

Copyright 2016, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2016, em Búzios/RJ no mês de maio de 2016.

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

Estudos eletroquímicos sobre a deposição da liga ternária de Ni-Co-W Caio F. Baldessin^a, Ambrósio F. de Almeida Neto^b

Abstract

In this study, a ternary alloy Ni-W-Co was electrodeposited employing a 2² full factorial design and varying the concentration of Ni and Co used in the electrochemical bath. The characteristics of surface morphology were obtained by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The following parameters were used in the experiments: 50 mA/cm² current density, ambient temperature, 20 rpm cathode rotation and 7,5-8 pH. Copper was used as substrate as a square of 2 cm side and connected with a rotating electrode. The highest faradic efficiency was 15,69 % obtained when the highest concentrations of Ni and Co were used. The mathematic model that describes the faradic efficiency has demonstrated that only Ni concentration is a determinant variable. The analyses indicated that two different materials were obtained by varying the concentration of Ni and Co. The deposit showed good adherence, opacity and presence of nodules on its surface.

Keywords: electrodeposition, ternary alloy, Ni-Co-W.

Resumo

Neste trabalho, ligas ternárias de Ni-Co-W foram eletrodepositadas de acordo com um planejamento fatorial 2², variando as concentrações de Ni e Co no banho eletrolítico. As características morfológicas da superfície foram obtidas por difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura. Nos ensaios de eletrodeposição foram utilizadas densidade de corrente de 50 mA/cm², temperatura ambiente, rotação catódica de 20 rpm e o pH foi mantido entre 7,5-8. O substrato utilizado foi de cobre com 2 cm de lado de um quadrado acoplado em um eletrodo rotatório. O maior rendimento farádico foi de 15,69 % obtido quando utilizadas as maiores concentrações de níquel e cobalto. O modelo matemático descrito para o rendimento apresentou comportamento linear, em que a concentração de Ni é uma variável determinante. As análises indicaram a obtenção de dois tipos de materiais, obtidos de acordo com a variação das concentrações de Ni e de W depositados. Os depósitos obtidos apresentaram boa aderência, opacidade e deposição granular.

Palavras-chave: eletrodeposição, liga ternária, Ni-Co-W.

^a Graduando, Engenharia Química – Universidade Estadual de Campinas

^b Professor Doutor, Engenharia Química – Universidade Estadual de Campinas

Introdução

A produção de revestimentos metálicos utilizando o método da eletrodeposição é um processo interessante devido à facilidade do controle e estudo dos parâmetros. O Ni associado a outros elementos, formando ligas metálicas, pode aumentar a dureza, e promover maior resistência à corrosão e ao desgaste. Os resultados publicados por Santana e colaboradores (1) e Farzaneh e colaboradores (2) sobre as características de ligas de Ni-Co e Ni-W indicaram uma melhoria de algumas propriedades do revestimento de Ni, pela presença de Co e W na liga. Assim, é importante considerar que a presença de ambos os elementos pode conduzir a uma combinação de propriedades pertencentes a esses elementos.

Alguns estudos foram feitos por autores quanto à variação de alguns parâmetros para deposição da liga de Ni-Co-W, sendo eles: densidade de corrente, temperatura do banho, composição do banho eletrolítico e esses podem influenciar na eficiência da eletrodeposição, tamanho dos grânulos de liga, estrutura superficial, entre outros.

Santana e colaboradores (1) estudaram a eletrodeposição de uma liga ternária de Ni-Co-W, utilizando as seguintes condições operacionais: 60 mA/cm² de densidade de corrente, 70 °C de temperatura, 20 rpm de rotação catódica e pH 8. Tal liga foi depositada com 36 % de eficiência, com uma composição de 70 % Ni, 8 % Co, 22 % W e traços de boro, obtendo assim uma liga amorfa. Segundo Einati (3), a formação de ligas amorfas por adição de boro ao banho aumenta a resistência do depósito e melhora a estabilidade quanto à oxidação pelo ar.

