

## **ESTUDO DO COMPORTAMENTO DA EFICIÊNCIA DE DEPOSIÇÃO DA LIGA Co-W UTILIZANDO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.**

M. B. PORTO<sup>1\*</sup>, M. G. A. VIEIRA<sup>1</sup>, M. G. C. SILVA<sup>1</sup>, A. F. ALMEIDA NETO<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química,  
Departamento de Desenvolvimento de Processos e Produtos.

\*e-mail: maribporto@hotmail.com

### **RESUMO**

Uma das formas que mais contribui para o desgaste dos metais é sem dúvida a corrosão. O controle e estudo para minimizar os efeitos causados por esse processo são essenciais. A eletrodeposição é um dos métodos mais importantes de deposição metálica para a produção comercial de películas protetoras. O desenvolvimento de banhos estáveis com adequados níveis de pH, temperatura, concentração de reagentes e densidade de corrente são de fundamental importância para obter depósitos de boa qualidade e resistente a corrosão. Este trabalho estudou o efeito da concentração de sulfato de cobalto, temperatura do banho e densidade de corrente para obtenção de depósito da liga Co-W. Para o estudo proposto, dentro da faixa de variáveis utilizadas, a maior porcentagem de deposição encontrada foi de 86,61%, utilizando concentração de sulfato de cobalto 0,3 mol/L, temperatura de 25°C e densidade de corrente igual a 10 mA/cm<sup>2</sup>. As ligas obtidas apresentaram boa aderência e brilho metálico.

### **1 INTRODUÇÃO**

A corrosão pode incidir sobre diversos tipos de materiais, este fenômeno aparece frequentemente e nas mais variadas atividades, como por exemplo, nas indústrias química, petroquímica, naval, de construção civil, entre outras (GENTIL, 1996). O processo de corrosão produz alterações prejudiciais e indesejáveis nos elementos estruturais como a deterioração do material.

O produto da corrosão é um elemento diferente do material original, com menor resistência mecânica, elasticidade, ductilidade e estética (AZEVEDO, 2010). A utilização de revestimentos protetores é um dos principais métodos de proteção à corrosão. Dentre estes revestimentos, os metálicos são de uma grande importância industrial, por apresentarem boas propriedades mecânicas e físicas, como: alta dureza, resistência ao

impacto, ductibilidade e resistência à corrosão (KOTZ, 2005).

As camadas protetoras metálicas são aplicadas por imersão a quente, cementação, revestimento mecânico, eletrodeposição, condensação de vapor do metal e pulverização do metal. Como consequência do desenvolvimento dos geradores de corrente contínua a prática da eletrodeposição tornou-se o processo mais utilizado para a proteção dos metais. Além disso, a eletrodeposição tem provado ser um método válido para se preparar materiais magnéticos, onde as ligas de níquel-ferro e de cobalto são bastante empregadas para esse propósito (WOLYNEC, 1998).

A eletrodeposição de ligas metálicas é teoricamente fundamentada na Lei de Ohm e nas Leis de Faraday. A reação eletroquímica consiste na troca de elétrons entre duas semirreações de oxirredução. A redução de

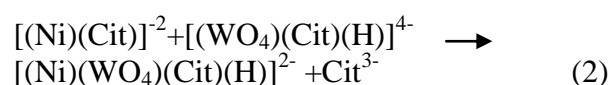
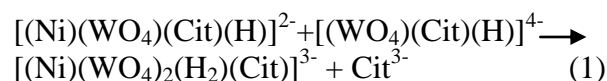
certos componentes presentes no eletrólito ocorre em decorrência da passagem de uma corrente elétrica pelo eletrolítico, no entanto a reação eletroquímica processa-se exclusivamente na interface eletrodo-eletrólito (DELAHAY, 1965).

Na investigação do processo de eletrodeposição é preciso o estudo das soluções que serão utilizadas para desenvolver o banho. A determinação da composição do banho eletrolítico exige um conhecimento prático da eletroquímica dos elementos que constituirão a liga, da solubilidade de seus sais e da química de seus complexos.

