

CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DE ELETRODEPÓSITOS DE Ni-W-P OBTIDOS EM CÉLULA DE HULL

Alex Messias Marques¹, Jacqueline Ferreira Santos Marques¹, Ádila Priscilla Gomes Rodrigues¹, Ana Regina Nascimento Campos¹, Paulo Sérgio Gomes da Silva¹, Gecílio Pereira da Silva¹

¹Universidade Federal de Campina Grande - UFCG/CES, Cuité, geciliops@ufcg.edu.br

Resumo- As ligas metálicas amorfas de tungstênio com metais do grupo do ferro obtidas por eletrodeposição apresentam propriedades, como: elevada dureza, resistência ao desgaste e à corrosão, dentre outras, que são de grande importância tecnológica. Vários autores têm destacado que esses materiais são potencialmente um dos mais promissores para substituir os revestimentos convencionais de cromo duro. Neste trabalho, foi investigada a eletrodeposição de ligas de Ni-W-P obtidas sobre um painel de célula de Hull, de aço comum SAE 1010, a partir de um eletrólito de composição já estabelecida na literatura. Esta técnica permite a obtenção de eletrodepósitos em uma ampla faixa de densidades de corrente, simulando sua obtenção em escala industrial. Algumas publicações deixam lacunas em relação à obtenção dessas ligas nas condições mencionadas acima, o que constitui uma limitação prática na utilização desses materiais. Foram feitas as caracterizações físicas e químicas das ligas, por Microscopia Eletrônica de Varredura e Energia Dispersiva de Raios X, respectivamente. As análises de corrosão foram feitas por Polarização Linear Potenciodinâmica e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

Palavras-chave: Eletrodeposição, Célula de Hull, Ligas de Ni-W-P

Área do Conhecimento: Eletroquímica

Introdução

Muitos trabalhos têm demonstrado que eletrodepósitos amorfos de Ni-W-P exibem excelentes propriedades mecânicas e de resistência à corrosão, sendo inclusive destacadas como potenciais substitutos aos revestimentos de cromo. Os eletrólitos a base de cromatos, a partir dos quais são obtidos os revestimentos de cromo, têm sido reconhecidos ao longo dos últimos 10 anos como cancerígenos e altamente tóxicos (1). O cromo também apresenta uma séria limitação de uso por razões técnicas, pois, quando exposto a elevadas temperaturas, apresenta defeitos estruturais, levando ao comprometimento de suas propriedades mecânicas. Neste aspecto, ligas de tungstênio com metais do grupo do ferro apresentam boa estabilidade térmica. A obtenção destas ligas pode ser feita por diferentes técnicas, contudo, a eletrodeposição tem sido uma das mais destacadas (2-4). A eletrodeposição pode permitir a obtenção de depósitos com elevada pureza química, com diferentes composições e espessuras e possibilita também revestir diferentes tipos de substratos, com as mais variadas formas geométricas (3,5). Neste trabalho, buscou-se a obtenção de ligas de Ni-W-P sobre substrato de aço SAE 1010 em uma célula de Hull, onde o processo de eletrodeposição em escala industrial é simulado. Foram investigados os

efeitos da extensa variação de densidade de corrente, durante a síntese das ligas e seus efeitos sobre a composição química, a morfologia superficial, a resistência à corrosão e a dureza das mesmas.

Nas duas últimas décadas a deposição de tungstênio com outros metais vem despertando grande interesse devido às propriedades físicas e químicas deste metal. O tungstênio possui o ponto mais alto de fusão (3410 °C), o menor coeficiente de expansão térmica linear, a maior resistência à tração e possui propriedades mecânicas incomuns (3,6). De modo geral, busca-se a obtenção de ligas que apresentem propriedades similares às do tungstênio puro, quando este está presente em sistemas de ligas. Vários autores têm investigado a otimização de eletrólitos e de parâmetros operacionais de obtenção destas ligas por eletrodeposição e pode-se afirmar que estes parâmetros estão bem estabelecidos. Adicionalmente, tem sido demonstrado que estas ligas podem apresentar excelentes propriedades de interesse tecnológico. Dentre as várias possibilidades, pode-se destacar sua utilização como substitutas dos revestimentos de cromo em inúmeras aplicações. Entretanto, existe uma lacuna na literatura em relação à simulação de condições industriais de obtenção de ligas de tungstênio e em especial de ligas de tungstênio com metais do grupo do ferro. Neste sentido, o