Farzaneh e colaboradores (2) chegaram à conclusão de que o aumento na densidade de corrente elétrica produz maiores nódulos na liga, embora na liga de Ni-Co-W, obteve-se um pequeno aumento, de modo que seu tamanho, diferentemente das ligas de Ni-Co e Ni-W, não se alterou com o aumento da densidade de corrente elétrica.

Assim, este trabalho tem como objetivo estudar e avaliar a eletrodeposição das ligas ternárias de níquel, cobalto e tungstênio para formação de materiais resistentes à corrosão, bem como a eficiência da deposição em função das concentrações de Ni e Co. Para a caracterização das ligas, foram utilizados os métodos de difração de raios X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura com análise química por energia dispersiva de raios X (MEV/EDX). Os resultados permitiram não só avaliar a liga depositada no substrato de cobre, bem como, definiu procedimentos para a obtenção das espécies metálicas para a eletrodeposição de ligas ternárias de tungstênio.

Metodologia

O cobre metálico foi utilizado como substrato, com 2 cm de lado de um quadrado, o que resultou em aproximadamente 8 cm² de área, considerando ambos os lados da placa. Por meio de um polimento adequado, com lixas de granulação 200 e 400 e tratamento químico, utilizando soluções de hidróxido de sódio 10 % e ácido sulfúrico 1 %.

Os banhos eletrolíticos foram preparados a partir de reagentes com elevado grau de pureza analítica, empregando como solvente água deionizada. Os banhos foram constituídos de tungstato de sódio, NaWO₄ 0,0310 mol/L, sal fonte de tungstênio; sulfato de cobalto, CoSO₄,

sal fonte de cobalto; sulfato de níquel, NiSO_4 , sal fonte de níquel; citrato de amônio, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,0875 mol/L, utilizado no banho como complexante do Ni e do Co. Outros reagentes foram usados com fins específicos: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 0,0780 mol/L, para obtenção de uma liga amorfa, conforme estudos preliminares feitos por Santana e colaboradores (1) e Dai e colaboradores (4); 1-dodecilsulfato-Na 0,17 g/L, para que o H_2 liberado durante a deposição se desprenda com maior velocidade evitando a formação de bolhas aderidas sobre a liga. A densidade de corrente elétrica utilizada foi de 50 mA/cm^2 e a temperatura ambiente. As eletrodeposições foram realizadas com rotação catódica de 20 rpm, não sendo esta, suficiente para impedir os íons de se aproximarem da superfície de substrato.

Diagramas de especiação metálica em função do pH foram simulados utilizando os programas HYDRA e MEDUSA, desenvolvidos por Puigdomenech (5), de acesso gratuito, para conhecer as diferentes espécies formadas em meio aquoso. Os diagramas construídos indicaram uma faixa de pH entre 7,5-8, para formação das espécies complexadas.

As eletrodeposições das ligas de Ni-Co-W foram realizadas, variando as concentrações de CoSO_4 e NiSO_4 no banho eletrolítico, seguindo um planejamento fatorial 2^2 completo, com três experimentos no ponto central, segundo Barros Neto, Scarminio e Bruns (6), como mostra a Tabela 1. O ponto central (0) replicado foi escolhido para verificar as mudanças no processo, sendo uma medida precisa de propriedade. Os experimentos foram realizados na ordem aleatória, a fim de evitar erro sistemático.

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

Variáveis	Níveis		
	-1	0	+1
C_{Ni} (mol/L)	0,01	0,0235	0,0370
C_{Co} (mol/L)	0,003	0,0065	0,010

Para realização dos ensaios foi utilizado um eletrodo rotatório, um potenciostato para controle da diferença de potencial elétrico entre o eletrodo de trabalho e o contraeletrodo de Pt, além do medidor de pH, de acordo com a Figura 1 abaixo.

