

ESTUDO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DOS FILMES ELETRODEPOSITADOS DE Fe-W-B

Renato Alexandre Costa de Santana¹, Ana Regina Nacimiento Campos², Franklin Oliveira de Araújo², Liana Maria Ferreira da Silva², Shiva Prasad³

¹Doutorando, Universidade Federal de Campina Grande/Departamento de Engenharia Química, CCT, CEP 58109-970, Campina Grande – PB, e -mail: renato_acs@yahoo.com

²Colaboradores do projeto, Universidade Federal de Campina Grande/Departamento de Engenharia Química, CCT, CP 10108, CEP 58109-970, Campina Grande – PB.

³Professor orientador, Universidade Federal de Campina Grande/Departamento de Engenharia Química, CCT, CP 10108, CEP 58109-970, Campina Grande – PB, e -mail: prasad@deq.ufcg.edu.br

Resumo- Na buscas de novos materiais resistentes a corrosão foi estudo a eletrodeposição da liga de Fe-W-B. A otimização do processo de eletrodeposição da liga de Fe-W-B foi avaliada através de um planejamento fatorial, no qual foi estudada a influência da densidade de corrente, temperatura, agitação mecânica e pH, em função do potencial de corrosão do sistema. O banho eletroquímico usado para o estudo continha tungstato de sódio, sulfato de ferro, fosfato de boro, citrato de sódio e 1-Na-docecilsulfato. Os resultados mostraram que o processo de eletrodeposição da liga pode ser desenvolvido sob as seguintes condições ótimas operação: densidade de corrente 20 mA/cm², temperatura de 55 °C, pH 7 e agitação mecânica de 30 rpm. O potencial de corrosão ótimo encontrado foi de -0,66V. Os depósitos de Fe-W-B obtidos com as condições ótimas de operação apresentaram micro furos diminuindo assim sua resistência a corrosão quando comparados com outras ligas de tungstênio.

Palavras-chave: Eletrodeposição, liga de Fe-W-B, corrosão.

Área do Conhecimento: III Engenharias

Introdução

Os revestimentos protetores, além de constituírem uma importante forma de prevenção à corrosão metálica, principalmente a atmosférica, podem melhorar consideravelmente as propriedades físico-químicas das superfícies, os revestimentos mais comuns são os de cobre, níquel e cromo [1]. A eletrodeposição representa uma boa maneira de revestir as superfícies metálicas [2,3], uma das aplicações industriais mais importantes da eletrodeposição é o revestimento com a finalidade de inibir a corrosão metálica, que ocorre na superfície do metal e nas suas estruturas sob a influência do meio ambiente[4,5]. O termo “codeposição induzida” foi apresentado por Brenner para descrever uma situação em que um metal não pode ser eletrodepositado a partir de solução aquosa na sua forma pura e sim codepositado na presença de outro metal, formando dessa forma uma liga [6]. O melhor exemplo conhecido deste tipo de processo é a formação de ligas de Ni/P durante a eletrodeposição do Ni, embora possa ser discutido por que o fósforo não é um metal [7]. Outro exemplo de codeposição induzida são as ligas de W com os elementos Ni, Co, e Fe[8,9]. Muitos autores investigaram o processo de eletrodeposição do tungstênio com os metais do grupo do ferro em soluções aquosas [10,11]. O

metal tungstênio e suas ligas são utilizados em situações que necessitam de altas temperaturas. Tungstênio forma ligas duras com o cobalto, retendo algumas de suas propriedades incomuns [1]. O tungstênio apresenta as seguintes propriedades: alta resistência à corrosão, dureza, mesmo em temperaturas elevadas, baixo coeficiente de dilatação, alta condutividade térmica, além de não ser atacado por nenhum ácido mineral à temperatura ambiente, etc[12].

Para dar continuidade aos trabalhos que estão sendo desenvolvidos no Laboratório de Eletroquímica e Eletroanalítica da Universidade Federal de Campina Grande, este trabalho vai dar ênfase ao processo de codeposição da liga de Fe-W-B em função da sua eficiência de deposição e a sua resistência a corrosão, será utilizado o planejamento experimental, para auxiliar nas atividades anteriormente mencionadas[13-16].

