

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).

Caracterização e Resistência à Corrosão de Ligas Fe-W e Fe-Co-W Obtidas por Eletrodeposição

Francisco J. N. Santos^a, Gecílio P. Silva^b, Ricardo S. Cunha^c, Alessandro A. L. Araújo^d,
Euclides F. C. Neto^e

Abstract

This paper describes the physical, chemical characterization, and study of corrosion behavior of Fe-W and Fe-Co-W alloys immersed in NaCl solution (3% m/v). The systems were obtained by electrodeposition on a flat circular area of copper of about 1.0 cm² at 50 °C under mechanical stirring of 100 rpm, current density of 50 mA.cm⁻², and pH 9.4 and 9.6 for Fe-W and Fe-Co-W alloys respectively. The electrolytic baths used in this work were made by using salts which contain the metals constituent of the alloys and sodium citrate as a complexing, boric acid and ammonium sulfate as pH stabilizers, and sodium lauryl sulfate as a surface tension reducer. The characterizations were made by Scanning Electron Microscopy (SEM), X-ray Diffraction (XRD) and Energy Dispersive X-ray (EDX). Corrosion tests were carried out by Potentiodynamic Polarization Linear (PPL) and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). The alloys exhibit surface morphology mostly nodular, micro cracks, overlapping layers, and amorphous character. The corrosion potential (E_{corr}) and polarization resistance (R_p) values of the two alloys in the studied media are relatively very similar.

Keywords: corrosion, Fe-W alloys, Fe-Co-W alloys, electrodeposition.

Resumo

O presente trabalho descreve a caracterização física, química e o estudo de corrosão em meio de NaCl (3% m.v) de ligas Fe-W e Fe-Co-W. Os sistemas foram obtidos por eletrodeposição sobre uma área circular plana de cobre de aproximadamente 1,0 cm² a 50 °C, sob agitação mecânica de 100 rpm, densidade de corrente de 50 mA.cm⁻² e pH 9,4 e 9,6 para as ligas Fe-W e Fe-Co-W respectivamente. Os banhos eletrolíticos utilizados foram formulados a partir de sais contendo os respectivos metais constituintes das ligas e citrato de sódio como complexante, ácido bórico e sulfato de amônio como estabilizadores de pH e lauril sulfato de

^a Bacharel, Estudante – Universidade Federal Rural do Semi-Árido

^b Doutor, Professor – Universidade Federal Rural do Semi-Árido

^c Bacharel, Estudante – Universidade Federal Rural do Semi-Árido

^d Doutor, Professor – Universidade Federal Rural do Semi-Árido

^e Especialista, Técnico de Laboratório – Universidade do Estado do Rio Grande do Norte

sódio como redutor de tensão superficial. As caracterizações foram feitas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difratomia de Raios-X (DRX) e Energia Dispersiva de Raios-X (EDX). Os ensaios de corrosão foram feitos por Polarização Potenciodinâmica Linear (PPL) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). As ligas apresentam características morfológicas superficiais predominantemente nodulares, presença de micro trincas, camadas superpostas e caráter amorfo. Os valores de potencial de corrosão (E_{corr}) e de resistência à polarização (R_p) de ambas as ligas no meio estudado são relativamente muito semelhantes.

Palavras-chave: corrosão, ligas Fe-W, ligas Co-Fe-W, eletrodeposição.

Introdução

De acordo com Gentil¹, a definição de corrosão está relacionada a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica num determinado meio associada ou não a esforços mecânicos.

O tungstênio é considerado uma substância atóxica, possui o mais elevado ponto de fusão entre todos os metais (3.416 °C), o menor coeficiente de dilatação térmica linear ($4,3 \times 10^{-6}$ °C), e é um dos metais mais densos ($19,3 \text{ g.cm}^{-3}$), conservando sua elevada dureza mesmo em altas temperaturas, possuindo alta resistência à corrosão e não sofre ataque químico à temperatura ambiente por nenhum ácido mineral simples²⁻⁵.

Segundo Prasad et al.⁶, os revestimentos protetores, além de representarem uma importante forma de proteção à corrosão metálica, podem melhorar consideravelmente as propriedades físico-químicas das superfícies.

As ligas amorfas têm sido apresentadas ao longo da última década como materiais muito promissores para diversas aplicações. Estudos relativos as propriedades físicas e químicas desses materiais e suas potencialidades como revestimentos protetores em substituição ao cromo duro têm sido amplamente divulgados⁷.