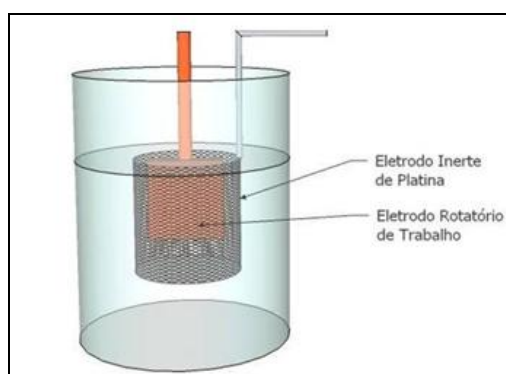


Figura 1 – Esquema da célula de eletrodeposição

As topografias e composições químicas das camadas eletrodepositadas foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura, com detector de energia dispersiva de raios X (EDX), da marca LEO Electron Microscopy/Oxford, modelo Leo 440i (MEV), 6070 (EDX), utilizando uma tensão de aceleração igual a 20 kV e corrente do feixe igual a 600 mA.

A caracterização da estrutura da liga de Ni-Co-W foi determinada por difração de raios X com um equipamento da de marca Philips, modelo X'PERT com radiação $K\alpha$ do cobre, tensão de 40 kV, corrente de 40 mA, comprimento de onda 1,52 Å, tamanho do passo 0,02 2θ e tempo por passo de 1 s.

O estudo sobre a eficiência da eletrodeposição foi realizado por meio do programa *Statistica 7* desenvolvido por StatSoft (7), no qual foram analisadas as variáveis que afetam a deposição e foi criado um modelo matemático, bem como o gráfico de Pareto.

Eficiência da eletrodeposição

A eficiência da eletrodeposição (ε) é uma grandeza que quantifica a carga elétrica utilizada para a realização da hidrólise. Para as ligas de Ni-Co-W, a eficiência da eletrodeposição é calculada a partir das Equações 1-3:



O rendimento farádico foi calculado através da Equação 4:

$$\varepsilon = \frac{m \cdot F}{i \cdot t} \cdot \sum \frac{n_j \cdot w_j}{M_j} 100 \quad (4)$$

sendo m a massa do revestimento em gramas (g), t o tempo de deposição em segundos (s), i a corrente total usada em *ampere* (A), w_j a fração mássica de metal j na liga dada por EDX, n_j o número de elétrons transferido por cada átomo de metal j , M_j a massa atômica do metal j em g/mol e F a constante de *Faraday*, 96.485 C/mol.

Resultados e discussão

Para avaliação do comportamento da liga de Ni-Co-W em relação às concentrações de Ni e Co, em uma corrente elétrica, temperatura e rotação catódica, a eletrodeposição ocorreu em duas seções, com intervalos de 60 min e de 40 min, sendo avaliados todos os níveis (-1 e +1) dessas variáveis. Os experimentos do ponto central (0) foram incluídos na matriz e na análise estatística, sendo realizada em triplicata, permitindo identificar o efeito de cada variável em função da eficiência de deposição (ε).

A Tabela 2 mostra os ε teóricos calculados utilizando as proporções mássicas obtidas na análise de DRX e que correspondem ao intervalo de 60 min. O maior rendimento foi obtido utilizando as maiores concentrações de Ni e Co.

Tabela 2 - Resultados da eletrodeposição obtida

Exp.	C_{Ni} (mol/L)	C_{Co} (mol/L)	Eficiência (%)
(+1,-1)	0,01	0,003	14,32
(+1,+1)	0,01	0,01	15,69
(-1,-1)	0,0370	0,003	7,19
(-1,+1)	0,0370	0,010	10,82
(0,0)	0,0235	0,0065	13,73
(0,0)	0,0235	0,0065	13,55
(0,0)	0,0235	0,0065	14,76

Utilizando o programa *Statistica 7* (7) foi obtido um gráfico que descreve a relação entre o rendimento previsto e o obtido pelo conjunto de experimentos do planejamento experimental, como mostra a Figura 2.

