

ESTUDO DA OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DO BANHO PARA ELETRODEPOSIÇÃO DA LIGA DE Ni-Cu-W

Renato Alexandre Costa de Santana, Aldrighi Luiz Marques de Oliveira, Emanuelle Araújo de Medeiros, Fernando Lucas de Melo, Ana Regina Nascimento Campos, Shiva Prasad

Unidade Acadêmica de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, Avenida Aprígio Veloso, 882, 58109-970 Campina Grande – PB, e-mail: prasad@deq.ufcg.edu.br

Resumo – O interesse pela eletrodeposição das ligas de W aumentou consideravelmente nos últimos anos, principalmente devido às excelentes propriedades desse metal. As ligas que contêm tungstênio exibem alta resistência à corrosão e boas propriedades mecânicas e magnéticas. Estas ligas também apresentam propriedades catalíticas para evolução de hidrogênio que as capacitam para muitas aplicações na engenharia. Neste trabalho estudou-se a eletrodeposição de uma camada amorfa de Ni-Cu-W sobre um catodo. O banho eletrolítico utilizado continha os metais a serem depositados: sulfato de níquel, sulfato de cobre, tungstato de sódio, fosfato de boro, citrato de sódio e sulfato de amônio para pH 8,0. Utilizando um planejamento fatorial completo 3^2 , foram realizados estudos sobre a influência das concentrações do sulfato de níquel e do tungstato de sódio que conduziram às condições ótimas para obtenção desta liga. Para o estudo realizado, dentro da faixa de variáveis propostas, os valores ótimos encontrados foram concentração do tungstato de sódio de 0,180M e concentração do sulfato de níquel 0,152M, alcançando uma eficiência de deposição de aproximadamente 93%, uma resistência à polarização (R_p) de $2,572 \times 10^4 \Omega$ e um potencial de corrosão (E_{corr}) de -186mV.

Palavras-chave: Eletrodeposição, corrosão, ligas de Ni-Cu-W.

Área do conhecimento: Engenharias

Introdução

As ligas metálicas de tungstênio são bastantes conhecidas devido às suas boas propriedades: alta resistência à corrosão e ao desgaste, dureza e boas propriedades catalíticas para evolução do hidrogênio, que as fazem satisfatórias para muitas aplicações na engenharia. De acordo com a literatura, o desenvolvimento de poli-ligas de tungstênio é considerado o método mais efetivo para melhorar as propriedades químicas e físicas de depósitos binários. No entanto, há certa dificuldade na produção dessas ligas pelos métodos térmicos tradicionais^{1,5}.

A eletrodeposição torna-se, portanto, um método alternativo para a produção de tais ligas. A deposição de ligas ternárias de tungstênio contendo cobre tem sido estudada como uma nova alternativa para a produção de camadas protetoras. Porém o mecanismo de deposição destas ligas ainda não foi totalmente elucidado e a literatura não dispõe de dados para este sistema de liga ternária². Para o estudo dos depósitos binários, de acordo com a classificação de Brenner, o sistema de Ni-Cu é considerado como uma codeposição do tipo normal. Para o sistema de Ni-W a codeposição é classificada como induzida uma vez que a eletrodeposição do tungstênio no seu estado puro não tem apresentado bons resultados, sendo depositado

apenas na presença de um indutor, geralmente um metal do oitavo grupo⁴.

Estudos revelam que a obtenção de ligas ternárias de tungstênio tem apresentado depósitos com maior estabilidade térmica que a eletrodeposição de ligas binárias deste metal¹. No entanto, apesar destas boas propriedades, a eletrodeposição dessas ligas, especialmente aquelas contendo cobre, não têm sido amplamente estudada e os estudos realizados revelam que as ligas obtidas por esse processo não apresentaram qualidade satisfatória³.

Métodos clássicos e convencionais para estudar um processo mantendo outros fatores envolvidos a um nível constante não especificado, não descrevem o efeito da combinação entre os fatores envolvidos. Estes métodos consomem ainda um grande tempo, além de requererem um grande número de experimentos para se determinar o nível ótimo, que é quase sempre incerto. Estas limitações do método clássico podem ser eliminadas pela otimização do efeito de todos os parâmetros de forma coletiva pelo modelo estatístico experimental como a Metodologia de Superfície de Resposta (MSR)⁶. O planejamento fatorial experimental apresenta muitas vantagens sobre outros métodos univariantes. Neste método os fatores são simultaneamente variados no tempo e não um-a-um como nos métodos clássicos, permitindo observarem-se as interações antagônicas e a sinergia envolvendo os fatores analisados.

