

ELETRODEPOSIÇÃO DE LIGAS METÁLICAS DE Fe-W E Co-W, CARACTERIZAÇÃO FÍSICA, QUÍMICA E DE RESISTÊNCIA À CORROSÃO: UM ESTUDO COMPARATIVO.

Alex Messias Marques¹, Jacqueline Ferreira Santos Marques¹, Ádila Priscilla Gomes Rodrigue¹, Ana Rosa Souza Pedrosa¹, Paulo Sérgio Gomes da Silva¹, Gecílio Pereira da Silva¹

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

Resumo- Foi feito um estudo comparativo das ligas de Co-W e Fe-W obtidas por eletrodeposição a partir de eletrólitos formulados de sais contendo os respectivos metais e citrato de sódio como complexante. No banho eletrolítico não foram acrescentados aditivos no intuito de melhorar as características dos depósitos, uma vez que desejava-se analisar os efeitos das características intrínsecas dos metais contido no banho sobre o processo de eletrodeposição e sobre as características das ligas. A análise da composição das ligas mostrou que não houve variação significativa de composição com a variação de densidade de corrente entre 50 e 100 mA cm⁻² nas condições estabelecidas nesse estudo. Como reflexo desse resultado verificou-se também que em meio de NaCl 0,1 molar os depósitos apresentaram valores muito semelhantes de potenciais de corrosão e de resistência de polarização. As micrografias superficiais mostraram que as ligas apresentam severos defeitos, como falhas e superposição de camadas. A presença desses defeitos foi atribuída às elevadas densidades de correntes empregadas para a obtenção das mesmas e a ausência de aditivos nos eletrólitos.

Palavras-chave: Eletrodeposição, Co-W, Fe-W, Ligas Metálicas

Área do Conhecimento: Físico-química (Eletroquímica)

Introdução

As legislações ambientais atuais visam cada vez mais eliminar ou reduzir rejeitos industriais tóxicos ao meio ambiente ou à saúde. Ainda nos dias de hoje, na indústria eletrogalvânica, destaca-se a camada de cromo, que é produzida e comercializada em grande escala, por apresentar boa resistência à corrosão, elevada dureza mecânica e uma boa resistência ao desgaste, apesar dos banhos industriais existentes serem formulados com o íon Cr⁶⁺, conhecido por ser carcinogênico e tóxico a ambientes aquáticosⁱ. Assim, tem sido perseguida a obtenção de uma nova classe de ligas metálicas capazes de substituir o cromo e até mesmo competir com as denominadas “superligas metalúrgicas”. Buscam-se nestes materiais propriedades muito especiais, tais como: elevada resistência à corrosão em meio alcalino e ácido, alta dureza, resistência ao desgaste mesmo em altas temperaturas e ductilidade moderada para aplicabilidade em condições extremas. Dentro desta nova classe de materiais destacam-se as ligas M-W (M = Fe, Ni e Co)ⁱⁱ. A ênfase aplicada na eletrodeposição do W na composição de ligas está associada ao fato de que este é atóxico a ambientes aquáticos, não carcinogênico e porque este metal apresenta propriedades bastante interessantes como: o mais

alto ponto de fusão (3.410 °C), o que torna impossível depositá-lo termicamente sobre a superfície de qualquer outro metal, o mais baixo coeficiente de dilatação linear térmica ($4,3 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$); uma condutividade térmica muito alta (0,487 cal/cm °C) e é um dos metais mais densos (19,3 g/cm³). Além disso, tem propriedades mecânicas incomuns, pois conserva sua dureza mesmo em altas temperaturas, tem a mais alta resistência à tração (410 kg/mm²) e é muito resistente à corrosão, não sendo atacado por nenhum ácido mineral simples na temperatura ambiente.

Devido a esta combinação de propriedades, o tungstênio tem inúmeras aplicações na indústria e na engenharia, não obstante o seu elevado preço e a sua relativa raridade. Por exemplo, suas boas propriedades mecânicas em elevadas temperaturas o tornam útil para ser usado em filamento de lâmpadas incandescentes, bocais de motores de foguetes e aços para ferramentas. O seu baixo coeficiente de expansão térmica permite a sua inserção no vidro "Pyrex". O metal é útil para contatos elétricos e para compor ligas resistentes à corrosão, tanto eletrodepositadas quanto metalúrgicas, com propriedades mecânicas excepcionais e elevada resistência à corrosão, tanto em meio ácido como em meio alcalinoⁱⁱⁱ.