A operação satisfatória de um banho de deposição requer o controle das variáveis de composição: natureza dos complexos, pH, razão molar entre os íons metálicos e das variáveis de operação: temperatura, densidade de corrente e agitação (BRENNER, 1964). Estudar o processo de eletrodeposição de uma determinada liga envolve, além do conhecimento de diversas áreas, um critério para escolha do material que irá compor esta liga. O tungstênio apresenta características incomuns em relação à maioria dos metais. Este metal é atóxico em ambientes aquáticos, não carcinogênico e possui alto ponto de fusão (3.410 °C), o que torna impossível depositá-lo termicamente sobre a superfície de qualquer outro metal, apresenta ainda baixo coeficiente de dilatação linear térmica (4,3x10<sup>-6</sup> °C<sup>-1</sup>), alta condutividade térmica (0,487 cal/cm °C), e é um dos metais mais densos (19,3 g/cm<sup>3</sup>). O tungstênio possui excelentes propriedades mecânicas, sendo capaz de conservar sua dureza mesmo em altas temperaturas, tem a mais alta resistência à tração (410 Kg/mm<sup>2</sup>) e é muito resistente à corrosão, não sendo atacado por nenhum ácido mineral simples na temperatura ambiente (GENTIL, 1996).

Entretanto, esse metal não é depositado sozinho em meio aquoso, mas na presença de elementos do grupo Fe (Fe, Co e Ni), sendo esta eletrodeposição classificada por Brenner (1964) como induzida. Em relação ao

mecanismo de eletrodeposição das ligas M-W (M = Ni, Co ou Fe), a proposição mais aceita supõe que a eletrodeposição do tungstênio ocorre em decorrência da formação de um complexo precursor, como, por exemplo  $[(Ni)(WO_4)(Cit)(H)]^{2-}$  ou  $[(Ni)(WO_4)_2(H_2)(Cit)]^{3-}$ , formados de acordo com as Equações 1 e 2 (BROOMAN, 2004):



Da análise de dados desta liga, é possível obter uma melhor compreensão da influência das características dos constituintes dos eletrólitos e das variáveis de operação sobre as características da liga obtida e sobre o próprio processo de eletrodeposição.

Este trabalho teve como objetivo sintetizar ligas de Co-W de boa qualidade pela técnica da eletrodeposição com o intuito de mitigar o efeito da corrosão, avaliando a influência da variação da concentração de sulfato de cobalto, densidade de corrente e temperatura do banho na eficiência de deposição.

## 2 METODOLOGIA

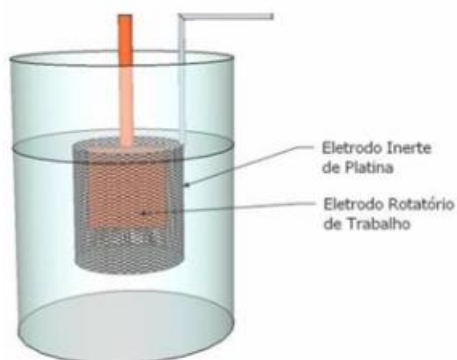
### 2.1 Eletrodeposição

O banho eletroquímico utilizado foi composto por tungstato de sódio, Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> 0,3 mol/L, sulfato de cobalto, CoSO<sub>4</sub>, como fonte do cobalto e citrato de amônio, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub> 0,3 mol/L, utilizado no banho como agente complexante do Cobalto. Neste caso, a concentração de CoSO<sub>4</sub> variou de 0,1 a 0,3 mol/L. Outros reagentes foram utilizados para fins específicos, como por exemplo: 1-dodecilsulfato-Na 1,04.10<sup>-4</sup> mol/L, para que o H<sub>2</sub> liberado durante a eletrodeposição se desprenda com maior velocidade evitando a formação de bolhas na liga aderida e (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1,287.10<sup>-1</sup> mol/L, para dar maior estabilidade ao banho.

Para a análise de composição do banho diagramas de especiação dos componentes em função do pH foram simulados usando os programas Hydra e Medusa (PUIGDOMENECH, 2004) para se conhecer as diferentes espécies em meio aquoso. Esses diagramas foram construídos nas concentrações máximas e mínimas de espécies químicas iônicas nos ensaios de eletrodeposição. A especiação foi realizada considerando as razões estequiométricas dos sais dos metais utilizados.

