

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).

## CODEPOSIÇÃO INDUZIDA USANDO COBALTO COMO METAL INDUTOR PARA FORMAÇÃO DE LIGAS DE TUNGSTÊNIO

Rodolfo J. Amancio<sup>a</sup>, Sara Cristina Silva<sup>b</sup>, Ambrósio F. de Almeida Neto<sup>c</sup>

### Abstract

Tungsten has been studied as a coating, in seeking to obtain corrosion-resistant materials. Thus, the objective of this work is to study the tungsten electrodeposition using cobalt as a promoter metal. In addition, this study evaluated the effect of the chemical composition of the electrolytic bath (variation of cobalt and tungsten concentrations in the solution) on the properties of Co-W alloy,. The results showed that the electroplating was more satisfactory in high concentrations of cobalt and tungsten. Furthermore, the maximum efficiency achieved was 70.06 % for the bath containing 0.3 mol/L cobalt and 0.3 mol/L tungsten.

**Keywords:** corrosion, coating, Co-W

### Resumo

O tungstênio tem sido estudado como revestimento, na busca de se obter materiais resistentes à corrosão. Dessa forma, o objetivo desse trabalho é estudar a eletrodeposição de tungstênio usando cobalto como metal indutor. Além disso, o presente trabalho avaliou o efeito da composição química do banho eletrolítico nas propriedades da liga de Co-W, pela variação das concentrações de cobalto e tungstênio na solução. Os resultados mostraram que a eletrodeposição foi mais satisfatória em altas concentrações de cobalto e tungstênio. Além disso, a eficiência máxima obtida foi de 70,06 % para o banho contendo de 0,3 mol/L de cobalto e 0,3 mol/L de tungstênio.

**Palavras-chave:** corrosão, revestimento, Co-W.

### Introdução

A corrosão é entendida como o processo de degradação de um material, geralmente metálico, por vias químicas ou eletroquímicas do meio ambiente, aliada ou não a esforços mecânicos (1). Em 1971, um estudo realizado na universidade de Cambridge estimou que cerca de 3,5 % do PIB do Reino Unido era gasto com impactos da corrosão (2). Dessa forma, o estudo de possíveis revestimentos que proporcionariam proteção contra a corrosão seria de interesse

<sup>a</sup> Graduando em Engenharia Química – UNICMAP

<sup>b</sup> Mestranda em Engenharia Química – UNICAMP

<sup>c</sup> Professor Doutor em Engenharia Química – UNICAMP

ambiental e econômico. Um possível metal a ser utilizado como revestimento é o tungstênio, contudo sua eletrodeposição em estado puro não apresenta bons resultados (3). O emprego de um metal do grupo do ferro, junto com o tungstênio no banho eletrolítico, permite a obtenção de resultados mais satisfatórios constituindo um processo chamado “codeposição induzida” (4). Os banhos utilizam o tungstênio na forma de tungstatos, junto com sais de metais do grupo do ferro e algum agente complexante, sendo observado que o pH tem forte influência sobre a eficiência de deposição. Como a mudança de parâmetros físicos e químicos afeta as propriedades da liga final como aderência, cristalinidade, homogeneidade e resistência à corrosão, é possível estudar e determinar parâmetros que proporcionem melhores resultados na liga (5). Ou seja, é possível aperfeiçoar os aspectos operacionais da eletrodeposição e químicos do banho, para que a liga obtida atenda às necessidades técnicas de interesse para revestimento. No caso das ligas de Co-W, parâmetros operacionais já foram estudados, necessitando um estudo sobre o efeito das concentrações de cobalto e tungstênio no banho eletrolítico. Para avaliar precisamente como essas concentrações influenciam na qualidade da liga obtida, diversas análises químicas e físicas foram empregadas para levantamento de dados como morfologia, topografia, composição e presença de impurezas.

## Metodologia

**Planejamento Experimental:** Um dos objetivos do experimento é estudar o efeito das concentrações de metais no banho eletrolítico sobre a eficiência de deposição e natureza físico-química da liga de Co-W. Sendo assim, um planejamento experimental  $2^2$  foi proposto variando as concentrações de cobalto e tungstênio com um incremento de 0,1 mol/L entre as concentrações, variando de 0,1 mol/L a 0,3 mol/L. O planejamento experimental está apresentado na Tabela 1.