Materiais e Métodos

Na preparação do banho eletroquímico, utilizado nestes experimentos, foram empregados reagentes com elevado grau de pureza analítica, que foram preparados com água bidestilada em seguida deionizada. O banho eletroquímico utilizado na eletrodeposição da liga de Fe-W-B foi constituído dos seguintes reagentes: sulfato de ferro 0,05 M, tungstato de sódio 0,10 M, fosfato de

boro 0,15 M, citrato de amônio 0,55 M e 1-dodecilsulfato de sódio 0,035 g/L. O pH do banho foi ajustado adicionando-se hidróxido de amônio ou ácido sulfúrico quando necessário [17]

Para a otimização do processo de eletrodeposição da liga de Fe-W-B, foi realizado um planejamento fatorial completo 2^4 , com 3 experimentos no ponto central, avaliando-se quantitativamente a influência das variáveis de entrada (densidade de corrente, temperatura do banho, pH e agitação mecânica) sobre o potencial de corrosão do sistema, bem como suas possíveis interações com a realização mínima de experimentos totalizando 19 experimentos[18]. Os experimentos foram realizados em ordem aleatória, para evitar o erro sistemático, variando-se simultaneamente as variáveis de entrada. 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 cm². 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 Sycopel Scientific MINISTAT 251, 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.

Para análise de corrosão foi utilizado um postentostato/galvanostato Autolab PG STATE 30, para as medidas de polarização potenciodinâmica com velocidade de varredura de 1mV/s. Foi usado como eletrodo de referência um eletrodo de calomelano saturado (Hg/Hg₂Cl₂) e o contra eletrodo foi uma folha de platina.

Resultados

Com o objetivo de otimizar os parâmetros operacionais (densidade de corrente, temperatura do banho, pH e agitação mecânica), realizou-se um planejamento fatorial com 3 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 para o potencial de corrosão (E_{corr}), onde j é a densidade de corrente, t temperatura, pH o pH e w a agitação mecânica, este modelo é rerepresentado pela Equação 1 cujos valores em negrito são as variáveis que apresentaram influência estatística significativa no

processo de eletrodeposição. Os coeficientes foram analisados utilizando para isso uma ferramenta estatística.

$$E_{corr}(V) = - \mathbf{0,799} + 0,008j + \mathbf{0,0219t} - \mathbf{0,026pH} + 0,002w \quad (1)$$

Tabela 1 – Níveis reais e codificados das variáveis do planejamento fatorial 2^4 .

Variáveis	-1	0	1
Densidade (mA/cm ²)	20	30	40
Temperatura (°C)	40	50	60
pH	7	8	9
Agitação (rpm)	20	30	40

Tabela 2 - Matriz do planejamento fatorial 2^4 .

Exp.	Dens. (mA/cm ²)	Temp. (°C)	pH	Agitação (rpm)	E _{corr} (V)
1	-1	-1	-1	-1	-0,78
2	-1	-1	-1	1	-0,86
3	-1	-1	1	-1	-0,81
4	-1	-1	1	1	-0,85
5	-1	1	-1	-1	-0,74
6	-1	1	-1	1	-0,78
7	-1	1	1	-1	-0,85
8	-1	1	1	1	-0,78
9	1	-1	-1	-1	-0,79
10	1	-1	-1	1	-0,80
11	1	-1	1	-1	-0,83
12	1	-1	1	1	-0,84
13	1	1	-1	-1	-0,79
14	1	1	-1	1	-0,64
15	1	1	1	-1	-0,81
16	1	1	1	1	-0,82
17	0	0	0	0	-0,81
18	0	0	0	0	-0,83
19	0	0	0	0	-0,80

O modelo matemático apresentou o seguinte coeficiente de regressão (R^2) igual a 0,916 para o potencial de corrosão.

As análises estatísticas realizadas mostraram que estes modelos são significantes a um nível de confiança de 95%, o ajuste do modelo também foi expresso pelo coeficiente de regressão. A discrepância e análises de regressão demonstraram significação estatística do modelo, justificando o uso do modelo linear para a análise estatística.

A Figure 1 apresenta o gráfico de Pareto com um nível de confiança de 95% para o calculo dos efeitos lineares principais e os efeitos de primeira ordem para valores absolutos, A magnitude de cada efeito é representada através das barras azuis, e uma linha colorida que corresponde ao valor de $p = 0,05$ indica como dever ser grande o efeito para ter significância estatística.

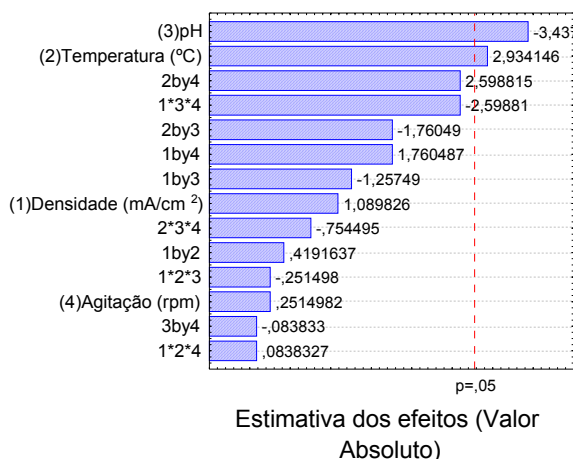


Figura 1 – Gráfico de Pareto dos efeitos do planejamento fatorial.