estudo dessas ligas obtidas em célula de Hull é de grande importância, uma vez que este dispositivo possibilita a obtenção de depósitos em grandes áreas superficiais e em extensas faixas operacionais de densidades de corrente. Assim, esse método permite a simulação de condições industriais de obtenção das ligas, onde a aparência dos depósitos, a composição química, a resistência à corrosão podem ser monitorados e ainda pode ser feita uma avaliação da densidade de corrente que promove a formação dos melhores eletrodepósitos (7).

Metodologia

Na preparação dos eletrólitos foram empregados reagentes com elevado grau de pureza analítica e água deionizada. Os eletrodepósitos foram obtidos a partir de um eletrólito de composição já estabelecida na literatura (Tabela 1), como cátodo utilizou-se um painel de aço-carbono SAE 1010 com área geométrica de 70 cm², e como anodo, uma liga Ti-Ru (eletrodo inerte). Os experimentos foram feitos nas seguintes condições operacionais: temperatura a 70 °C, sem agitação de eletrólito, corrente total de 1,0 A dm⁻² ou 2,0 A dm⁻² e carga de 500 C, utilizando uma célula de Hull com capacidade de 267 mL.

Componente	Concentração g/L	Função
Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O	80,72	Fonte de W
NiSO ₄ .6H ₂ O	4,04	Fonte de Ni
Na ₂ HPO ₄	14,20	Fonte de P
H ₃ BO ₃	11,43	Ajuste de pH
(NH ₄) ₂ SO ₄	9,00	Ajuste de pH
Na ₂ C ₆ H ₅ O ₇ .2H ₂ O	60,00	Complexante
C ₁₂ H ₂₅ NaSO ₄	0,03	Redutor de tensão Superficial

Tabela 1 – Composição do banho eletrolítico.

Experimentos em célula de Hull

A figura 1 mostra um diagrama da célula de Hull. Este sistema é tradicionalmente constituído de uma estrutura trapezoidal na qual o cátodo forma um ângulo oblíquo em relação ao ânodo, como pode ser observado. A alteração no paralelismo dos eletrodos muda as distâncias entre os mesmos e faz surgir, ao longo do cátodo, um gradiente de linhas de campo, no qual se observam densidades de corrente maiores na região do cátodo mais próxima ao ânodo. A

estimativa do valor da densidade de corrente catódica em determinado ponto da superfície do eletrodo pode ser feita pelo uso de uma equação empírica do tipo:

$$i = 100I(5,102 - 5,24\log L)$$

Onde i é a densidade de corrente em A m⁻², I é a corrente aplicada em A, e L o comprimento ao longo do painel de eletrodeposição (cátodo) em cm. Neste trabalho, objetivou-se investigar o intervalo de densidades de corrente que promove a formação dos melhores eletrodepósitos de Ni-W-P. A densidade de corrente ao longo da superfície do painel foi determinada a partir da equação empírica mencionada. Os aspectos visuais da camada levados em consideração nestes experimentos para a seleção das melhores condições de deposição, são: brilho, uniformidade e aderência. Foram também investigadas as variações na composição, morfologia e resistência à corrosão.

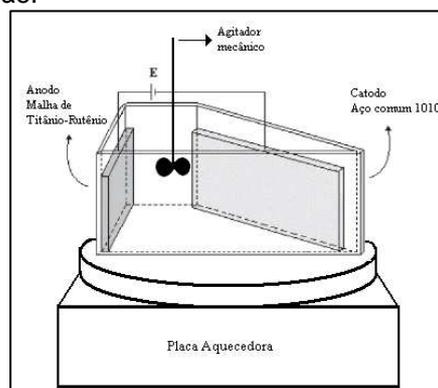


Figura 1- Diagrama esquemático da célula de Hull.