Silva et al.⁸ mostram que a obtenção dessas ligas pode ser feita por diferentes técnicas, tais como: resfriamento rápido de vapor metálico (*sputtering*), resfriamento rápido do material fundido (*quenching*), deposição autocatalítica (*electroless*) e interdifusão metálica por choque mecânico (*mechanical alloying*).

Wei et al.⁹ destacam a síntese por eletrodeposição, uma vez que permite a obtenção de camadas com elevada pureza e homogeneidade, sobre os mais variados tipos de substratos. Além disso, pode-se conseguir o controle de importantes características destes revestimentos, como espessura de camada e microestrutura, além do baixo custo.

Até o presente, a eletrodeposição do tungstênio no estado puro, a partir de soluções aquosas contendo tungstato de sódio (Na_2WO_4) ou qualquer outro composto solúvel em água que contenha esse elemento, não tem sido conseguida, contudo, sua “deposição induzida” Brenner na presença de metais do grupo do ferro (Fe, Co, Ni) tem sido o método mais utilizado para a obtenção de ligas desse elemento na forma de revestimento^{8,10}.

Neste trabalho objetiva-se obter ligas metálicas de Fe-W e Fe-Co-W por eletrodeposição, realizar caracterizações físicas, química e avaliar a resistência de corrosão destas.

Metodologia

Eletrodeposição

As ligas foram sintetizadas por eletrodeposição sobre uma superfície de cobre com área circular exposta de aproximadamente $1,0 \text{ cm}^2$. As composições dos banhos eletrolíticos utilizados são mostradas nas Tabelas 1 e 2.

Tabela 1 – Composição da solução eletrolítica utilizada para obtenção das ligas Fe-W

Reagentes	Concentração [mol.L ⁻¹]	Função
Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O	0,2	Fonte de W
FeSO ₄ .2H ₂ O	0,02	Fonte de Fe
H ₃ BO ₃	0,02	Tamponante
C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇	0,2	Complexante
(NH ₄) ₂ SO ₄	0,007	Regulador de pH
C ₁₂ H ₂₅ NaO ₄ S	0,0004	Tensoativo

Tabela 2 – Composição da solução eletrolítica utilizada para obtenção das ligas Fe-Co-W

Reagentes	Concentração [mol.L ⁻¹]	Função
FeSO ₄ .2H ₂ O	0,02	Fonte de Fe
CoSO ₄ .7H ₂ O	0,02	Fonte de Co
Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O	0,2	Fonte de W
H ₃ BO ₃	0,02	Tamponante
C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇	0,2	Complexante
(NH ₄) ₂ SO ₄	0,007	Regulador de pH
C ₁₂ H ₂₅ NaO ₄ S	0,0004	Tensoativo

Previamente ao processo de eletrodeposição, os eletrodos de cobre foram submetidos a um polimento com papel de carvão de silício em granulação decrescente de 240 a 1200 mesh, seguido de desengraxe químico em uma solução aquosa de NaOH (10% m.v.) e finalizada com ativação ácida em HCl (10% v.v.). As eletrodeposições foram realizadas em modo galvanostático, com agitação de 100 rpm, à temperatura de 50 °C, carga aplicada de 100 C e densidade de corrente de 50 mA.cm⁻².

Caracterizações físicas e química das ligas

As composições químicas das ligas Fe-W e Fe-Co-W foram determinadas por Energia Dispersiva de Raios-X (EDX). Um espectrômetro de fluorescência de raios X, modelo MIRA 3 da Tescan[®], foi utilizado para a realização dessas análises.

As caracterizações morfológicas superficiais e microestruturais das ligas foram feitas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Difração de Raios-X (DRX). Foram utilizados para estes propósitos um microscópio eletrônico da Tescan[®], modelo MIRA 3 e um difrator de raios-X modelo XRD-600 da Shimadzu[®], operando com uma radiação de cobre ($\text{CuK}\alpha$; $\lambda = 1,541838 \text{ \AA}$) respectivamente. As ligas analisadas por MEV e DRX não foram submetidas a tratamentos prévios como polimento ou ataque químico superficial.

Ensaio de Corrosão

Os ensaios de corrosão foram executados em meio de NaCl (3% m.v) em uma célula convencional de três eletrodos, sendo o eletrodo de trabalho o substrato de cobre revestido com as respectivas ligas, o Ag/AgCl como eletrodo de referência e platina como contra eletrodo.