Com essa confiança estatística podemos afirmar que a variável que obteve maior influência no processo de eletrodeposição foi o pH, seguido da temperatura. A Figura 2 apresenta a superfície de resposta do pH versus temperatura tendo como resposta o potencial de corrosão. Os valores ótimos para as condições de operação em função do potencial de corrosão foram densidade de corrente 20 mA/cm², temperatura de 55 °C, pH 7 e agitação mecânica de 30 rpm.

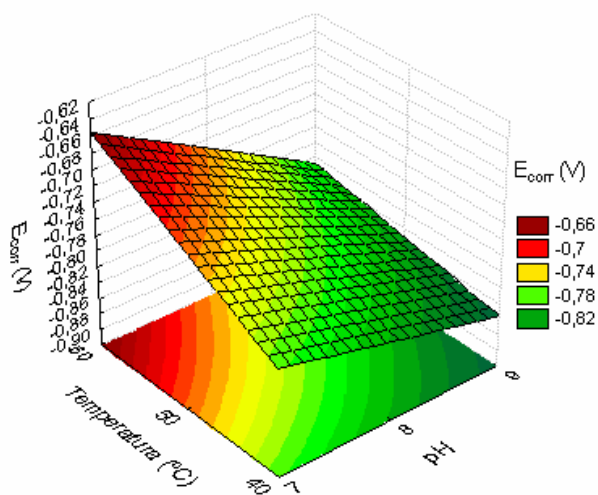


Figura 2 – Superfície de resposta do potencia de corrosão do sistema em função do pH e da temperatura.

Depósitos obtidos com as condições operacionais otimizados, apresentaram boa aderência e brilho. Nestas condições foi estudado a morfologia da superfície da liga de Fe-W-B com uma ampliação de 3000 vezes, Este depósito apresentou micro furos que é apresentado na Figura 3, As medidas de EDX mostrou que o depósito otimizado apresentou um composição média de 83% de ferro, 16% de tungstênio e traços de boro.

As medidas de corrosão foram realizadas em todos os experimentos, foi observado que o depósito com densidade de corrente 20 mA/cm², temperatura de 55 °C, pH 7 e agitação mecânica de 30 rpm, apresentou melhor resistência a corrosão com um potencial de corrosão de -0,66 V.

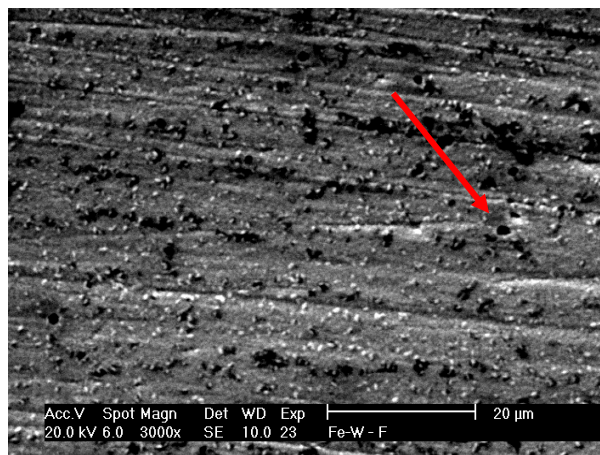


Figura 3 – MEV da superfície da liga de Fe-W-B com ampliação de 3000X

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 Fe-W-B.

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.

O gráfico de Pareto apresenta a magnitude dos efeitos com uma confiança de 95% que destaca a grande contribuição do pH no processo de eletrodeposição quando comparado com as demais variáveis. O pH 7 apresentou o melhor comportamento no processo obtendo uma potencial de corrosão -0.66V. A temperatura apresentou influência estatística significativa com um valor ótimo de 55 °C, depósitos acima desse valor apresentou coloração escura este comportamento pode estar associado a redução parcial do oxido de tungstênio. A densidade de corrente não apresentou influência significativa estatisticamente comportamento praticamente constante (Equação 1), apresentado uma leve tendência para valores mais baixos de densidade de corrente, tal comportamento também foi encontrado por Prasad et al [17]. obtendo melhores depósitos com densidades de correntes baixas [10].

A morfologia do depósito apresentou microfuros afetando sua resistência a corrosão. As medidas de corrosão realizadas nos filmes de Fe-W-B apresentou uma resistência a corrosão menor quando comparada com outras ligas de tungstênio [11] este comportamento pode estar associado à facilidade do ferro se oxidar, foi observado a presença da corrosão vermelha na superfície do depósito devido a alta concentração do ferro no depósito no final de cada ensaio de corrosão.