Até o presente, a eletrodeposição do tungstênio no estado puro, a partir de soluções aquosas

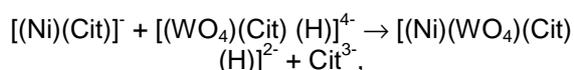
contendo tungstato de sódio (Na_2WO_4) ou qualquer outro composto solúvel que contenha este elemento, não tem sido conseguida, e isto tem sido amplamente relatado por vários pesquisadores^{iv}. Por outro lado, não há dificuldade experimental na eletrodeposição do tungstênio com metais do grupo do ferro com auxílio de algum agente complexante^v. Um fenômeno similar é observado na eletrodeposição de Mo e Re. Assim, a eletrodeposição das ligas Ni-W e Ni-Mo são classificadas por Brenner^{Erro! Indicador não definido}. como deposição induzida, uma vez que W e Mo não são depositados na sua forma metálica a partir de banhos formulados com seus sais, mas podem ser eletrodepositados conjuntamente com os elementos do grupo de ferro.

A maioria dos trabalhos reportados na literatura referentes a estas ligas está relacionada à otimização da composição dos eletrólitos e dos parâmetros operacionais para a obtenção de camadas de alta qualidade^{vi}. Também tem sido dada ênfase especial ao estudo das propriedades de resistência à corrosão e sobre o efeito dos tratamentos térmicos sobre a microestrutura e a dureza dos eletrodos^{vi}. A deposição conjunta do tungstênio com metais do grupo do ferro tem sido realizada com sucesso, tanto em meio alcalino como em meio ácido, e os eletrólitos alcalinos (pH entre 7,0 e 9,0) são os mais recomendados por serem bastante estáveis e possibilitar elevado rendimento catódico. Estes eletrólitos usualmente contêm o tungstênio na forma de tungstato, ao lado de metais do grupo do ferro e como agente complexante utiliza-se o citrato de sódio^{vi}. A amônia é também frequentemente adicionada aos eletrólitos no intuito de aumentar a eficiência faradaica, e as densidades de corrente aplicadas variam geralmente entre 5,0-40 mA·cm⁻²^{vii}. O conteúdo de tungstênio das ligas situa-se entre 5-25% em at.%, correspondente a 13-50% em peso. Teores mais elevados de tungstênio podem ser obtidos, principalmente utilizando-se corrente pulsante, mas existe uma dificuldade experimental em manter em solução grande excesso de WO_4^{2-} em relação aos íons metálicos Ni^{2+} , Co^{2+} ou Fe^{2+} ^{vii}.

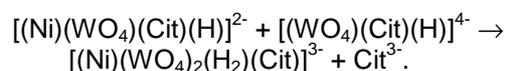
Por outro lado, ligas com teores muito elevados de W podem apresentar boas propriedades para aplicações em engenharia, mas o aumento do teor de tungstênio na liga é em geral acompanhado por uma diminuição da eficiência faradaica e, para aplicações em substituição ao cromo, são economicamente muito dispendiosas^{vii}.

Em relação ao mecanismo de eletrodeposição das ligas M-W (M = Ni, Co ou Fe), duas proposições são as mais aceitas: a primeira supõe

que a codeposição de tungstênio ocorre devido a uma íntima aproximação de íons complexos tungstato-citrato da solução com partículas de metal do grupo do ferro, depositadas sobre o cátodo. Esta aproximação proporcionaria um favorecimento do tunelamento de elétrons a partir do metal depositado, como, por exemplo, do níquel para o complexo, resultando na redução do W ao estado metálico^{viii}. A segunda propõe que a eletrodeposição do W ocorre em decorrência da formação de um complexo precursor, como, por exemplo, $[(\text{Ni})(\text{WO}_4)(\text{Cit})(\text{H})]^{2-}$ ou $[(\text{Ni})(\text{WO}_4)_2(\text{H}_2)(\text{Cit})]^{3-}$, formados de acordo com as reações^{iv}:



ou ainda:



O modelo da formação de complexos precursores tem sido a mais aceita até o presente, embora a partir de evidências indiretas, com base em análises da composição das ligas obtidas em relação às concentrações dos íons metálicos e dos agentes complexantes nos eletrólitos, ou ainda das eficiências faradaicas dos processos de eletrodeposição^{iv,vii}.