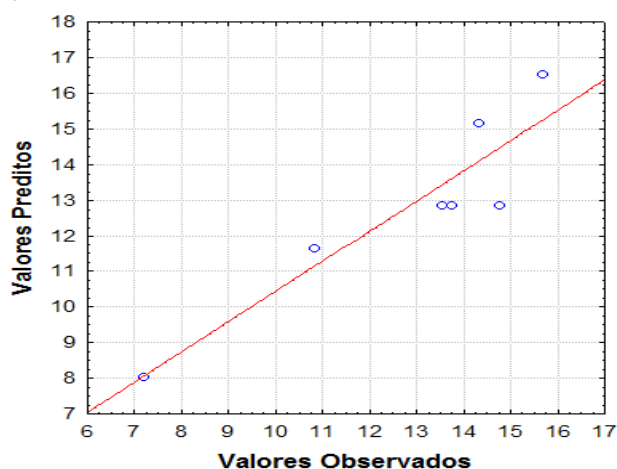


Figura 2 – Gráfico da relação entre rendimentos obtidos e os preditos.

Os pontos experimentais da Figura 2 apresentaram linearidade de acordo com a reta prevista pelo ajuste linear que, sendo este, fundamental para verificar se o determinado modelo foi adequado para interpolar o conjunto de dados. Como os pontos apresentam-se próximos a reta dos pontos previstos, o modelo pode ser considerado adequado.

A avaliação estatística do modelo foi determinada pelo Teste de Fisher para análise da variância, apresentado na Tabela 3. Os resultados da ANOVA listados na Tabela 3, bem como o gráfico de Pareto da Figura 3, demonstram que apenas a concentração de Ni (C_{Ni}) é estaticamente significativa, com um nível de confiança de 95 %.

Tabela 3 - Resultados da ANOVA para rendimento farádico da liga de Ni-Co-W

Fator	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	F	P
C_{Ni} (1)	36,000	1	13,90521	0,033599
C_{Co} (2)	6,25000	1	2,41410	0,218074
Interação entre 1 e 2	1,27690	1	0,49321	0,533085

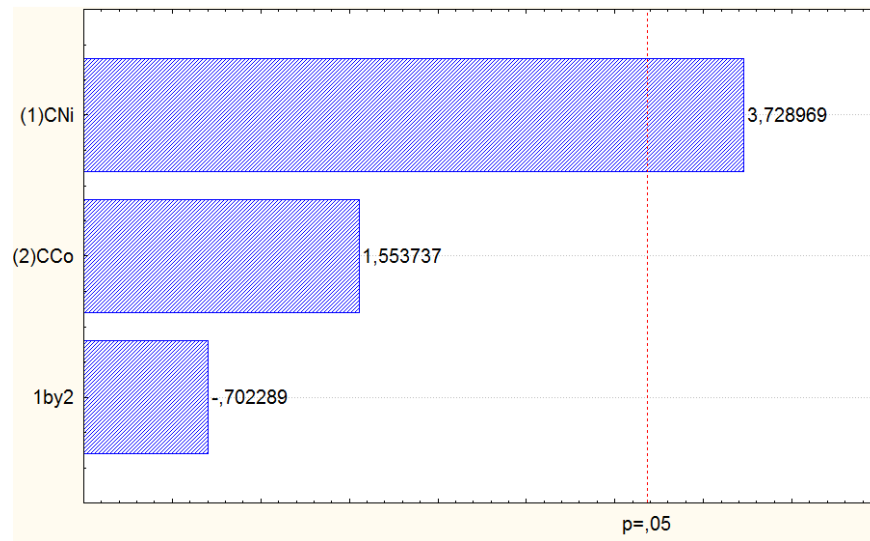


Figura 3 – Gráfico de Pareto para as variáveis estudadas

O rendimento farádico para a eletrodeposição de Ni-Co-W (ε) pode ser estimado pela Equação 5 com um nível de confiança de 95%, cujo coeficiente de regressão (R^2) obtido foi de 0,849.

$$\varepsilon (\%) = 222,22 \cdot C_{Ni} + 8,78 \quad (5)$$

sendo C_{Ni} a concentração de Ni em mol/L e 8,78 uma constante estimada a partir da substituição dos pontos.