Métodos univariantes são incapazes de medir estas interações e por esta razão não são efetivos como técnicas de otimização. MSR é uma coleção de técnicas matemáticas e estatísticas usada para desenvolvimento, melhoramento e otimização de processos, e pode ser usada para avaliar a significância relativa de muitos fatores que são afetados por interações complexas. O objetivo principal da MSR é determinar as condições ótimas de operação para um sistema ou determinar uma região que satisfaça as especificações operacionais.

O presente trabalho fez uma busca pelo desenvolvimento de uma liga ternária de Ni-Cu-W de boa qualidade. Para tal foi feito um estudo detalhado sobre a influência das concentrações do sulfato de níquel e do tungstato de sódio no processo de eletrodeposição dessas ligas. Esta liga será otimizada em função de sua resistência a corrosão e eficiência do processo. Foi utilizado a MSR como ferramenta de otimização.

Experimental

Na preparação das soluções foram empregados reagentes com elevado grau de pureza analítico e água destilada em seguida deionizada. A eletrodeposição, conduzida de forma galvanostática, foi realizada sobre a superfície do substrato de latão. O anodo utilizado foi uma malha cilíndrica de platina.

Utilizando um potenciostato/galvanostato (PGSTAT30) da AUTOLAB, aplicou-se uma corrente ao catodo. A temperatura do sistema era controlada por um termostato MTA KUTESZ MD2. A agitação mecânica, sob forma de rotação catódica, era conferida mediante o uso de um eletrodo rotativo EG&PARC616.

A composição do banho eletrolítico utilizado para a eletrodeposição da liga de Ni-Cu-W foi desenvolvida em nosso laboratório e é mostrada na Tabela 01. O pH do banho foi ajustado com hidróxido de amônio e/ou ácido sulfúrico.

Para a otimização dos parâmetros do banho foi empregado um planejamento fatorial completo 3^2 com três experimentos no ponto central, totalizando 12 experimentos.

Como variáveis, foi estudado o efeito da concentração do sulfato de níquel e do tungstato de sódio, utilizando os parâmetros operacionais otimizados em estudos anteriores: temperatura do banho de 80°C e densidade de corrente de 20mA/cm². A agitação mecânica, sob a forma de rotação catódica, foi mantida constante em 50 rpm.

Os ensaios de corrosão foram realizados com o potenciostato/galvanostato da AUTOLAB (PGSTAT30) conectado aos softwares GPES e FRA2. Para as medidas de corrosão foram utilizadas as medidas de polarização

potenciodinâmicas linear com velocidade de varredura de 1mV/s e espectroscopia de impedância eletroquímica, e um intervalo de frequência de 100 kHz a 0,004 Hz em 0,1M de NaCl. O contra-eletródo foi uma folha de platina e o eletrodo de referência foi de prata cloreto de prata.

Tabela 01 – Composição do banho eletrolítico da liga de Ni-Cu-W

Componente	Concentração (M)
NiSO ₄ .6H ₂ O	0,038-0,152
CuSO ₄ .5H ₂ O	0,004
Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O	0,045-0,180
BPO ₄	0,140
(NH ₄) ₂ SO ₄	0,200
Na ₂ C ₆ H ₅ O ₇ .2H ₂ O	0,119

Resultados e Discussão

O estudo da composição do banho é imprescindível na deposição de ligas. Pequenas mudanças na concentração dos reagentes podem alterar demasiadamente as propriedades do depósito. Os parâmetros do banho englobam a concentração dos reagentes e o pH. O estudo dos efeitos desses parâmetros torna-se complicado no caso da deposição induzida, tal como na eletrodeposição de ligas de Ni-Cu-W sem nenhuma previsão de resultados.

Planejamento Experimental – Avaliação das condições ótimas de deposição

O estudo dos efeitos principais e de interação sobre a eficiência de deposição e resistência à polarização do sistema foi realizado por meio da metodologia de superfícies de respostas (MSR). Através das superfícies de respostas, fez-se uma busca para encontrar o ponto ótimo de deposição da liga de Ni-Cu-W.

Tabela 02 – Níveis reais e codificados das variáveis do planejamento fatorial 3^2

Níveis Variáveis	-1	0	+1
Concentração do Tungstato de Sódio (M)	0,045	0,090	0,180
Concentração do Sulfato de Níquel (M)	0,038	0,076	0,152

A Tabela 02 mostra as variáveis utilizadas no planejamento fatorial, suas codificações e os níveis reais para cada variável e a Tabela 03 é a matriz do planejamento utilizado no processo de otimização dos parâmetros do banho do sistema de eletrodeposição. Cada variável independente foi investigada para um nível alto (+1) e um baixo

(-1). Os experimentos do ponto central (0) foram incluídos na matriz e na análise estatística, para identificar o efeito de cada variável em função da resistência à polarização. Os experimentos foram realizados em forma aleatória para evitar o erro sistemático, variando-se simultaneamente as

variáveis de entrada. As análises de regressão dos dados experimentais foram interpretadas utilizando o software MATLAB 6.5 para estimar as respostas das variáveis dependentes.