Os métodos usados foram a Polarização Potenciodinâmica Linear (PPL) e a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). Foi utilizado na realização desses ensaios um postensioestado/galvanostato Autolab[®] modelo PG STATE 204, e o software NOVA versão 1.11 para aquisição e tratamento de dados.

Para a obtenção das curvas de PPL foram realizadas varreduras de potencial entre 300 mV abaixo e 300 mV acima em relação ao potencial de circuito aberto (ECA) a uma velocidade de 1 mV.s^{-1} . O método da extrapolação das retas de Tafel foi utilizado para obtenção das taxas de corrosão.

As análises por EIE foram feitas em potencial de circuito aberto, à temperatura ambiente de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, na faixa de frequência de 10000 Hz a 6 mHz.

Resultados e discussão

Análise visual e composição química das ligas

Visualmente os eletrodepósitos apresentaram-se semibrilhantes, recobrimo toda a extensão do substrato. Não foram observados defeitos, como falhas, rugosidades ou formação de material pulverulento.

A Tabela 3 mostra as composições químicas das ligas. Esses resultados estão em concordância com os obtidos por N. Tsyntaru et al.¹¹, cujos quais demonstraram que ligas de tungstênio obtidas entre 50 e 100 mV, apresentaram teores de W entre 20 a 30% em sua composição.

Tabela 3 – Composição química das ligas obtidas com densidade de corrente de 50 mA.cm^{-2} , a temperatura de $50 \text{ }^\circ\text{C}$

Liga	Fe / at. %	Co / at. %	W / at. %
Fe-W	75,00	-	25,00
Fe-Co-W	60,20	16,25	23,55

Morfologia

As micrografias apresentadas na Figura 1 mostram a morfologia superficial da liga $\text{Fe}_{75,00}\text{W}_{25,00}$ com ampliações de 1000 vezes (a) e 5000 vezes (b). Verifica-se que esta exibiu características nodulares com ocorrência de micro trincas.

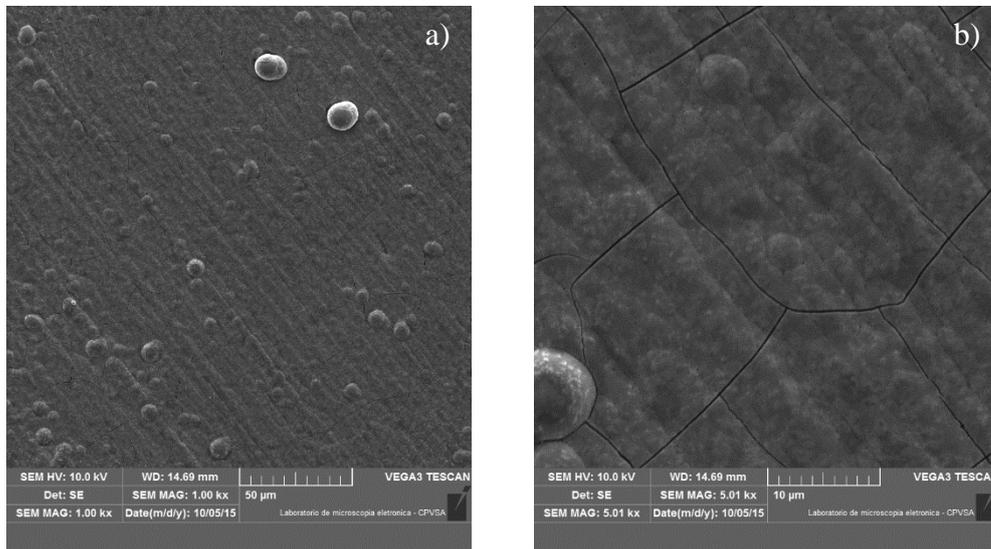


Figura 1 – (a) Micrografia superficial da liga $\text{Fe}_{75,00}\text{W}_{25,00}$ com ampliação de 1000 vezes. (b) Micrografia superficial da liga $\text{Fe}_{75,00}\text{W}_{25,00}$ com ampliação de 5000 vezes

A Figura 2 mostra as micrografias referentes a liga $\text{Fe}_{60,00}\text{Co}_{16,00}\text{W}_{24,00}$. Verifica-se que a morfologia superficial desse sistema de liga apresentou características predominantemente nodulares com ocorrência de microporos e eclosões. Os aspectos nodulares são recorrentes em ligas amorfas de tungstênio obtidas com elevadas densidades de corrente, Silva et al.⁸