Na Figura 4, tem-se a superfície de resposta para o rendimento farádico em função da interação entre a concentração de níquel e a concentração de cobre.

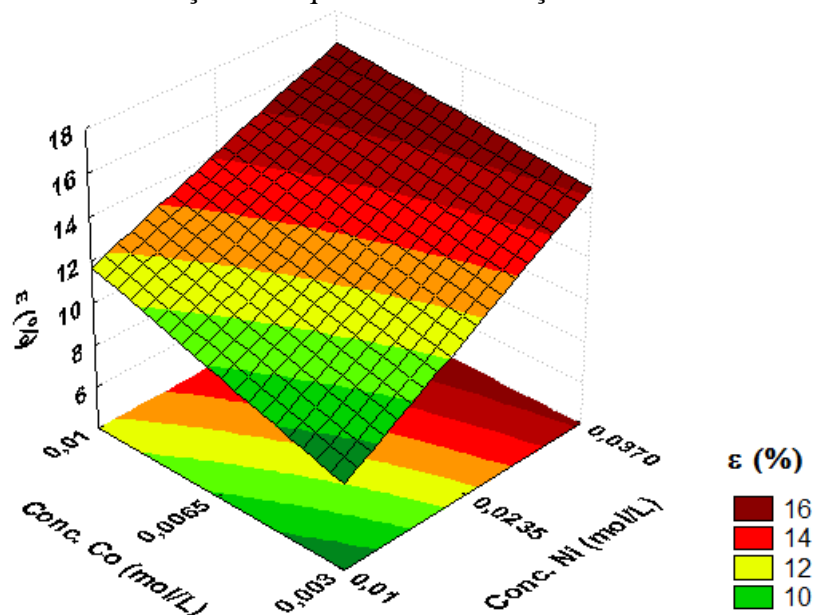


Figura 4 – Superfície de resposta para rendimento farádico

Á medida que se aumenta a concentração de níquel e de cobalto no banho eletrolítico aumenta o rendimento farádico do processo. Isso indica que as concentrações de ambos os complexos $\text{Ni}(\text{cit})^-$ e $\text{Co}(\text{cit})^-$, são fatores determinantes para um processo eficiente de deposição, tendo em vista, que segundo os diagramas de especiação metálica ambas as espécies eram presentes em maior quantidade quando utilizado sulfato de níquel e sulfato de cobre.

Composição química e cristalinidade

A Tabela 4 mostra a porcentagem de Ni, Co e W na liga depositada para cada ensaio do planejamento experimental, sendo determinada a partir de várias leituras em diferentes posições da mesma amostra. As maiores concentrações de Ni, no banho, conduziu as maiores deposições de Ni e menores quantidades de W na liga, como observado nos ensaios (+1,+1) e (+1,-1). Por outro lado, com menores concentrações de Ni, no banho, obtêm-se menores quantidades em massa de Ni e maiores porcentagens de W, sendo o W nesses casos, (-1,-1) e (-1,+1), o metal hospedeiro.

Tabela 4 - Porcentagem de Ni, Co e W nas ligas obtidas

Ensaio	Massa do elemento no revestimento de Ni-Co-W (%)		
	Ni	Co	W
(-1,-1)	41,6 ± 0,1	13,3 ± 0,9	43 ± 1
(-1,+1)	23 ± 5	29,9 ± 0,3	46 ± 5
(+1,-1)	80,4 ± 0,1	3,8 ± 0,7	15,2 ± 0,6
(+1,+1)	71,5 ± 0,7	11 ± 0,6	17 ± 1
(0,0)	48 ± 2	11,7 ± 0,6	39 ± 1

As Figuras 5 e 6 apresentam as análises de difração de raios X (DRX) obtidas para as amostras de Ni-Co-W, sendo obtidos dois tipos de materiais diferentes. De acordo com a Figura 4, as amostras correspondentes aos ensaios (+1,+1) e (+1,-1) apresentaram um pico bem definido próximo aos $2\theta = 45^\circ$, seguido de um pico menor pouco acima de $2\theta = 50^\circ$, além disso uma tendência de pico muito pequeno na região dos 75° , todos característicos das ligas Ni-W.