**Tabela 1 – Planejamento experimental criado para avaliar a influência das concentrações de cobalto e tungstênio na eletrodeposição**

Variáveis	Níveis		
	-1	0	+1
$C_{Co}$ (mol/L)	0,1	0,2	0,3
$C_w$ (mol/L)	0,1	0,2	0,3

**Especiação Química:** A eletrodeposição de cobalto e tungstênio é influenciada pela forma iônica com que esses metais encontram-se no banho. Assim, é necessário determinar qual a condição de pH que melhor atende as necessidades experimentais. Portanto, a especiação química de cada metal no banho foi obtida por meio do software Hydra-Medusa - disponibilizado gratuitamente por Puidomenech (6) do Departamento de Química Inorgânica do Instituto Real de Tecnologia da Suécia (KTH). Dessa forma, para cada condição de ensaio (concentrações de metais no banho), foram obtidos diagramas de especiação para o cobalto e tungstênio em função do pH do banho.

**Banho Eletrolítico:** O banho eletrolítico foi preparado com os seguintes reagentes: citrato de amônio, sulfato de cobalto, tungstato de sódio, borato de sódio e 1-dodecilsulfato de sódio. Além disso, o pH do banho foi medido com um pH-metro Quimis® Q400RS, e corrigido – quando necessário – com soluções de ácido sulfúrico e hidróxido de amônio.

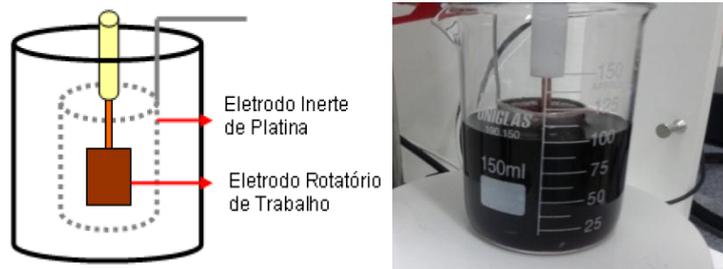
**Substrato:** A liga de Co-W foi depositada sobre um substrato de cobre 99,99 %, de dimensões 2 cm x 2 cm e tratado mecanicamente e quimicamente. O tratamento mecânico foi realizado

por polimento com lixas de números 320 e 400, para produzir uma superfície mais regular. A Figura 1 mostra o substrato antes e depois do tratamento. O tratamento químico foi realizado com hidróxido de sódio e ácido sulfúrico para eliminar impurezas.



**Figura 1 – Substrato de cobre (a) antes e (b) depois do polimento com lixas**

Sistema de Eletrodeposição: Para realização da eletrodeposição foi montado um sistema composto por um Potenciostato – Princeton AppliedResearch, AMETEK, Versa Stat 3, um contraeletrodo de platina, e um suporte-agitador Princeton AppliedResearch, AMETEK, Modelo 616A que recebeu o eletrodo de cobre sobre o qual foi depositada a liga de Co-W. Um esquema do sistema, bem como uma foto são apresentados na Figura 2.



**Figuras 2 – Esquema e montagem do sistema de eletrodeposição**

Eficiência de Deposição: A eficiência de deposição foi calculada relacionando a carga elétrica efetivamente utilizada à carga elétrica total fornecida pelo potenciostato. Para isso, deve-se considerar as seguintes Equações 1 e 2.



Assim, as cargas elétricas utilizadas pelo cobalto e pelo tungstênio podem ser calculadas pelas Equações 3 e 4.

$$Q_{\text{Co}} = \frac{2 \cdot m_{\text{Co}} \cdot F}{M_{\text{Co}}} \quad (3)$$

$$Q_{\text{W}} = \frac{6 \cdot m_{\text{W}} \cdot F}{M_{\text{W}}} \quad (4)$$

Nessas equações,  $Q_{Co}$  e  $Q_W$  representam as cargas elétricas necessárias para a deposição de cobalto e tungstênio, respectivamente, em coulombs;  $m_{Co}$  e  $m_W$  são as massas de cobalto e de tungstênio, respectivamente na massa de liga, em gramas;  $M_{Co}$  e  $M_W$  correspondem às massas molares de cobalto e de tungstênio, respectivamente iguais a 58,93 g/mol e 183,84 g/mol;  $F$  é a constante de Faraday cujo valor é 96.485,34 C/mol. Assim, a carga útil utilizada para a eletrodeposição pode ser medida pela Equação 5:

$$Q_u = Q_{Co} + Q_W \quad (5)$$

Já a carga total, disponível para a eletrodeposição, é dada pela Equação 6:

$$Q = i \cdot t \quad (6)$$

sendo  $i$  a corrente elétrica, em ampere.