A caracterização da morfologia superficial das ligas foi feita por microscopia eletrônica de Varredura (MEV), utilizando-se um microscópio Philips modelo XL-30. As micrografias superficiais foram feitas sem que as amostras sofressem qualquer tipo de tratamento anterior, como polimento ou ataque químico superficial. A análise da composição química da liga foi determinada por Energia Dispersiva de Raio-X (EDX). As análises de EDX foram feitas usando um espectrômetro digital EDAX (modelo XL 30) acoplado ao microscópio Philips.

As medidas eletroquímicas de corrosão foram feitas por polarização potenciodinâmica linear (PPL), onde se determinou os potenciais de corrosão e a resistência de polarização dos revestimentos de Ni-W-P. As curvas foram obtidas a uma velocidade de varredura 1 mV s⁻¹, utilizando um postentostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT30 conectado a um computador pelo software GPES (General Purpose Electrochemical System). O substrato (painel da célula de Hull) de aço comum SAE 1010 revestido com a liga Ni-W-P

foi utilizado como eletrodo de trabalho e como eletrodo de referência foi utilizado o Ag/AgCl. Todos os potenciais foram referidos a este eletrodo. Como contra-eletrodo, utilizou-se uma lâmina de platina de 1 cm² de área superficial. Todos os ensaios de corrosão foram conduzidos no meio corrosivo contendo 0,1 mol L⁻¹ NaCl em solução aquosa, à temperatura ambiente (≈ 25 °C).

Resultados e Discussão

Foram analisados painéis revestidos com a ligas de Ni-W-P obtidos com correntes totais de 1,0 A e 2,0 A, à temperatura de 70 °C, sem agitação e carga constante de 500 C. Foi feita a análise visual ao longo dos painéis para se observar uniformidade e aderência do depósito. Todos os depósitos apresentaram-se brilhantes e aderentes ao longo de todo o painel. Os painéis foram revestidos completamente em todas as faixas de densidade de corrente e os depósitos que apresentaram o melhor aspecto visual foram os obtidos com corrente total de 1,0 A. Após a análise visual foram realizadas as análises de morfologia, composição e de resistência à corrosão.

As figuras 3 e 4 mostram as micrografias das ligas obtidas com corrente total aplicada de 1,0 A dm⁻² e 2,0 A dm⁻², que correspondem às seguintes faixas de densidade de corrente ao longo do painel: 0,05 A dm⁻² a 4,00 A dm⁻² e 0,10 A dm⁻² a 8,00 A dm⁻². A análise das micrografias mostra uma variação na morfologia das ligas com a variação da densidade de corrente, sendo que as ligas obtidas com corrente total de 1,0 A dm⁻² apresentam-se mais uniformes, principalmente nas densidades de corrente mais altas.

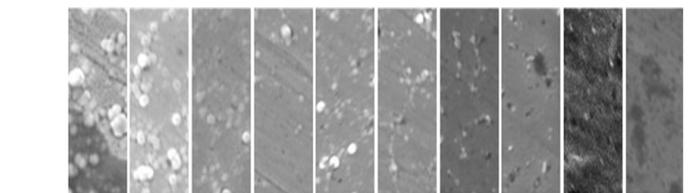


FIGURA 2 - Caracterização física por Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV
Corrente total de 1,0 A/dm²

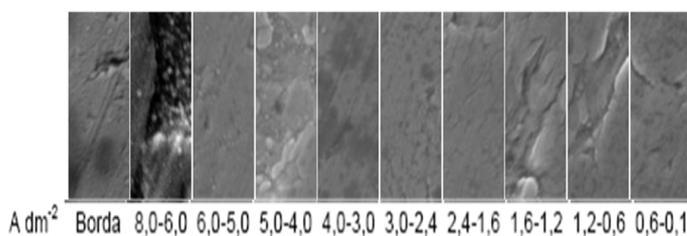


FIGURA 3 - Caracterização física por Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV
Corrente total de 2,0 A/dm²