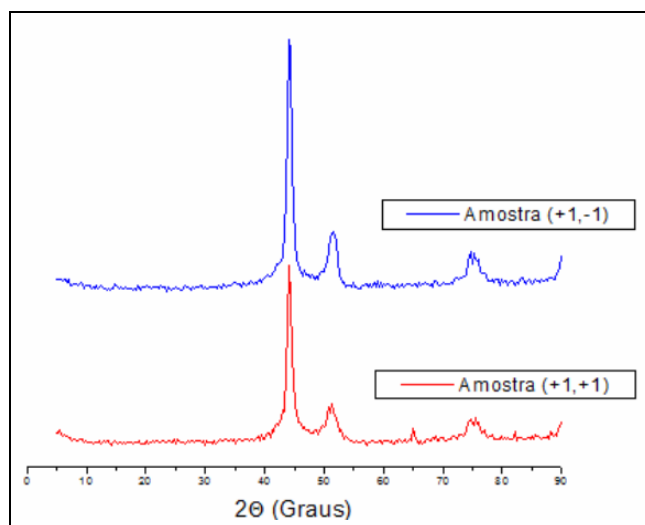


Figura 5 – Difração de raios X da liga obtida característica das ligas de Ni-W

Por sua vez, na Figura 6 observa-se que as amostras relativas aos ensaios (-1,-1), (-1,+1) e (0,0) apresentaram difratogramas de materiais mais amorfos. O pico em torno de $2\theta = 45^\circ$, que abrange uma grande variação angular, caracterizando a estrutura amorfa da liga de Ni-Co-W, também obtida por Santana e colaboradores (1). As amostras da Figura 6, apresentando ou não os outros picos característicos das ligas Ni-W (picos próximos a $2\theta = 50^\circ$ e $2\theta = 75^\circ$), ou ainda de ligas Ni-Co (pico próximo ao $2\theta = 90^\circ$), são materiais com baixa cristalinidade.

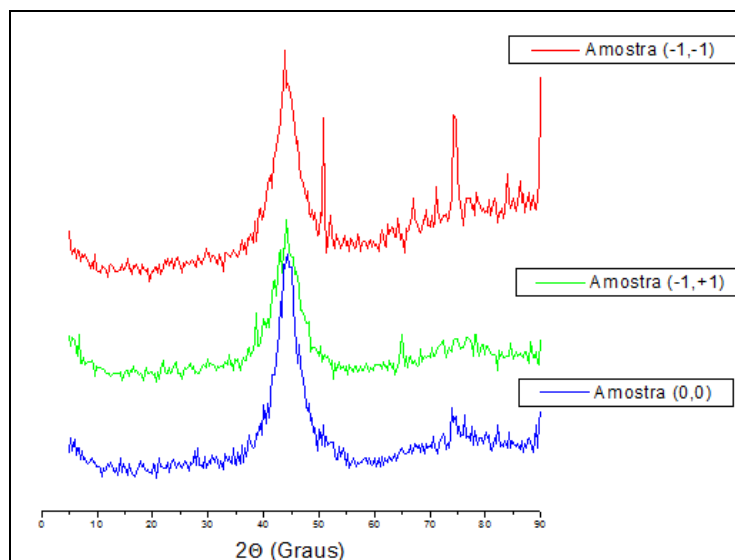


Figura 6 - Difração de Raios X da liga obtida característica das ligas de Ni-Co-W

A análise conjunta das Figuras 5 e 6 com a Tabela 4 permite concluir que as amostras com maiores quantidades de Ni e menores quantidades de W depositadas, como (+1,+1) e (+1,-1), apresentaram difratogramas característicos de ligas cristalinas. Por sua vez, amostras com menores quantidades de Ni depositado e maiores quantidades de W, como as demais ligas, apresentaram características de ligas amorfas de Ni-Co-W. Tal estudo apresenta resultados semelhantes aos estudos de Singh, Singh e Tikoo (8), no qual é afirmado que o aumento do conteúdo de Ni e de W, no banho eletrolítico, resultou numa maior porcentagem de Ni e de W na liga Ni-Co-W, enquanto a porcentagem de Co diminuiu. Os autores concluíram que o conteúdo do banho eletroquímico altera a composição da liga metálica de Ni-Co-W.