O substrato utilizado na eletrodeposição foi uma placa de cobre na forma quadrada com 2 cm de lado. Esta foi inicialmente polida e, em seguida imersa em soluções NaOH 10%, para realizar o desengraxe e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1% para ativação da superfície. Os ensaios foram realizados utilizando um eletrodo rotatório, um potenciostato/galvanostato, para controle da diferença de potencial elétrico entre o eletrodo de trabalho e o contraeletrodo, um banho termostático, para controle da temperatura e um medidor de pH. A densidade de corrente elétrica variou de 10 a 50 mA/cm<sup>2</sup> e a temperatura entre 25 e 60 °C. As eletrodeposições foram realizadas usando rotação catódica de 30 rpm. O potenciostato foi usado de forma galvanostática e o pH do banho foi aproximadamente 6. O contraeletrodo utilizado foi uma malha cilíndrica oca de platina conforme a Figura 1.

**Figura 1** – Esquema da célula de eletrodeposição



Para otimização do processo de eletrodeposição da liga de Co-W, foi

realizado um planejamento fatorial 2<sup>3</sup>, com 3 experimentos no ponto central totalizando 11 experimentos (BRUNS et al., 1995). Analisou-se a influência da concentração inicial de Cobalto no banho (C<sub>Co</sub>), densidade de corrente elétrica (I) e temperatura do banho (T) sobre rendimento farádico (ε).

Os experimentos foram realizados em ordem aleatória, para evitar o erro sistemático, as análises de regressão dos dados experimentais foram interpretadas utilizando-se o software *Statistica* 5.0 para estimar o rendimento farádico a partir das variáveis de entrada.

## 2.2 Eficiência de deposição.

A eficiência de deposição é uma grandeza que quantifica a carga elétrica utilizada para a realização da eletrólise. No caso das ligas de Co-W, a eficiência de deposição deve ser calculada a partir das Equações 3 e 4:



Para as ligas de Co-W em questão, a proporção mássica de Co-W foi determinada por EDX. Isto faz com que parte ponderada da massa eletrodepositada seja de Co e a outra de W. Assim, as cargas elétricas foram obtidas pelas Equações 5 e 6:

$$Q_{\text{Co}} = \frac{2 \cdot m_{\text{Co}} \cdot F}{M_{\text{Co}}} \quad (5)$$

$$Q_{\text{W}} = \frac{6 \cdot m_{\text{W}} \cdot F}{M_{\text{W}}} \quad (6)$$

sendo:

- Q<sub>Co</sub> é a carga elétrica necessária para eletrodeposição de Co na liga, em Coulombs;
- m<sub>Co</sub> é a massa de Co depositada sobre o substrato de cobre, em gramas (g);
- M<sub>Co</sub> é a massa atômica do Co, igual a 58,93 g/mol;

•  $F$  é a constante de Faraday, igual a 96.485,34 Coulomb/mol;

•  $Q_W$  é a carga elétrica necessária para eletrodeposição de W na liga, em Coulombs;

•  $m_W$  é a massa de W depositada sobre o substrato de cobre, em gramas (g);

•  $M_W$  é a massa atômica do W, igual a 183,85 g/mol.

Somando-se as Equações 5 e 6, obtém-se a Equação 7:

$$Q_u = Q_{Co} + Q_W \quad (7)$$

em que  $Q_u$ , dada em Coulombs, representa a carga elétrica utilizada para a eletrodeposição de determinada quantidade mássica de liga Co-W.

A carga elétrica total presente no sistema é dada pela Equação 8, expressa por:

$$Q = i \cdot t \quad (8)$$

sendo:

•  $Q$  é a carga elétrica total presente no sistema, dada em Coulombs;

•  $i$  é a intensidade da corrente elétrica, dada em Ampères (A);

•  $t$  é o tempo, dado em segundos (s).

A razão entre a carga elétrica utilizada e a carga total presente no sistema fornece a eficiência de deposição do processo, dada pela Equação 8:

$$\varepsilon = \frac{Q_u}{Q} \cdot 100 \quad (8)$$

sendo,  $\varepsilon$  dada em termos percentuais (%) e conhecida também como “rendimento farádico”.