A análise da composição química das ligas, realizadas por EDX, representadas nos gráficos 1 e 2 mostram que não ocorreu variação significativa na composição da liga ao longo dos painéis. Nestas, observa-se que o teor de fósforo diminui e o de tungstênio aumenta em densidades de corrente mais altas. Este comportamento se inverte em baixas densidades de corrente. O teor de níquel nas ligas não foi afetado significativamente com a variação da densidade de corrente, com exceção na área de baixíssima densidade de corrente.

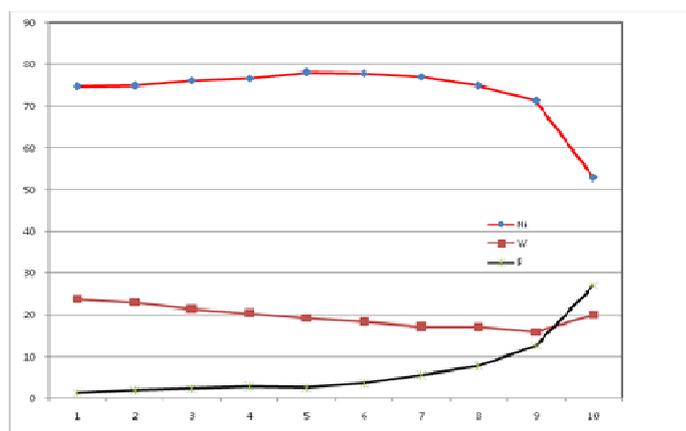


Gráfico 1- Composição química da liga em Corrente total de 1,0 A/dm²

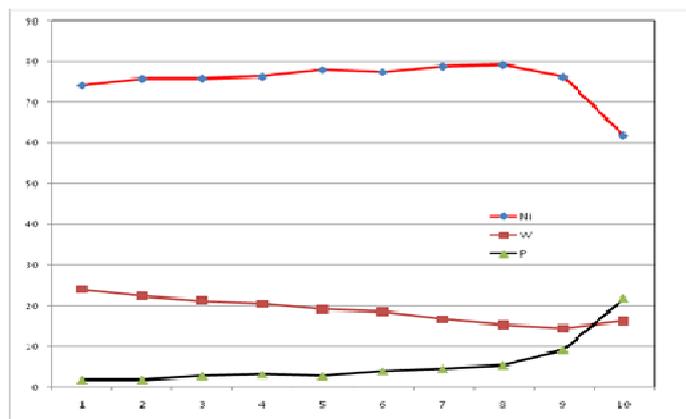


Gráfico 2- Composição química da liga em Corrente total de 2,0 A/dm²

O comportamento de resistência à corrosão dos revestimentos foi avaliado utilizando técnicas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica e Polarização Potenciodinâmica Linear. As curvas de polarização para ligas de Ni-W-P são mostradas na figura 4 e os valores para todas as ligas estão listados na Tabela 2. O maior potencial de resistência à corrosão de ligas de Ni-W-P foram representados pelas curvas de polarização fornecendo valores de potenciais de corrosão mais

positivos entre $3,0 \text{ A dm}^{-2}$ – $4,0 \text{ A dm}^{-2}$ de $-0,586 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$, indicando que as ligas que apresentam maior resistência à corrosão nas condições estabelecidas para este estudo são obtidas neste intervalo de densidade de corrente, os valores de resistência a polarização são da mesma ordem de grandeza. Os dados mostram que a resistência de polarização não variou significativamente com a variação de densidade de corrente.