Vários pesquisadores estão em concordância em relação aos parâmetros operacionais de obtenção das ligas M-W (M = Ni, Co ou Fe) pelo processo de eletrodeposição, e diversos trabalhos mostram que algumas destas ligas podem apresentar resistência à corrosão, dureza e estabilidade térmica superiores aos revestimentos de cromo. Assim, vários autores afirmam que estas ligas constituem-se materiais promissores para substituir os revestimentos de cromo^{iv,vii}. Entretanto, a maioria das publicações ainda estão restritas ao estudo sistemático de otimização dos parâmetros de obtenção de um único sistema de liga com determinadas características desejadas. Existe a necessidade de realização de trabalhos com diferentes sistemas, como Ni-W, Co-W e Fe-W, obtidos a partir de eletrólitos com as mesmas relações de concentração de seus constituintes e nas mesmas condições operacionais de eletrodeposição. Da análise comparativa de dados destas ligas, é possível obter uma melhor compreensão da influência das características individuais dos constituintes dos eletrólitos sobre as características das ligas obtidas e sobre o próprio processo de eletrodeposição. A partir desta análise, pode-se vislumbrar a possibilidade de uma discussão em relação ao próprio mecanismo de formação das camadas metálicas.

Metodologia

Eletrólise

Todos os eletrodos foram obtidos usando a metodologia experimental já estabelecida na literaturaⁱⁱ. **Erro! Indicador não definido.**, a composição dos banhos eletrolítico é mostrada na Tabela 1 e 2, utilizando-se como eletrodo de trabalho uma chapa plana de cobre com área geométrica de 8,0 cm². Como eletrodo auxiliar foi utilizado uma malha de platina. A eletrólise das ligas foi feita em uma célula convencional de vidro Pyrex[®] de formato cilíndrico, de um compartimento. Os experimentos foram feitos nas seguintes condições operacionais: temperatura a 70 °C, agitação de eletrólito de 30 rpm, variação da densidade de corrente entre 50 mA cm⁻² e 100 mA cm⁻² e pH 8,0.

Componente	Concentração g/L	Função
Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O	40,00	Fonte de W
FeSO ₄ ·7H ₂ O	8,34	Fonte de Fe
NaC ₆ H ₅ O ₇ ·2H ₂ O	51,12	Complexante

Tabela 1 – Composição do banho eletrolítico da liga Fe-W.

Componente	Concentração g/L	Função
Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O	40,00	Fonte de W
CoSO ₄ ·7H ₂ O	8,43	Fonte de Co
NaC ₆ H ₅ O ₇ ·2H ₂ O	51,12	Complexante

Tabela 2 – Composição do banho eletrolítico da liga Co-W.

Caracterização das Ligas

As ligas foram caracterizadas para avaliar sua composição química e características microestruturais, como caráter amorfo, existência de trincas e resistência à corrosão.

A morfologia superficial e em seção transversal das ligas foi analisada por *Microscopia Eletrônica de Varredura* (MEV), com o objetivo de observar a influência das propriedades intrínsecas dos metais do grupo do ferro sobre as características morfológicas dos eletrodos. As micrografias superficiais foram feitas sem que as amostras sofram qualquer tipo de tratamento anterior, como polimento ou ataque químico superficial. Para

este propósito, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura PHILIPS, modelo XL-30[®].

Composição das Ligas

As análises de composição das ligas foram feitas por *Energia Dispersiva de Raios-X* (EDX), utilizando-se um espectrômetro digital Link Analytical, modelo QX-2000[®], acoplado a um microscópio PHILIPS, modelo XL-30[®].

Ensaio de Corrosão

Os ensaios eletroquímicos de corrosão foram feitos em meio de cloreto, utilizando uma célula eletroquímica composta de três eletrodos: calomelano saturado (Hg/Hg₂Cl₂), como eletrodo de referência, placa de platina, como contra eletrodo, e um eletrodo de cobre revestido com as ligas Fe-W ou Co-W, para cada caso, como eletrodo de trabalho.