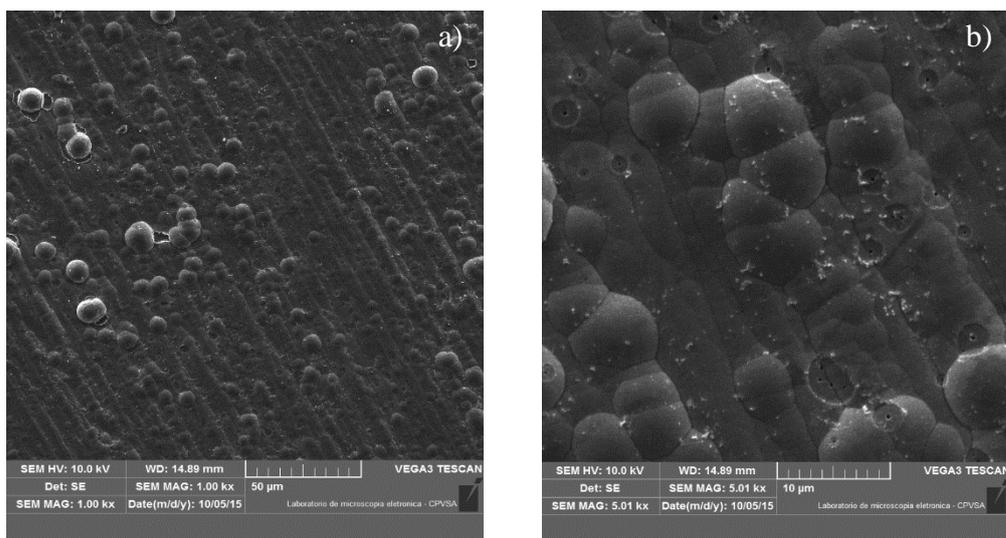


Figura 2 – (a) Micrografia superficial da liga $\text{Fe}_{60,00}\text{Co}_{16,00}\text{W}_{24,00}$ com ampliação de 1000 vezes. (b) Micrografia superficial da liga $\text{Fe}_{60,00}\text{Co}_{16,00}\text{W}_{24,00}$ com ampliação de 5000 vezes

Wang et al.¹² associam a presença de micro trincas a tensões internas decorrentes de imperfeições estruturais que ocorrem geralmente devido a características intrínsecas dos próprios constituintes, como por exemplo, diferenças de raios iônicos, sendo potencializados pela intensa evolução de hidrogênio durante o processo de eletrodeposição em densidades de corrente elevadas. De modo semelhante, a presença de porosidade e eclosões possivelmente estão associadas a esses mesmos fatores.

Características estruturais

A Figura 3 mostra um difratograma de raios-X típico das ligas $\text{Fe}_{75,00}\text{W}_{25,00}$ e $\text{Fe}_{60,00}\text{Co}_{16,00}\text{W}_{24,00}$. Não foram obtidos picos característicos de estruturas cristalinas, porém apenas um único pico referente ao substrato de cobre foi identificado em aproximadamente 42° . Esse resultado demonstra amorficidade dos sistemas de ligas estudado.