Finalmente, a eficiência é obtida pela Equação 7:

$$\varepsilon = \frac{Q_u}{Q} \quad (7)$$

## Resultados e discussão

Os íons complexos de interesse para a eletrodeposição são  $Co(cit)^-$  e  $HW_6O_{21}^{5-}$ , para o cobalto e tungstênio, respectivamente. Para cada metal foram obtidos diagramas das espécies químicas nas condições dos ensaios planejados. Observou-se que, em geral, os íons de interesse são mais abundantes na região de pH igual a 6. As Figuras 3 e 4 mostram o resultado da especiação química considerando as concentrações máximas de cobalto e tungstênio usadas no planejamento experimental.

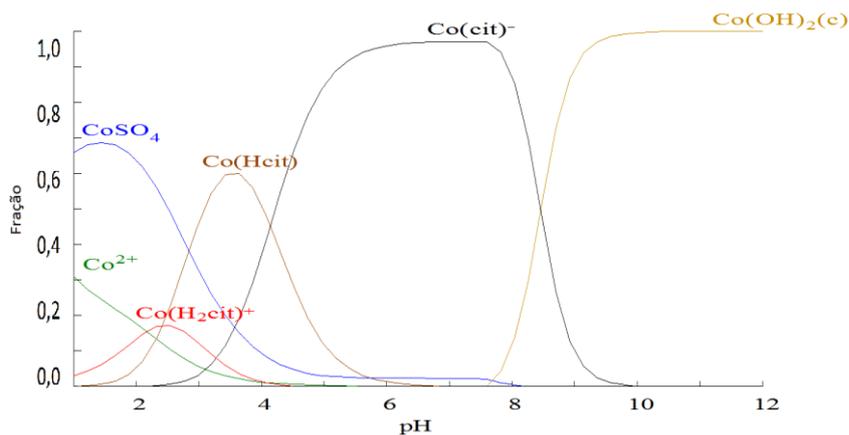
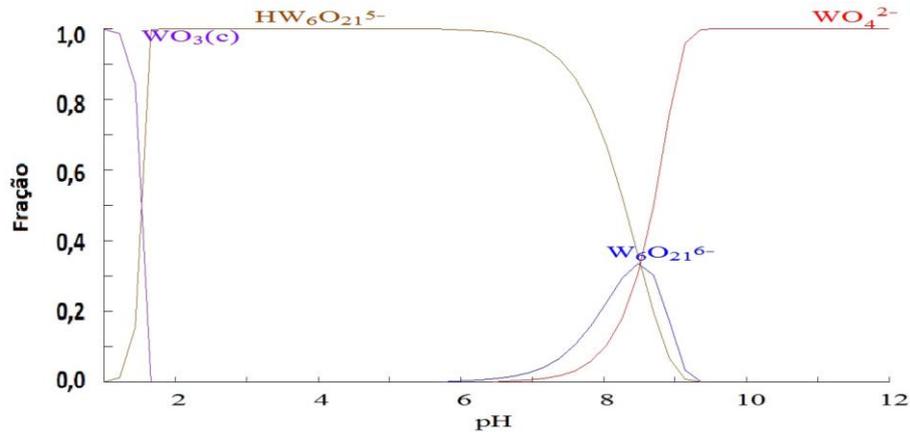


Figura 3 – Especiação química do Cobalto: fração molar do íon em função do pH para condições do nível (+1;+1)



**Figura 4 – Especificação química do Tungstênio: fração molar do íon em função do pH para condições do nível (+1;+1)**

Na Tabela 2, encontram-se os resultados de eficiência obtidos nos experimentos realizados, com ponto central em triplicata.

**Tabela 2 – Resultados de eficiência de eletrodeposição da liga em função da composição do banho**

Nível	$C_{Co}$ (mol/L)	$C_W$ (mol/L)	$\varepsilon$ (%)
(-1;-1)	0,1	0,1	31,45
(+1;-1)	0,3	0,1	59,76
(-1;+1)	0,1	0,3	37,33
(+1;+1)	0,3	0,3	70,06
(0;0)	0,2	0,2	47,26
(0;0)	0,2	0,2	48,24
(0;0)	0,2	0,2	49,79

O trabalho de Porto et al. (7) apresentou, para condições de 0,3 mol/L de cobalto, 0,3 mol/L de tungstênio, densidade de corrente 50 mA/cm<sup>2</sup> (similares ao do nível (+1;+1) desse trabalho), a eficiência de 82 %. Enquanto que o resultado apresentado na tabela acima é de 70,06 %. O que mostra grande proximidade entre os resultados. Contudo, a disparidade encontrada pode ser atribuída à velocidade de rotação do eletrodo de cobre, sendo esta no trabalho de Porto et al. (7) igual a 30 rpm, enquanto que nesse foi empregado 15 rpm. Isso indica que a transferência de quantidade de movimento proporcionada pela diferente velocidade de rotação tem influência sobre a eficiência de deposição.

