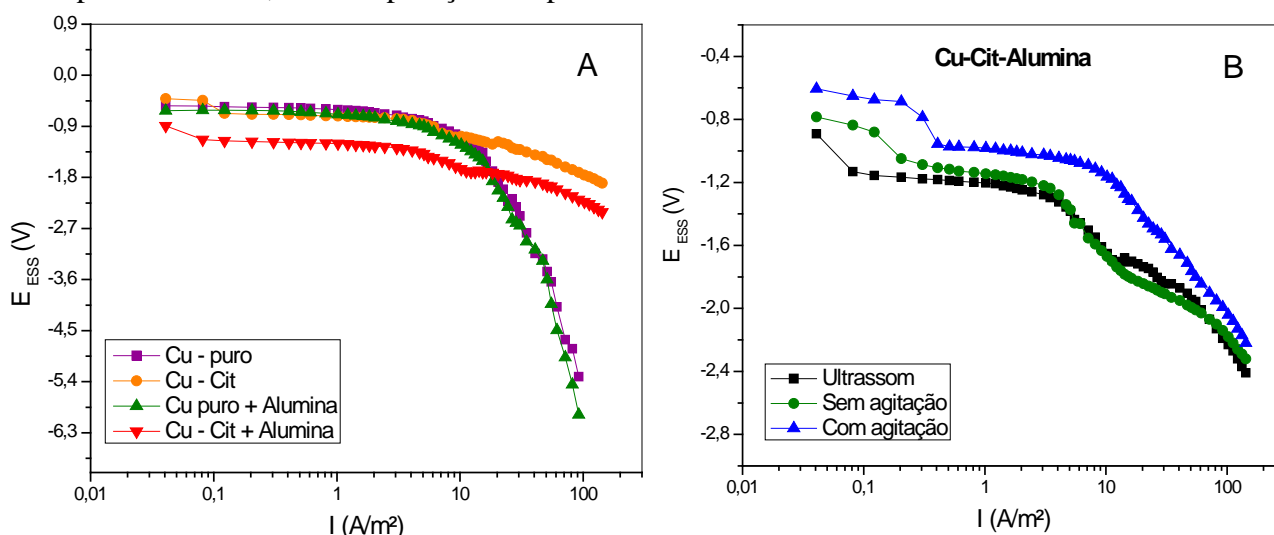


Figura 1 - Curvas de polarização do aço-carbono, obtidas em banho de ultrassom, a partir de banhos contendo CuSO_4 e CuSO_4 + citrato de sódio, com e sem partículas de γ - alumina (A) e em diferentes condições de deposição (B).

A Figura 1B apresenta a comparação entre as curvas de polarização obtidas a partir de banhos contendo citrato, sob as três formas de deposição utilizadas. A condição com agitação prévia e posterior continuação durante o experimento (representada na curva “com agitação”) apresentou uma despolarização significativa do substrato em comparação com os outros dois métodos. Esse fato pode ser interessante, pois na medida em que ocorre despolarização, maior é a chance do cobre se reduzir e carrear, a partir de sua esfera de solvatação, as partículas de alumina para a superfície do substrato (9). Comportamento semelhante foi verificado para as curvas obtidas em meio sem citrato.

Ensaio de Eletrodeposição

Estudos Morfológicos

Exemplos da morfologia das camadas produzidas nos dois tipos de banho, nas condições anteriormente indicadas, são mostrados na Figura 2. Adicionalmente, as análises de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) apresentam um mapeamento de alumínio incorporado nas condições estudadas.