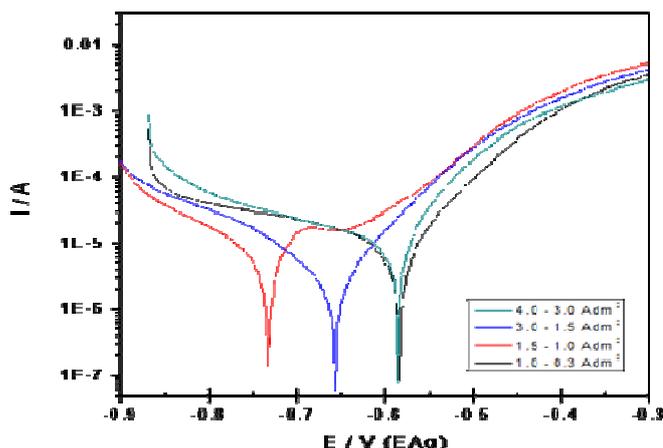


Figura 4 - Curvas de polarização para a liga obtida na corrente total de 1,0 A

Corrente (A)	Faixa de Densidade (A dm ²)	R _p (Ω)	E _{corr} (V _{Ag/AgCl})
1,0	3,00 - 4,00	1,782x10 ³	-0,586
	1,50 - 3,00	6,504x10 ³	-0,667
	1,00 - 1,50	2,781x10 ³	-0,733
	0,30 - 1,00	2,766x10 ³	-0,584

Tabela 2 – Resultados das análises de corrosão.

Conclusão

Foram obtidos eletrodepósitos aderentes e uniformes em toda a extensão dos painéis de célula de Hull. As análises morfológicas superficiais e de composição das ligas, feitas, respectivamente, por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Energia Dispersiva de Raio-X (EDX) mostraram que as ligas de Ni-W-P apresentam uma grande estabilidade em termos de morfologia e composição em amplas faixas de densidades de corrente. Os eletrodepósitos que apresentam mais resistentes a corrosão foram obtidos no intervalo de densidade de corrente de $3,0 \text{ A dm}^{-2}$ – $4,0 \text{ A dm}^{-2}$, apresentando-se com brilho e com boa aderência, o que as tornam muito promissoras para obtenção em condições industriais. Este trabalho mostrou que ligas de Ni-

W-P podem ser obtidas em condições industriais, pois, as mesmas exibiram composições químicas e morfologias similares mesmo quando obtidas em diferentes condições de densidades de correntes como ocorre na prática industrial.

Referências

- HAMID, Z. A. Electrodeposition of cobalt-tungsten alloys from acidic bath containing cationic surfactants. **Materials Letters**, 2003, 57, 2558-2564.
- SANTANA, R.A.C.; PRASAD, S.; SANTANA, F.S.M. **Revestimento eletrolítico com uma liga amorfa de Ni-W-B, resistente a corrosão e ao desgaste**. *Eclética Química*, 2003, 28, 69-76.
- SILVA, G. P., **Dissertação de Mestrado**, UFC, DQOI, 2005.
- OLIVEIRA, A. L. M., Santana R. A. C., Medeiros E.A., Melo F. L. Campos A.R.N. Shiva Prasad – **X Encontro Latino Americano de Iniciação Científica** - Univap, 2394-2397.
- TSAI, R. Y.; Wu, S. T. Thermal stability and mechanical properties of Ni–W–P electroless deposits. **Surface and Coatings Technology**, 2001, 146-147, 502-507.
- HAMID Z. A. Mechanism of electroless deposition of Ni–W–P alloys by adding surfactants. **Surf. Interface Anal (SIA)**. 2003; 35: 496–501.
- SILVA, G. P.; Freire, N. S.; Matos, D. E.; Correia, A. N.; Neto, P. L.; Estudo eletroquímico de um novo banho galvânico de zinco alcalino livre de cianetos. **Química Nova**, 2006, 29, 15-19.
- SRIRAMAN, K.R, S. Raman G. S, Seshadri S.K. Corrosion behaviour of electrodeposited nanocrystalline Ni–W and Ni–Fe–W alloys. **Materials Science and Engineering A** 460–461 (2007) 39–45.