Morfologia das Superfícies

A Figura 7 apresenta a topografia da superfície da liga depositada no ensaio do ponto central (0,0), demonstrando, assim como em todos os outros ensaios uma boa aderência, sem formação de trincas, mas com a presença de poros, no qual não houve a deposição da liga, com cerca de 20 μm de diâmetro. A deposição caracteriza-se por ser nodular, assim como Santana e colaboradores (1) descreveram em seu artigo.

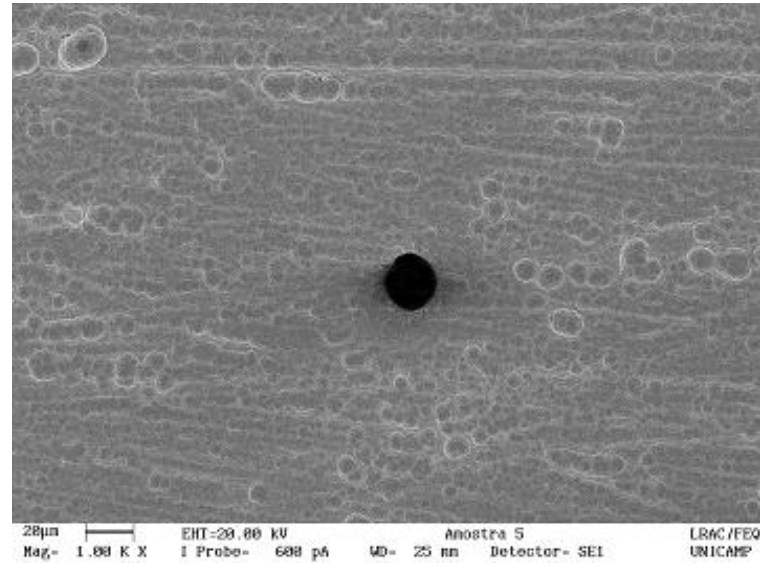


Figura 7 – Micrografia da liga de Ni-Co-W

A Figura 8 apresenta os resultados de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) das amostras de ligas Ni-Co-W, evidenciando a presença de bandas de baixa intensidade, característicos de vibrações, estiramentos ou deformações angulares das ligações químicas de espécies que foram depositadas como impurezas residuais nas ligas metálicas. De maneira geral, as bandas obtidas são características de ligações de alcenos e alcanos. Ressalta o fato da ausência de bandas características das ligações O-H de moléculas de água.