Tabela 03: Matriz do planejamento fatorial 3²

Exp.	Concentração do Tungstato de Sódio	Concentração do Sulfato de Níquel	Massa Depositada (g)	Eficiência (%)	Ecorr (V)	Rp (Ω)
01	-1	-1	0,0343	57,61	-0,184	14030
02	-1	0	0,0479	80,45	-0,166	11170
03	-1	1	0,0558	93,72	-0,161	21440
04	0	-1	0,0377	63,32	-0,181	8245
05	0	0	0,0481	80,79	-0,178	7313
06	0	1	0,0552	92,71	-0,174	14460
07	1	-1	0,0358	60,13	-0,206	6354
08	1	0	0,0481	80,79	-0,181	6784
09	1	1	0,0555	93,22	-0,186	25720
10	0	0	0,0477	80,12	-0,181	8587
11	0	0	0,0472	79,28	-0,173	5848
12	0	0	0,0467	78,44	-0,174	5848

Considerando que um valor de probabilidade de 95% de confiança é satisfatório (P<0,05), foi possível estabelecer um modelo mostrando a influência linear e quadrática das variáveis em função da resistência à polarização; essa resistência pode ser expressa em forma de uma função dos fatores independentes por um modelo matemático representado pela Equação (1), onde x é a concentração do tungstato de sódio e y é a concentração do sulfato de níquel, cujos valores dos coeficientes foram tratados matematicamente. Os valores em negrito nestas equações correspondem aos valores significativos e são mostrados a seguir:

$$R_p = \mathbf{6323,08} - 1297 \cdot x + 3805,75 \cdot x^2 + \mathbf{5498,5} \cdot y + \mathbf{6181,25} \cdot y^2 \quad (1)$$

A análise de variância (ANOVA) para o modelo foi realizada com um nível de confiança de 95% para P < 0,05. O ajuste do modelo também foi expresso pelo coeficiente de regressão (R²), que foi igual a 0,85275 para resistência à polarização respectivamente. Segundo Barros Neto *et al.* os valores de R² devem ser próximos da unidade. A análise de variância e de regressão dos dados demonstrou a significância estatística do modelo, justificando desta forma o uso do modelo de 1º ordem para o estudo estatístico. Avaliação estatística do modelo foi determinada pelo teste de Fisher para análise de variância que são mostrados na Tabela 04. Os resultados da ANOVA listados na Tabela 04 demonstram que os modelos estatísticos são significantes e preditivos para P < 0,05.

Tabela 04 – Resultados ANOVA para a Resistência à Polarização

Fontes	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Média Quadrática	F	P
(1) Conc. Tungstênio (L)	10093254	1	10093254	1,03164	0,343587
Conc. Tungstênio (Q)	38623288	1	38623288	3,94772	0,087291
(2) Conc. Níquel (L)	181401014	1	181401014	18,54116	0,003541
Conc. Níquel (Q)	101887604	1	101887604	10,41403	0,014510
Erro Residual	68485837	7	9783691		
Soma Total	465103443	11			

Efeito da concentração do Tungstato de Sódio

Para avaliar o efeito da concentração do tungstato de sódio foi estudado um intervalo de 0,045 a 0,180M. Através dos resultados obtidos da matriz de planejamento fatorial foi observado o comportamento matemático do processo da eletrodeposição de Ni-Cu-W conforme mostra a

Figura 01. Analisando a figura, percebe-se que os maiores valores para a concentração do tungstato de sódio apresentaram uma maior influência no processo anticorrosivo da liga. O valor ótimo encontrado foi de 0,180M, obtendo uma resistência à polarização de aproximadamente 2,6x10⁴ Ohm.

Efeito da concentração do sulfato de níquel

Para eletrodepositar a liga de Ni-Cu-W deve-se adicionar um agente indutor, como por exemplo, o níquel. A adição de uma concentração apropriada de indutor ao banho garante a deposição do tungstênio que não pode ser eletrodepositado no estado puro, proporcionando depósitos aderentes e homogêneos.

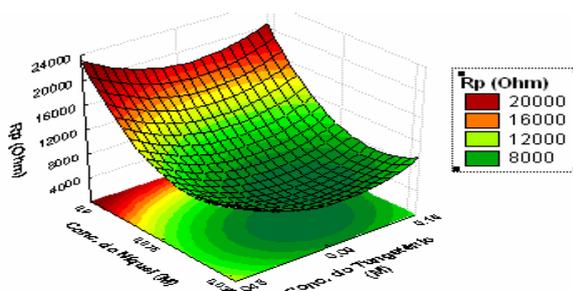


Figura 01 – Superfície de resposta da resistência à polarização em função das concentrações do tungstato de sódio e do sulfato de níquel.