Os resultados de eletrodeposição, apresentados na Tabela 2, também podem ser analisados graficamente, conforme apresentado na Figura 5. A análise da superfície de resposta permite concluir que a eletrodeposição é favorecida por altas concentrações de metais no banho. E, a eficiência também parece ser mais influenciada pela concentração de cobalto do que pela de tungstênio. Outro ponto observado durante os experimentos foi que a liga de cobalto e tungstênio permaneceu sendo formada por longos períodos de tempo, porém a continuidade prolongada desse processo apresentou elevada massa de liga formada, bem como desprendimento de material do substrato. Assim, convencionou-se, nesse trabalho, o tempo de uma hora para cada eletrodeposição, observando assim, resultados adequados de aderência.

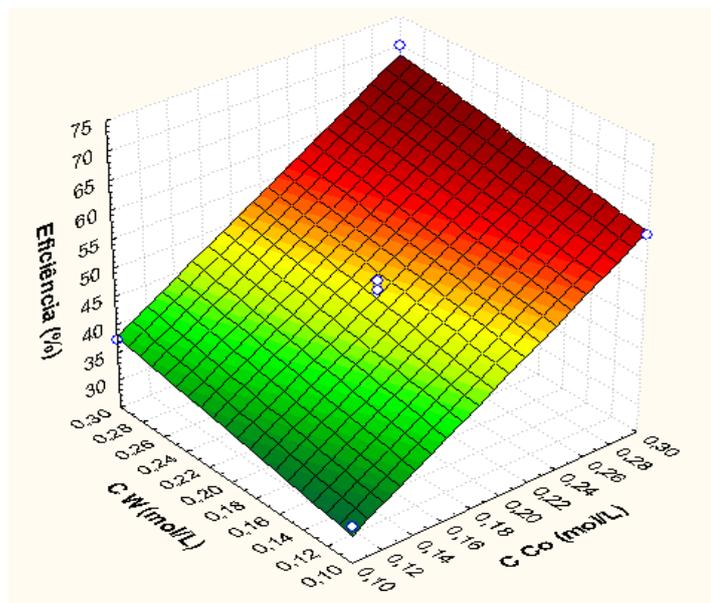


Figura 5 – Superfície de resposta da eficiência de deposição em função das concentrações de cobalto e tungstênio do banho eletrolítico.

## Conclusões

A realização da eletrodeposição por longos períodos de tempo apresentou aumento significativo da massa da liga, contudo, nessas condições, a liga apresentou perda aderência. A eletrodeposição foi favorecida por concentrações elevadas de cobalto e tungstênio. Aparentemente, a concentração de cobalto afetou mais significativamente a eletrodeposição do que a concentração de tungstênio.

## Referências bibliográficas

- (1) GENTIL, V. **Corrosão**. 3. ed. São Paulo: LTC, 2011. p. 1-5.
- (2) HOAR, T. P. **Report of the Committee on Corrosion and Protection**. Dept. of Trade and Industry. London: Her Majesty Stationary Office, 1971.
- (3) DAVIS, G. L., GENTRY, C. H. R. The electrodeposition of tungsten. **Metallurgia**, v. 53, p. 3-17, 1956.
- (4) BRENNER, A. **Electrodeposition of Alloys**. New York: Academic Press, 1963, v. 2.
- (5) SANTANA, R. A. C., ARAÚJO, F. O., MOURA E. S., ALMEIDA NETO, A. F., SILVA, G. P., SILVA, S. P., LIMA NETO, P., PRASAD, S. Estudo dos parâmetros operacionais da eletrodeposição do filme de Co-W-B. In: XIV SIBEE, 2004, Teresópolis-RJ. **Anais do XIV SIBEE**. Teresópolis-RJ, 2004. p. 1-3.
- (6) PUIGDOMENECH, I. **Chemical Equilibrium Diagrams**. Stockholm: Inorganic Chemistry Royal Institute of Technology (KTH), 2004.
- (7) PORTO, M. B., VIEIRA, M. G. A., SILVA, M. G. C., ALMEIDA NETO, A. F. Estudo do comportamento da eficiência de deposição da liga co-w utilizando planejamento experimental. In: XXXVII Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, 2015, São Carlos-SP. **Anais do XXXVII Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados**. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 2015. p. 184-191.