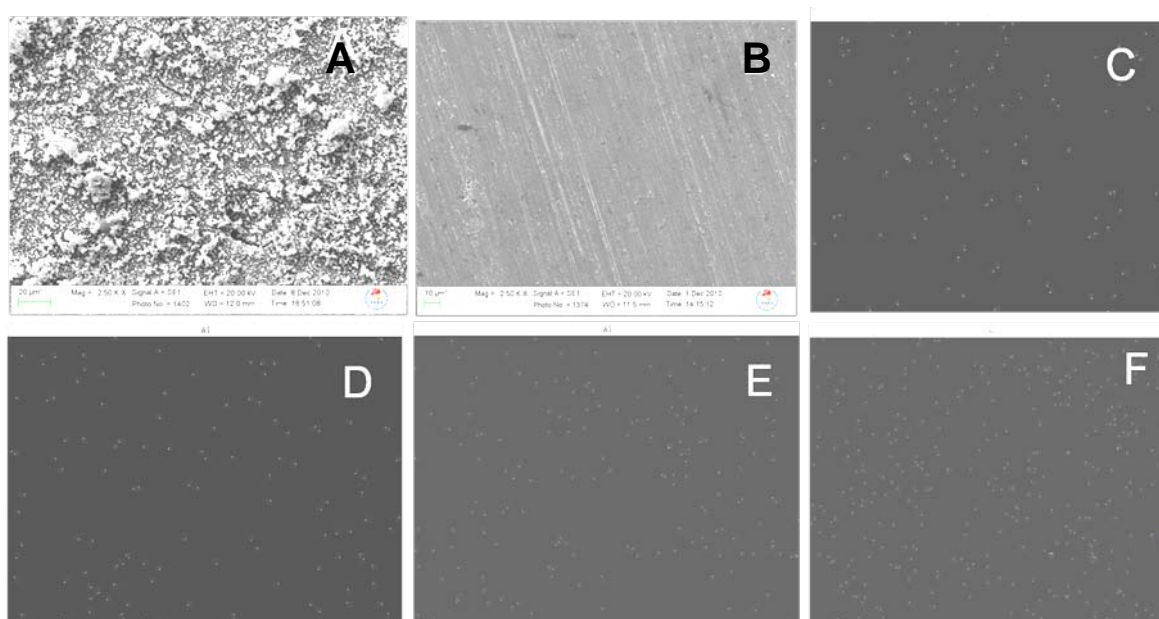


Figura 2 - Exemplos das morfologias dos depósitos de Cu-alumina obtidas a partir de banhos sem (A) e com (B) citrato de sódio. Mapeamento do teor de alumínio nos depósitos obtidos a partir do banho sem citrato e agitado por US (C), do banho com citrato e sob agitação por US (D), sem agitação durante o ensaio (E), com agitação durante o ensaio (F).

Os depósitos produzidos a partir do banho de sulfato de cobre + alumina ($\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$), apresentado na Figura 2A, possuíam aparência enegrecida, sem brilho e pouco aderentes, independente da densidade de corrente usada. As análises morfológicas dos revestimentos obtidos nestas condições mostraram superfícies irregulares e grosseiras. Por outro lado, nas camadas produzidas a partir de banhos contendo também citrato de sódio e alumina ($\text{CuCit-Al}_2\text{O}_3$) (Figura 2B), algumas diferenças puderam ser observadas. Primeiramente, os efeitos da densidade de corrente e do modo de agitação atuaram de maneira decisiva para a incorporação de partículas de alumínio, como é possível verificar pelas Figuras 2D a 2F. Porém, pareceu haver uma condição intermediária para a produção de camadas mais aderentes. As camadas produzidas em menores densidades de corrente foram mais aderentes e homogêneas, tanto nos banhos com ultrassom, quanto naqueles produzidos com agitação prévia, e com agitação prévia e continuada durante o experimento. Em comparação com o banho $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$, camadas com coloração vermelha brilhante e com morfologia mais homogênea e refinada foram obtidas. Os grãos aparentaram ter tamanho muito pequeno.

Nos revestimentos produzidos sob agitação por ultrassom, Figuras 2C e 2D, a incorporação da alumina foi bem inferior àquela obtida nos banhos com agitação, independente do banho

utilizado. As análises de EDS mostraram que a maior incorporação de alumínio ocorreu a partir de banho CuCit- Al_2O_3 , com agitação continuada antes e durante a deposição (Figura 2F), na menor densidade de corrente estudada. Desse modo, optou-se pela continuação dos experimentos em meio contendo também citrato de sódio.

Eficiência Catódica da Deposição

A Tabela 2 mostra os resultados de ganho de massa e eficiência catódica da deposição de revestimento Cu/ Al_2O_3 a partir do banho CuCit- Al_2O_3 , com diferentes valores de agitação.

Tabela 3 - Resultados de ganho de massa e eficiência catódica da deposição de revestimento Cu- Al_2O_3 a partir do banho CuCit- Al_2O_3 , com diferentes valores de agitação

Experimento	I (A/m^2)	Agitação (rpm)	Δm (mg)	Eficiência (%)
1	4	400	8,6	86
2	7	400	7,8	78
3	30	400	3,6	36
4	4	300	7,4	74
5	7	300	6,7	67
6	30	300	5,2	52
7	4	200	8,1	81
8	7	200	8,2	82
9	30	200	3,8	38
10	4	100	8,5	85
11	7	100	5,6	56
12	30	100	6	60

Todos os depósitos produzidos foram aderentes, sendo que os maiores valores de eficiência catódica foram obtidas nas condições 1 e 10 da Tabela 3 ($4 \text{ A}/\text{m}^2$ de densidade de corrente 400 rpm e 100 rpm de agitação, respectivamente), embora elevados valores também tenham sido observados nas condições 7 e 8 da mesma tabela. Estudos anteriores mostraram que baixos valores de densidade de corrente favorecem a deposição do cobre (6). O aumento da velocidade de agitação também favorece o transporte das espécies que sofrerão redução para a superfície do eletrodo (10), aumentando assim a eficiência catódica. Porém, no presente estudo, a variação da velocidade de agitação durante o processo não parece estar influenciando significativamente na variável estudada.