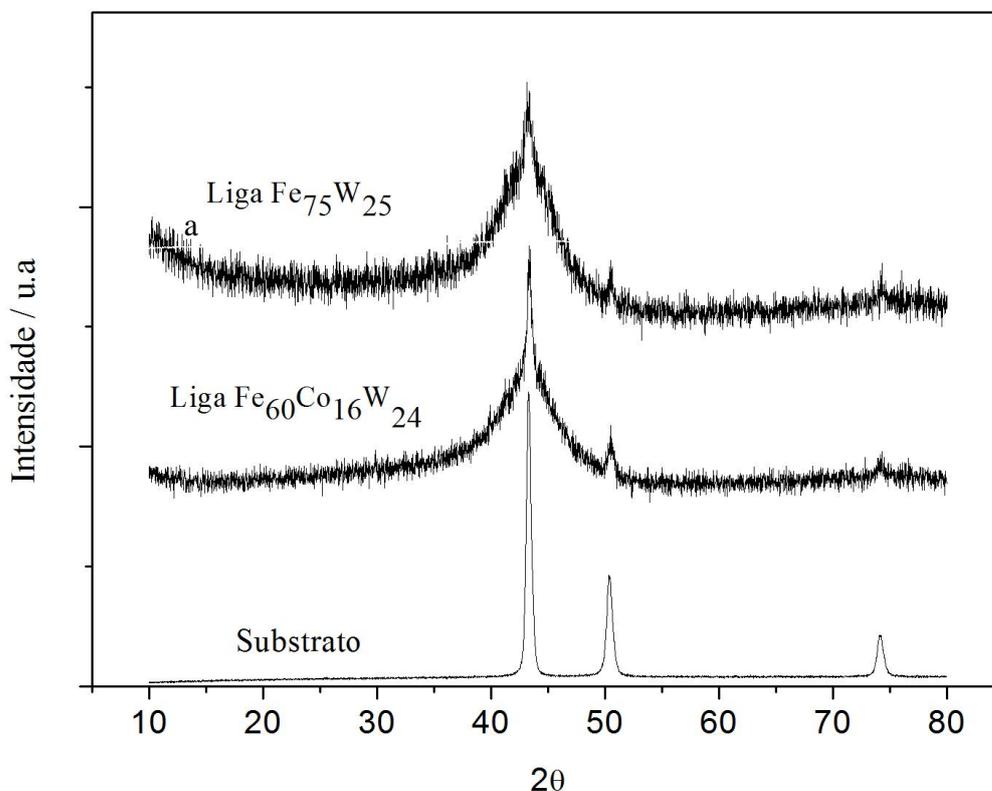


Figura 2 - Difratograma de raios-X das ligas amorfas de $\text{Fe}_{75}\text{W}_{25}$ e $\text{Fe}_{60,00}\text{Co}_{16,00}\text{W}_{24,00}$

De acordo com Wang et al.¹² é bem estabelecido que o tungstênio puro não pode ser depositado em processos eletrolíticos convencionais, devido a sua posição na série eletroquímica de potenciais. No entanto, pode ser codepositado com metais do grupo do ferro na forma de ligas. Geralmente, as diferenças intrínsecas dos constituintes dessas ligas induzem o surgimento de defeitos estruturais, que podem promover amorficidade em sua estrutura.

Polarização Potenciodinâmica Linear

A análise comparativa entre as curvas de PPL, apresentadas na Figura 4 referentes às ligas $\text{Fe}_{75,00}\text{W}_{25,00}$ e $\text{Fe}_{60,00}\text{Co}_{16,00}\text{W}_{24,00}$ demonstra que estas exibiram perfis muito semelhantes, tanto em relação aos ramos catódicos como em relação aos anódicos. Verifica-se também nas curvas de PPL que ambas apresentaram valores de potenciais de corrosão idênticos, e tendência à formação de filmes de passivação entre -0,818 e -0,8140. Assim, foram determinados os potenciais de corrosão (E_{corr}), as resistências de polarização (R_p), as correntes de corrosão (I_{corr}) e as taxas de corrosão das ligas selecionadas, cujos dados estão dispostos na Tabela 4. Também estão dispostos na referida Tabela os parâmetros referentes ao revestimento de cromo duro convencional conforme obtidos por Silva et al.¹³, uma vez que, este tem sido amplamente utilizado como material de referência.

Analisando os dados da Tabela 4 observa-se que a liga $\text{Fe}_{60,00}\text{Co}_{16,00}\text{W}_{24,00}$ exibiu um potencial de corrosão ligeiramente superior ao da liga $\text{Fe}_{75,00}\text{W}_{25,00}$. As resistências de polarização de ambas as ligas apresentaram valores com a mesma ordem de grandeza, entretanto, a liga $\text{Fe}_{75,00}\text{W}_{25,00}$ apresenta taxa de corrosão e corrente de corrosão muito superiores à liga $\text{Fe}_{60,00}\text{Co}_{16,00}\text{W}_{24,00}$.

Comparativamente às ligas, os dados referentes ao revestimento de cromo duro sugerem que este exibe características significativamente superiores de resistência à corrosão no meio estudado.