Conclusão

Os resultados mostraram que o processo de eletrodeposição da liga pode ser desenvolvido sob as seguintes condições ótimas operação: densidade de corrente 20 mA/cm², temperatura de 55 °C, pH 7 e agitação mecânica de 30 rpm.

O potencial de corrosão ótimo encontrado foi de -0,66V. As análises estatísticas mostraram que a variável que mais influenciou no processo de eletrodeposição foi o pH, seguido da temperatura do banho as demais variáveis não apresentaram influência estatística juntamente com suas interações.

A liga de Fe-W-B apresentou pouca resistência contra corrosão devido a presença de microfuros nos depósitos.

Referências

- [1]. HAMID, Z.A., Electrodeposition of cobalt-tungsten alloys from acidic bath containing cationic surfactants. *Materials Letters*, 2003, 57, p.2558-2564.
- [2]. GRAEF, G.; ANDERSON, K.; GROZA, J.; PALAZOGLU, A.. Phase evolution in electrodeposited Ni-W-B alloy. *Materials Science & Engineering B*, 1996, B41, p. 253-257.
- [3]. Yiyong Wu*, Do-yon Chang, Dong-soo Kim, Sik-chol Kwon, Effects of 2-butyne-1,4-diol on structures and morphologies of electroplating Ni-W alloy. *Surface and Coatings Technology* 162 (2003) 269–275.
- [4]. Mikołaj Dontena, Henrikas Cesiulis, Zbigniew Stojek, Electrodeposition of amorphous/nanocrystalline and polycrystalline Ni-Mo alloys from pyrophosphate baths *Electrochimica Acta* 50 (2005) 1405–1412.
- [5]. N. Eliaza, T.M. Sridhara, E. Gileadi, Synthesis and characterization of nickel tungsten alloys by electrodeposition, *Electrochimica Acta* 50 (2005) 2893–2904.
- [6]. A. Brenner, *Electrodeposition of Alloys*, Vol. 2, Academic Press, New York
- [7]. O. Younes and E. Gileadi*, Electroplating of High Tungsten Content Ni/W Alloys *Electrochemical and Solid-State Letters*, 3 (12) 543-545 (2000)
- [8]. DELPHINE, S.M.; JAYACHANDRAN, M.; SANJEEVIRAJA, C.. Pulsed electrodeposition and characterisation of tungsten diselenide thin films. *Materials Chemistry and Physics*, 2003, 81, p. 78–83.
- [9]. SANTANA, R.A.C.; PRASAD, S.; SANTANA, F.S.M.. Revestimento eletrolítico com uma liga amorfa de Ni-W-B, resistente à corrosão e ao desgaste. *Eclética Química*, 2003, 28, p.69-72
- [10]. VAALER, L.E.; HOLT, M.L.. Codeposition of tungsten and nickel from an aqueous ammoniacal citrate bath. *Trans. Electrochem. Soc.* 1946, 90, p.43-53.
- [11]. YOUNES-METZLER, O.; ZHU, L.; GILEADI, E.. The anomalous codeposition of tungsten in the presence of nickel. *Electrochimica Acta*, 2003, 48, p. 2551-2562.
- [12]. PRASAD S. Eletrodeposição de camadas de liga níquel-tungstênio e determinação de níquel por voltametria de onda quadrada, *Tratamento de Superfície*, v.58, p.23-28, 1993.
- [13]. PRASAD S.; MARINHO F. A.; SILVA L. B. A comparative study on electrodeposition of Fe-W-B and Fe-Mo-B alloys. *J. Indian Chem. Soc.*, v.77, p. 311-313, 2000.
- [14]. PRASAD, S.; SANTANA F. S. M.; MARINHO F. A. Control and Optimization of Baths for Electrodeposition of Co-Mo-B Amorphous Alloys. *Braz. J. Chem. Eng.*, 17 p.423-432, 2000.
- [15]. 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. *J. Braz. Chem. Soc.*, 2002, 13, no.4, p.522-528
- [16]. PRASAD, S.; GUIMARÃES, T.L.M.. Electrometric Investigations on the System Acid-Molybdate and the Formation of Heavy Metal Molybdates. *J. Braz. Chm. Soc.*, 1998, 9(3), p. 253-259.
- [17]. PRASAD, S.; SILVA, L. B. Otimização de Banhos Eletrolíticos para Obtenção de Ligas Fe-W-B, *Tecnologia & Ciência*, 1998, 6(1), p. 9-12.
- [18]. BARROS NETO, B.; SCARMINIO, J.S.; BRUNS, R.E.. Planejamento e otimização de experimentos. São Paulo: Editora Unicamp, 1995.