Por outro lado, as menores eficiências catódicas foram obtidas nas condições de maior densidade de corrente, $30 \text{ A}/\text{m}^2$, exceto para os experimentos conduzidos com velocidade de agitação de 100 rpm. O aumento da densidade de corrente favorece a ocorrência de outras reações paralelas, como por exemplo, a redução dos íons H^+ da água. Neste caso, a deposição de cobre diminui e a eficiência decai.

O teor de cobre depositado, em cada caso, foi sempre superior a 99 % m/m, sendo a maior quantidade de alumínio (aproximadamente 0,4 % m/m), obtida em condições de $i = 4 \text{ A/m}^2$ e em velocidades de agitação intermediária (200 rpm e 300 rpm). Esses resultados mostram que não há, aparentemente, uma relação direta entre a velocidade de agitação durante a eletrodeposição e a incorporação de alumina na camada. Por outro lado, a quantidade de alumina incorporada é aumentada em menores densidades de corrente. Contudo, estas quantidades ainda são muito pequenas, se comparadas com aquelas apresentadas na literatura (9).

Conclusões

Revestimentos compósitos Cu-Al₂O₃ foram produzidos por eletrodeposição, a partir de banhos de cobre + partículas de γ - alumina, contendo ou não citrato de sódio, com diferentes formas de agitação. Foi verificado que a presença do ligante e a permanência da agitação durante o ensaio de eletrodeposição eram fundamentais para o aumento da incorporação da alumina nos eletrodepósitos.

A densidade de corrente, de maneira mais incisiva, e a velocidade de agitação durante o experimento, de modo não significativo, também influíram nas variáveis de deposição, tais como a eficiência catódica e no teor de alumínio incorporado. O decréscimo da densidade de corrente levou a um aumento no valor destas variáveis.

Porém, foi possível verificar que ambos os banhos estudados, nas condições desse trabalho inicial, não conduziram à produção de revestimentos compósitos com quantidade satisfatória de alumina.

Referências bibliográficas

- (1) COSTA, T.C.C.; COSTA, T.H.C.; FEITOR, M.C; FLOREOTO, N.T.; PASKOCIMAS, C.A. Produção e caracterização de compósitos cerâmicos reforçados por cobre. Em: 17º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 2006, Foz do Iguaçu. *Anais ...* Foz do Iguaçu: CBECIMAT, 2006, 8p.
- [2] DAS, T.; MUNROE, P.; BANDYOPADYAY, S.; BELL, T.; SWAIN, M.V. Interfacial behaviour of 6061/Al₂O₃ metal matrix composite. **Materials Science and Technology**, London, v.13, n. 9, p. 778-84, Sep. 1997.
- [3] MISRA, A.; GIBALA, R. Plasticity in Multiphase Intermetallics. **Intermetallics**, Oxford, v.8, n. 9-11, p.1025-1034, Sep. 2000.
- [4] OLIVEIRA, R.S.; PINHEIRO, M.A.S. Caracterização de materiais compósitos. *Anais XI CREEM*, 30 de Agosto a 3 de Setembro, 2004.
- [5] SILVA, L. C. E. Estudos do desenvolvimento e caracterização das ligas Cu-Ni-Pt e Cu-Ni-Sn para fins eletro-eletrônicos. 2006. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-31052007-153314/>>. Acesso em: 2012-01-03.

-
- (6) SILVA, F. L. G.; CRUZ, V. G. M.; GARCIA, J. R.; 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**, London, v. 38. n. 12. p . 1763–1769. Dec., 2008.
 - (7) HOVESTAD, A.; JANSSEN, L.J.J; Electrochemical codeposition of inert particles in a metallic matriz. **Journal of Applied Electrochemistry**, London, v.25, n. 5, p. 519-527, 1995.
 - (8) BARCELOS, A. M.; BRAGA, A. V. C.; D'ELIA, E.; LAGO, D. C. B.; SENNA, L. F. Estudos voltamétricos sobre a influência de ligantes e aditivos na eletrodeposição de ligas cobre-zinco. Em: XVII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 2010, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu: ABEQ, 2010. 10 p.
 - (9) WU, G.; Li, N.; ZHOU, D. MISTUO, K.; Electrodeposited Co-Ni-Al₂O₃ composite coatings. **Surface and Coatings Technology**, Lausanne, v.176, n.2, p. 157-164, Jan. 2004.
 - (10) BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. Transport Phenomena. **John Wiley & Sons Ed.** New York, 1982.