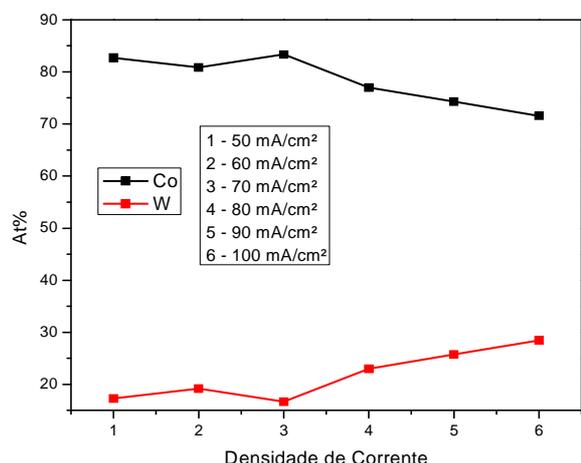
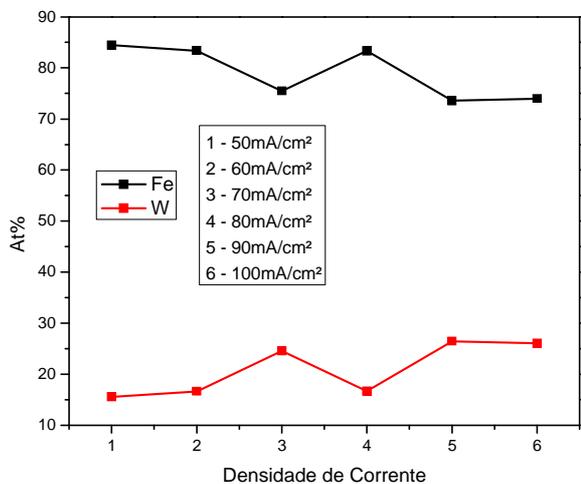
A avaliação da resistência à corrosão foi feita utilizando as técnicas de *Polarização Potenciodinâmica Linear* (PLP) e *Espectroscopia Impedância Eletroquímica* (EIE). Para isso, foi utilizado um potenciostato/galvanostato Autolab PG STATE 30[®]. Para a coleta dos dados e tratamento dos resultados foi utilizado um computador com *software* GPES, para as medidas de PLP, e FRA2, para as medidas de EIE.

As curvas de PLP foram obtidas com uma taxa de varredura de 1 mV·s⁻¹ e os experimentos de impedância foram realizados com os potenciais selecionados das curvas de PLP, com um intervalo de frequência de 10 kHz a 0,004 Hz, com uma amplitude de 0,01 V.

Resultados e Discussão

O comportamento da variação de composição química das ligas de Co-W e Fe-W em função da densidade de corrente aplicada para a obtenção das mesmas está indicado nos gráficos 1 e 2. Observa-se que a concentração de tungstênio mantém-se praticamente constante (~20 at%), com a variação da densidade de corrente entre 50 e 100 mAcm⁻². Comportamentos semelhantes são exibidos pelos metais Fe e Co em cada caso, onde se mantêm aproximadamente constantes (~80 at%).

Os resultados mostram que os eletrodos apresentam baixa sensibilidade em relação ao parâmetro densidade de corrente nas condições estabelecidas para esse estudo.



As micrografias (figuras 1 e 2) mostram a morfologia superficial típica dos eletrodepósitos de Co-W e Fe-W respectivamente. Em ambas observa-se a presença de defeitos na forma de superposição de camadas e “crateras” as quais possivelmente influenciarão suas características de resistência à corrosão. As ligas Co-W apresentaram defeitos mais extensos que as de Fe-W. A presença destes defeitos foi atribuída principalmente ausência de aditivos nos eletrólitos, os quais podem minimizar efetivamente a essa ocorrência. Contudo, nesse estudo busca-se comparar as características dos depósitos em relação às próprias características dos metais presentes nas ligas sem a interferência de aditivos no banho eletrolítico e não em relação ao aprimoramento do eletrólito.

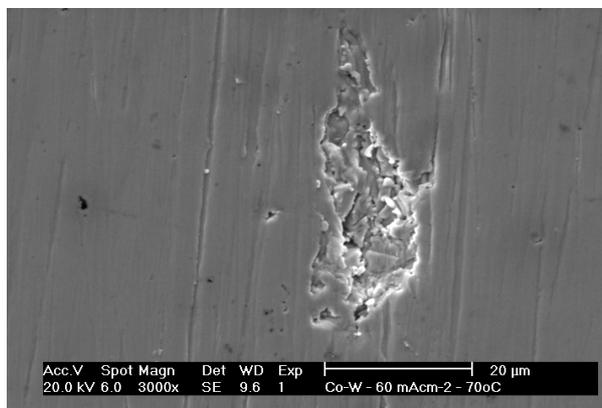


Figura 1 – Micrografia típica da liga de Co-W com ampliação de 3000 vezes.