Para otimização da concentração do sulfato de níquel foi avaliado um intervalo de concentrações de 0,038 a 0,152M. Através dos resultados obtidos com o planejamento experimental observou-se a influência da concentração do sulfato de níquel no processo de eletrodeposição da liga de Ni-Cu-W. Do gráfico de Pareto pode-se observar que a concentração do sulfato de níquel possui influência estatística no processo de eletrodeposição estudado.

Com confiança de 95% e com o valor de $P < 0,05$, pode-se afirmar que a variável que mais influenciou, dentro da faixa estudada, foi a concentração do sulfato de níquel. A análise da Figura 01 confirma os resultados e permite afirmar que as maiores concentrações de sulfato de níquel contribuíram estatisticamente para a obtenção de uma liga com maior resistência à corrosão. A concentração molar ótima encontrada foi de 0,152M.

Resistência à Corrosão

Foram realizados ensaios de polarização potenciodinâmica linear e espectroscopia de impedância eletroquímica, que revelaram, para o experimento com os parâmetros do banho otimizados, uma resistência à polarização (R_p) de $2,572 \times 10^4 \text{ Ohm}$ e um potencial de corrosão (E_{corr}) de -186 mV . A Figura 02 ilustra a curva de polarização potenciodinâmica da liga de Ni-Cu-W otimizada para resistência a corrosão desenvolvida em nosso laboratório.

As medidas de impedância eletroquímica foram realizadas para obter informações detalhadas sobre a resistência a corrosão e confirmar os resultados obtidos pelas curvas de

polarização linear do estudo da liga de Ni-Cu-W otimizada para a resistência à corrosão. A liga otimizada para resistência à corrosão, mostrou valores altos de impedância.

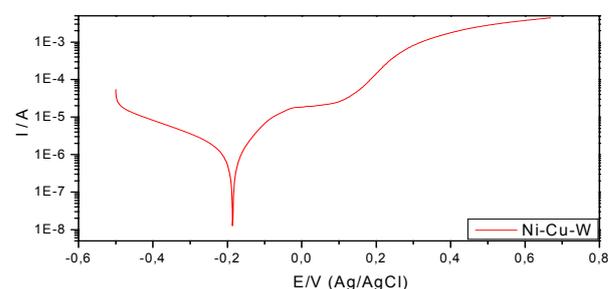


Figura 03 – Curva de polarização potenciodinâmica linear para a liga de Ni-Cu-W

Conclusões

Para o estudo realizado, dentro da faixa de variáveis propostas, os valores ótimos encontrados para uma densidade de corrente de 20 mA/cm^2 e temperatura de 80° C , foram concentração do tungstato de sódio de 0,180M e concentração do sulfato de níquel 0,152M, alcançando uma eficiência de deposição de aproximadamente 93%, uma resistência à polarização (R_p) de $2,572 \times 10^4 \text{ Ohm}$ e um potencial de corrosão (E_{corr}) de -186 mV .

O banho obtido com as condições ótimas de operação apresentou boa aderência, brilho e resistência à corrosão. A composição média deste depósito foi 61,52w.t.% de Ni, 29,35w.t.% de W e traços de cobre.

Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq, CTPetro/FINEP, ANP/PRH-25 pelo apoio financeiro.

Referências

1. BALARAJU, J.N.; RAJAM, K.S. Electroless deposition of Ni-Cu-P, Ni-W-P and Ni-Cu-W-P alloys. *Surface & Coatings Technology*, v. 195, p. 154-161, 2005.
2. BELTOWSKA-LEHMAN, E.; OZGA, P.; CHASSAING, E. Pulse electrodeposition of Ni-Cu-Mo alloys. *Surface & Coatings Technology*, v. 78, p. 233-237, 1996.
3. BELTOWSKA-LEHMAN, E.; OZGA, P. Effect of complex formation on the diffusion coefficient of Cu^{II} in citrate solution containing Ni^{II} and Mo^{VI} . *Electrochimica Acta*, v. 43, p. 617-629, 1998.
4. BRENNER, A. Electrodeposition of Alloys. *Academic Press*, v. 01, p. 40, 1963.
5. FRIEND, W. Z. Corrosion of Nickel and Nickel alloys, *Wiley-interscience (Eds)*, p. 95-135, 1980.
6. MURAT, E. *Process Biochem.*, v. 38, p. 667, 2002.
7. RAVIKUMAR, K.; PAKSHIRAJAN, K.; SWAMINATHAN, T.; BALU, K. *Chemical Engineering Journal*. v. 105, p. 131, 2005.