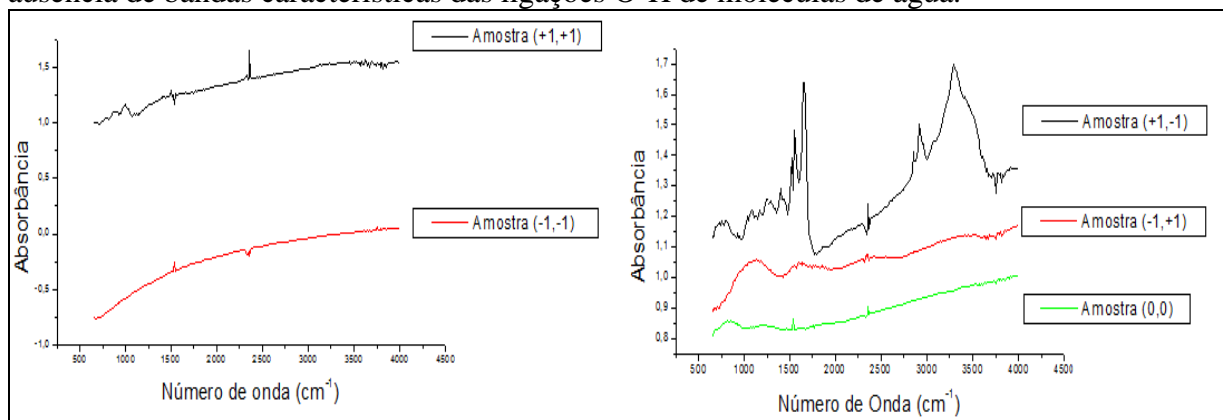


Figura 8 – Análise de FTIR das amostras da liga e Ni-Co-W

Conclusões

A eletrodeposição da liga de Ni-Co-W apresentou, de maneira geral, características interessantes da superfície morfológica como boa aderência, opacidade, deposição granular e ausência de trincas. Quanto à eficiência da eletrodeposição, a superfície de resposta para o rendimento farádico indicou que, quando utilizadas maiores concentrações de Ni e Co no banho eletrolítico, são obtidos maiores rendimentos. No caso do experimento, o maior rendimento obtido foi de 15,69 % quando utilizadas as respectivas concentrações de níquel e cobalto, 0,1 mol/L e 0,01 mol/L.

O modelo matemático descrito para o rendimento farádico demonstrou que apenas a concentração de Ni é uma variável determinante estatisticamente. À medida que ocorre o aumento da concentração de Ni, aumenta-se o rendimento farádico como observado na superfície de resposta.

Com auxílio das análises de MEV sobre a composição das ligas, observou-se que quando os banhos eletroquímicos possuem maiores concentrações de Ni ocorre maior deposição de Ni e observa-se uma menor quantidade de W eletrodepositado. Por outro lado, quando banhos eletroquímicos são preparados com menores concentrações de Ni, ocorre menor deposição dessa espécie e o W passa a ser o metal hospedeiro. Tais características resultaram a partir da análise de difração de raios X, em ligas metálicas cristalinas ou amorfas. As amostras com maiores quantidades de Ni e menores quantidades de W depositadas apresentaram difratogramas característicos de ligas cristalinas. Por sua vez, amostras com menores quantidades de Ni depositado e maiores quantidades de W, apresentaram difratogramas característicos de ligas amorfas de Ni-Co-W.

Referências bibliográficas

- (1) SANTANA, R. A. C; CAMPOS, A. R. N; MEDEIROS, E. A; OLIVEIRA, A. L. M; SILVA, L. M. F; PRASAD, S. Studies on electrodeposition and corrosion behaviour of a Ni-W-Co amorphous alloy. **Journal of Materials Science**, v.42, p. 9137-9144, 2007.
- (2) FARZANEH, M. A; ZAMANZAD-GHAVIDEL, M. R; RAEISSI, K; GOLOZAR, M. A; SAATCHI, A; KABI, S. Effects of Co and W alloying elements on the electrodeposition aspects and properties of nanocrystalline Ni alloy coatings. **Applied Surface Science**, v. 257, p. 5919-5926, 2011.
- (3) 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. **Journal Microelectronic Engineering**, v.82, p.623-628, 2005.
- (4) DAI, W. L; QIAO M. H; DENG J.F; XPS Studies on a Novel Amorphous Ni-Co-W-B Alloy. **Applied Surface Science**, v.120, p.119-124, 1997.
- (5) PUIGDOMENECH, I. **Chemical Equilibrium Diagrams**. Inorganic Chemistry Royal Institute of Technology (KTH), Stockholm, 2004.
- (6) BARROS NETO, B; SCARMINIO, I. S; BRUNS, R. E. **Planejamento e Otimização de Experimentos**. 2. ed. Campinas Editora da UNICAMP, 1996.
- (7) STAT SOFT. **Statistica 7.0. Data analysis software system** Stat Soft Inc. Tulsa, 2004
- (8) SINGH, V. B; SINGH, L. C; TIKOO, P. K. Studies on Electrodeposition of Nickel-Cobalt-Tungsten Alloys. **Journal of Electrochemical Science and Technology**, v.127, 1980.