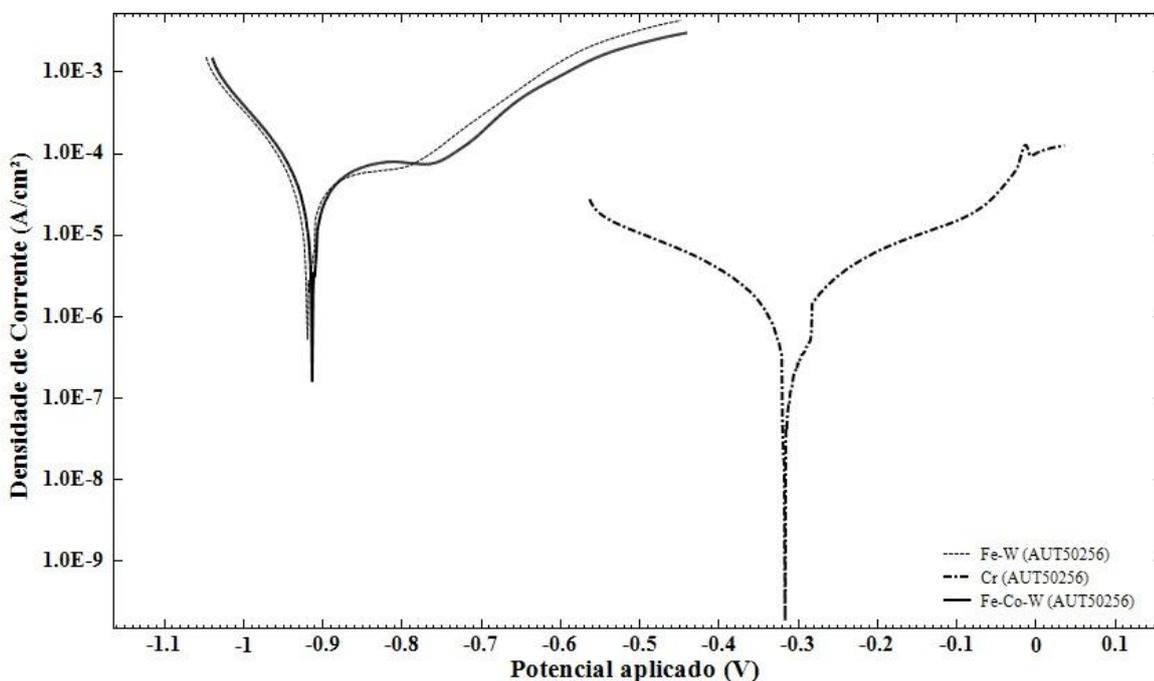


Figura 4 – Curvas de Polarização Potenciodinâmica Linear obtidas a partir das ligas $\text{Fe}_{75,00}\text{W}_{25,00}$ e $\text{Fe}_{60,00}\text{Co}_{16,00}\text{W}_{24,00}$ em meio de NaCl (3,0 % m.v)

Esses dados estão dispostos na Tabela 4, juntamente com dados do revestimento de cromo duro para efeito de comparação.

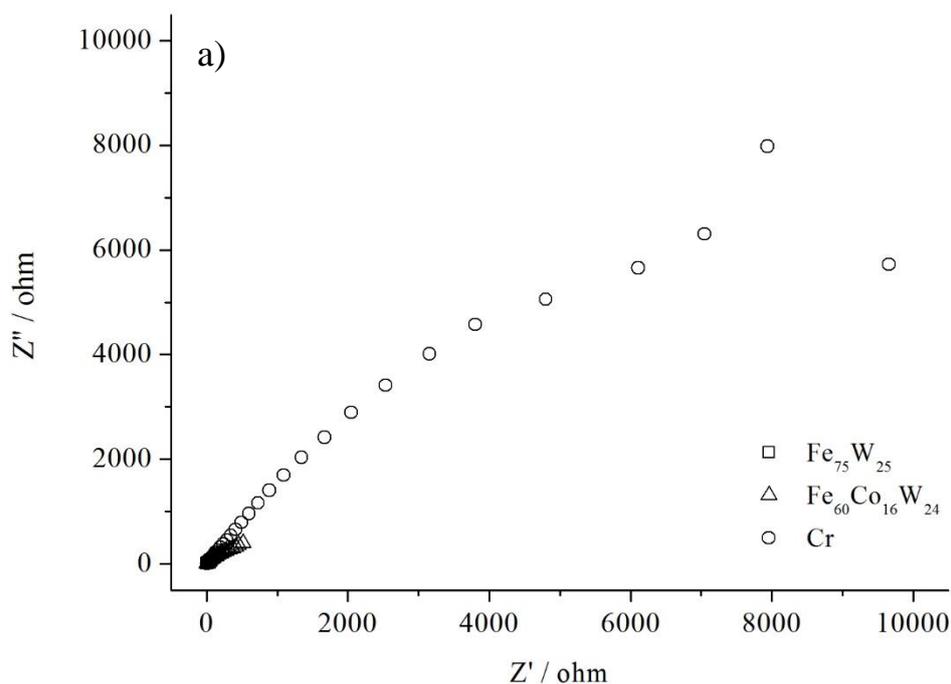
Tabela 4 – Valores de potencial de corrosão e resistência a polarização das ligas Fe_{75,00}W_{25,00} e Fe_{60,00}Co_{16,00}W_{24,00}