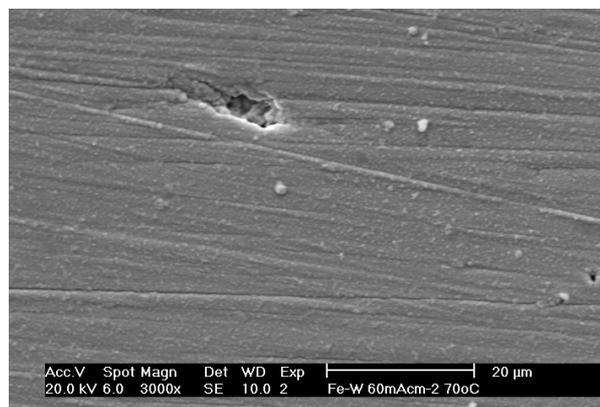


Figura 2 – Micrografia típica da liga de Fe-W com ampliação de 3000 vezes.

As figuras 3 e 4 mostram as curvas de polarização obtidas em meio de NaCl 0,1 M e em temperatura ambiente. Todos os resultados desses experimentos foram feitos em duplicata para efeito de comparação. Verifica-se que não ocorreu diferença significativa de potencial de corrosão dos revestimentos com o aumento da densidade de corrente para ambas as ligas (Tabela 3). Contudo a liga Co-W exibiu potenciais de corrosão mais positivos que a Fe-W em toda a extensão de densidades de corrente estudadas, indicando maior resistência à corrosão.

Corrente (mA/cm²)	E _{corr} Fe-W	E _{corr} Co-W
50	- 0,902	- 0,712
60	- 0,839	- 0,730
70	- 0,906	- 0,596
80	- 0,896	- 0,782
90	- 0,918	- 0,749

100 - 0,827 - 0,690

Tabela 3 – Resultados das análises de corrosão das ligas de Fe-W e Co-W.

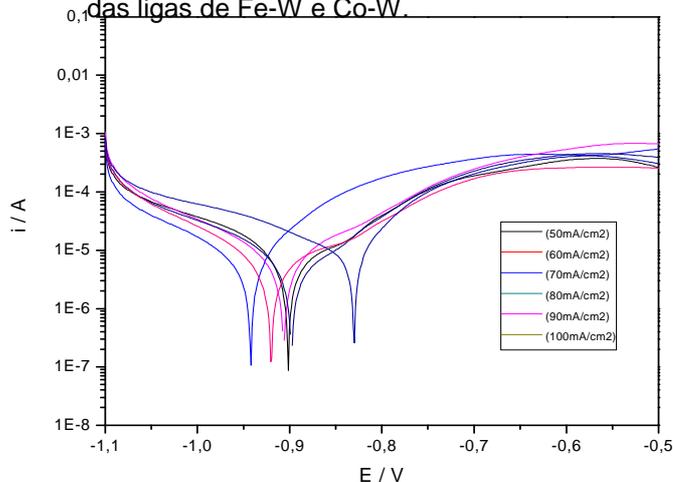


Figura 3 – Curvas de Polarização com variação da densidade de corrente para a liga Fe-W.

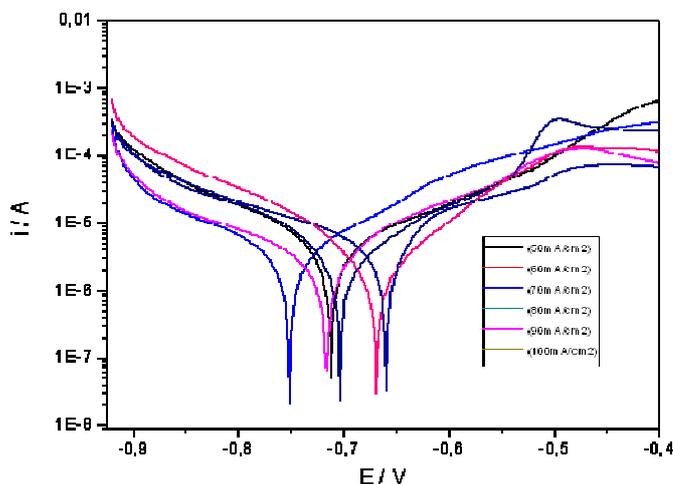


Figura 4 – Curvas de Polarização com variação da densidade de corrente para a liga Co-W.

Conclusão

Os resultados mostram que as composições químicas de ambas as ligas (Co-W e Fe-W) são muito pouco influenciadas pela densidade de corrente entre 50 mA/cm² e 100 mA/cm². Esse resultado é bastante significativo uma vez que mostra que a obtenção dessas ligas pode ser conseguida em condições industriais onde o controle de densidade de corrente pode ser um parâmetro muito crítico e difícil de se obter.