Materiais	E _{corr} (V)	Taxa de corrosão (mm/ano)	Resistência de polarização (Ω)	I _{corr} (A)
Fe _{75,00} W _{25,00}	-0,920	0,036	830,9	3,10x10 ⁻⁶
Fe _{60,00} Co _{16,00} W _{24,00}	-0,914	0,018	751,7	6,60x10 ⁻⁸
Cr	-0,317	0,001	33.232	8,69x10 ⁻⁸

Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Os experimentos de espectroscopia de impedância eletroquímica foram feitos no intuito de confirmar os resultados obtidos nas curvas de polarização. A Figura 5 mostra os diagramas obtidos.

Observa-se na Figura 5a, que em todos os diagramas apresentados a formação de um único arco capacitivo, indicando em cada caso um único processo de transferência de carga, não ocorrendo a formação de filmes de passivação como previsto nas curvas de PPL das ligas estudadas. Entretanto, verifica-se que os valores de resistência total das ligas são idênticos, e nesse sentido esse resultado está em conformidade com os obtidos anteriormente. Na Figura 5b, pode-se observar em detalhe a ampliação da região característica das ligas Fe_{75,00}W_{25,00} e Fe_{60,00}Co_{16,00}W_{24,00}, evidenciando a formação de um único arco capacitivo.



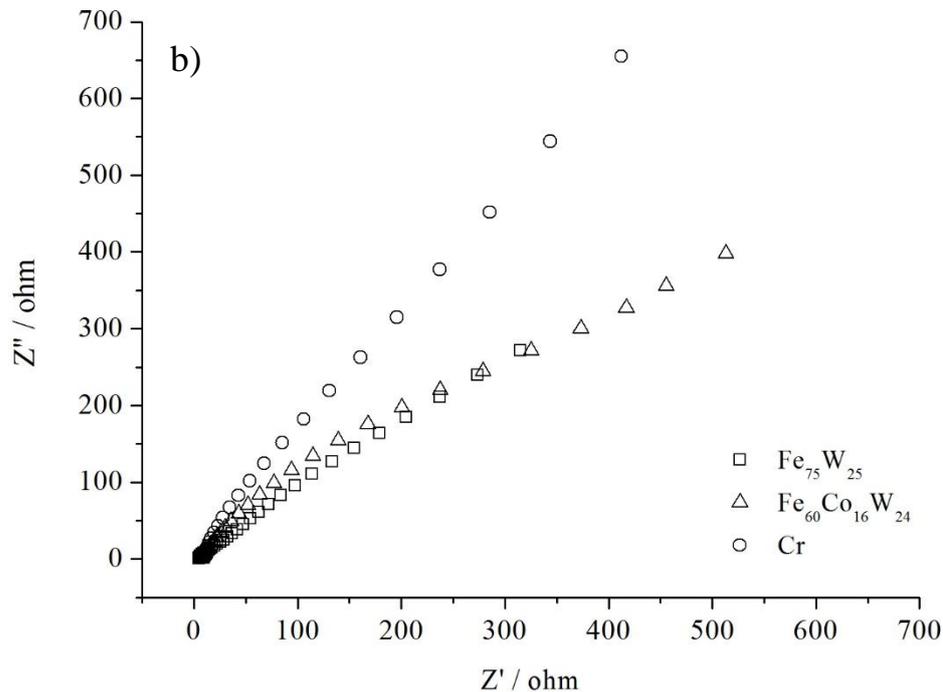


Figura 5 – (a) Diagramas de impedância eletroquímica das ligas $Fe_{75,00}W_{25,00}$, $Fe_{60,00}Co_{16,00}W_{24,00}$ e do cromo obtidas entre 300 mV abaixo e 300 mV acima em relação ao potencial de circuito aberto em meio de NaCl (3% m.v). (b) Diagramas de impedância eletroquímica das ligas selecionadas e do cromo obtidas nas condições supracitadas, mostrando em detalhe a ampliação da região correspondente as ligas de $Fe_{75,00}W_{25,00}$, $Fe_{60,00}Co_{16,00}W_{24,00}$

Conclusões

O método de eletrodeposição mostrou ser eficiente para a obtenção das ligas $Fe_{75,00}W_{25,00}$ e $Fe_{60,00}Co_{16,00}W_{24,00}$, estáveis, aderentes, e com bom aspecto visual.

As análises morfológicas mostraram a presença de defeitos estruturais, em ambos os sistemas de ligas. Esses defeitos foram associados a diferenças de características intrínsecas dos constituintes dos sistemas de ligas, bem como aos parâmetros operacionais de obtenção delas. As ligas possuem caráter tipicamente amorfo.

As análises de PLP e EIE indicaram que as ligas apresentaram características de resistência à corrosão muito semelhantes, contudo, o sistema $Fe_{60,00}Co_{16,00}W_{24,00}$ apresenta um caráter ligeiramente mais nobre do que a $Fe_{75,00}W_{25,00}$.

A resistência à corrosão do cromo é significativamente superior à das ligas no meio estudado.

Referências bibliográficas

- (1) GENTIL, V. **Corrosão**. 6. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012, v.1. 360p.
- (2) FENGJIAO, H. E.; WANG, M.; LU, X. Properties of electrodeposited amorphous Fe-Ni-W alloy deposits. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, China, v. 16, p. 1289-1294, Jul. 2006.
- (3) SRIRAMAN, K. R.; GANESH, S. R. S.; SESHADRI, S. K. Corrosion behaviour of electrodeposited nanocrystalline Ni-W and Ni-Fe-W alloys. **Materials Science and Engineering:A**, v. 460-461, p. 39-45, Feb, 2007.
- (4) PAULINO, J. F.; AFONSO, J. C. Tungstênio. **Química Nova na Escola**, São Paulo, v. 35, n. 2, p. 141-142, May, 2007
- (5) SAKITA, A. M. P.; PASSAMANI, E. C.; KUMAR, H.; CORNEJO, D. R.; FUGIVARA, C. S.; NOCE, R. D.; BENEDETTI, A. V. Influence of current density on crystalline structure and magnetic properties of electrodeposited Co-rich CoNiW alloys. **Materials Chemistry and Physics**, v. 141, p. 576-581, Jul, 2013.
- (6) PRASAD, S.; SANTANA, R. A. C.; CAMPOS, A. R. N. Otimização do banho eletrolítico da liga Fe-W-B resistente à corrosão. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 2, p. 360-365, Nov, 2007.
- (7) LIMA-NETO, P.; SILVA, G. P.; CORREIA, A. N. A comparative study of the physicochemical and electrochemical properties of Cr and Ni-W-P amorphous electrocoatings. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 4928-4933, Jun, 2006.
- (8) SILVA, G. P.; SANTOS, A. G.; CUNHA, R. S.; SILVA, P. S. G.; OLIVEIRA, J. A. M. Avaliação de propriedades físicas e químicas de eletrodepósitos de Ni-W-P obtidos em célula de Hull. **Química Nova**, São Paulo, v. 38, n. 10, p. 1253-1259, Aug, 2015.
- (9) WEI, G.; GE, H.; ZHU, X.; WU, Q.; YU, J.; WANG, B. Effect of organic additives on characterization of electrodeposited Co-W thin films. **Applied Surface Science**, v. 253, p. 7461-7466, Jul, 2007.
- (10) BRENNER, A.; **Electrodeposition of Alloys**, New York: Academic Press, 1963, v.1.
- (11) TSYNTSARU, N.; BOBANOVA, J.; YE, X.; CESIULIS, H.; DIKUSAR, A.; PROSYCEVAS I.; CELIS J.-P. Iron-tungsten alloys electrodeposited under direct current from citrate-ammonia plating baths. **Surface & Coatings Technology**, v. 203, p. 3136-3141, Jul, 2009.
- (12) WANG, S.; LING, Y.; ZHAO, P.; ZANG, N.; WANG, J.; GUO, S.; ZHANG, J.; XU, G. Bonding tungsten, W-Cu-alloy and copper with amorphous Fe-W alloy transition. **Fusion Engineering and Design**, v. 88, p. 248-252, May, 2013.
- (13) SILVA, G. P. **Estudos de propriedades físicas e químicas de eletrodepósitos amorfos de Ni-Cr-P e Ni-W-P**. 2005. Tese (Doutorado em Química Inorgânica).

Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Universidade Federal do Ceará,
Fortaleza, 2005.