Esse resultado preliminar influenciou significativamente os demais. Pois, como a composição química manteve-se praticamente inalterada, a morfologia e conseqüentemente a resistência à corrosão das mesmas também não foram extensamente afetadas. Vale salientar que uma das ligas apresentou uma maior resistência à corrosão. Nesse sentido, estudos posteriores

deverão ser feitos no intuito de averiguar se isto é decorrência das características dos metais presentes nas ligas ou se está relacionado aos defeitos superficiais presentes.

Referências

¹ LIAN J S, GU C D, NIU L Y, JIANG Z H, JIANG Q. **Electroless Ni-P deposition plus zinc phosphate coating on AZ91D magnesium alloy** [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2006, 200(20/21): 5956–5962.

² GUOYING Wei, Hongliang Ge, Xiao Zhu, Qiong Wu, Junying Yu, Baoyan Wang; **Effect of organic additives on characterization of electrodeposited Co-W thin films.** *Applied Surface Science* 253 (2007) 7461–7466.

³ GENTIL, V. **Corrosão**, Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 1996.

⁴ (a) BROOMAN, E., W. **Metal Finishing**, 102 (2004) 42 e referências citadas. (b) BROOMAN, E., W. **Metal Finishing**, 102 (2004) 75 e referências citadas.

⁵ BRENNER A. **Electrodeposition of Alloys**. Ed. Academic Press, New York, I e II (1963).

⁶ (a) LANDOLT, D. **Electrochimica Acta**, 39 (1994) 107. (b) GORBUNOVA, K.M.; POLUKAROV, YU.M.; DELEHAY, P.; TOBIAS, C.W. **Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering**, 5 (1966) 249.

⁷ (a) CAPEL, H., SHIPWAY, P. H., HARRIS, S. J., **Wear**, (2003), p.1-7. (b) HAMID, Z. A., **Mat. Letter**. 57 (2003) 2558-2564.

⁸ (a) DONTEN, M.; STOJEK, Z. **J. of Appl. Electrochim.** 26 (2004) 665. (b) Santana, R. A. C.; Prasad, S.; Campos, A. R. N.; Araújo, F. O.; da Silva, G. P.; de Lima-Neto, P.; **J. Of Appl. Electrochim.** 35, (2006), 105.

⁹ (a) TSAI, Y. Y, WU, F. B., CHEN, Y. I., PENG, P. J., DUH, J. G. TSAI, S. Y., **Surf. Coat. Technol.** 146-147 (2001) 502-507. (b) MARINHO, F. A., SANTANA, F. S. M., VASCONCELOS, A. L. S., SANTANA, R. A. C., PRASAD, S., **J. Braz. Chem. Soc.** 13 (2002) 522-528.

¹⁰ YOUNES, M., O., ZHU, L., GILEADI, E., **Electrochim. Acta**, 48 (2003) 2551-2562.

¹¹ NASU, T.; SAKURAI, M.; KAMIYAMA, T.; USUKI, T.; UEMURA, O.; TOKUMITSU, K. YAMASAKI, T. **Mat. Sci. Engng.** (2004).

¹² (a) WANG, F., WATANABE, T., *Mat. Sci. Engng.* A349 (2003) 183-190. (b) FELICIANO, L. E. T., OLIVEIRA, A. J. A., SCHREINER, W. H., PEREIRA, E. C., *J. Electroanal. Chem.* 574 (2005) 333-338. (c) SOUZA, C. A. C., MAY, J. E., MACHADO, A. T., TACHARD, A. L. R., BIDOIA, E. D., *Surf. Coat. Technol.* (2004) 1-8.

¹³ ELIAZ, N., SRIDHAR, T., M., GILEADI, E. *Electrochim. Acta*, (2004) 01-10.

¹⁴ OBRADOVÍC, M., D., STEVANOVIC, R., M., DESPIC, A., R. *J. Electroanal. Chem.* 552 (2003) 185-196.

¹⁵ (a) SILVA, G. P.; **Eletrodeposição Conjunta de Ligas de Zn-Ni**; Dissertação de Mestrado; (b) Silva, G. P.; **Estudos de Propriedades Físicas e Químicas de Eletrodepósitos Amorfos de Ni-Cr-P e Ni-W-P**; Tese de Doutorado.

¹⁶ DONG H, SUN Y, BELL T. **Enhanced corrosion resistance of duplex coatings [J]**. Surface and Coatings Technology, 1997, 90(1/2): 91-101.