### 2.3 Caracterização

As amostras da liga de Co-W foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura com Análise Química por Energia Dispersiva de Raios X (EDX). As micrografias dos substratos de cobre contendo

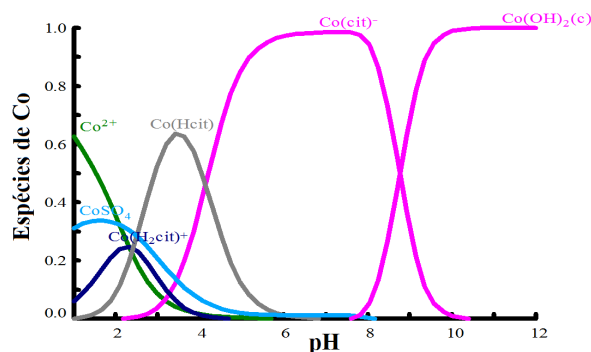
as ligas metálicas de tungstênio foram obtidas no microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca LEO, modelo LEO 440i com detector de EDX.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

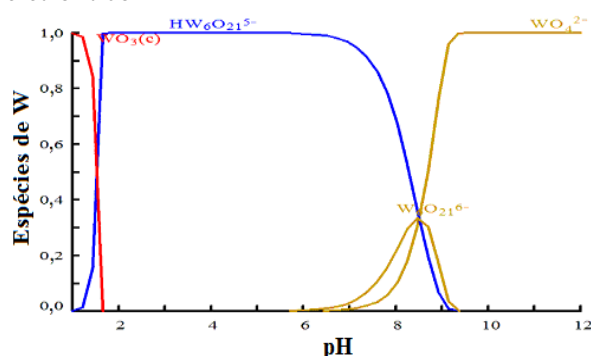
### 3.1 Especiação

O pH do banho influencia o potencial da descarga do hidrogênio e a composição dos complexos com os metais a serem depositados. Esses complexos dependem das condições de pH, concentração e força iônica para se estabelecerem. Neste contexto, os diagramas químicos de especiação metálicas, possuem o objetivo de determinar o pH dos banhos eletrolíticos para obtenção da liga Co-W. O pH dos banhos eletrolíticos afeta o processo de eletrodeposição, bem como determinam as diferentes espécies metálicas que podem existir nas soluções aquosas usadas durante as eletrólises.

**Figura 2** – Espécies de cobalto no banho eletrolítico



**Figura 3** – Espécies de tungstênio no banho eletrolítico



De acordo com os diagramas de especiação da Figura 2 é possível observar que, as espécies químicas  $\text{Co}^{2+}$  são complexadas pelo citrato de amônio na faixa de pH que vai de 5 a 8. Por outro lado, na Figura 3 as espécies químicas de W que surgem na faixa de pH em que o cobalto é complexado (pH = 5-8) são o meta-tungstato ácido e o meta-tungstato (PRASAD, 2007). Com base nesses dados, utilizou-se o banho eletrolítico com o pH apresentado após a sua preparação, sendo este valor em torno de 6.

### 3.2 Análises Químicas

A análise por Energia Dispersiva de Raios X (EDX) nos fornece uma composição química qualitativa e semiquantitativa dos metais presentes nos filmes bem como da homogeneidade dos mesmos quanto a sua composição. A partir do conhecimento da composição dos metais presentes no filme foi possível calcular a quantidade de massa depositada de cada metal e posteriormente a eficiência de deposição em cada experimento.

As análises de EDX foram realizadas no centro e nas bordas das amostras, para investigar a homogeneidade do sistema, conforme dados da Tabela 1.

**Tabela 1** – Porcentagens dos metais presentes em diferentes regiões dos substratos

Exp.	Centro		Borda	
	Co (%)	W (%)	Co (%)	W (%)
1	69,26	31,3	69,65	30,35
2	81,91	18,09	84,43	17,57
3	56,74	43,26	59,22	40,78
4	80,25	19,21	82,58	17,03
5	68,19	28,73	69,17	27,74
6	78,34	21,67	79,69	20,3
7	55,45	42,78	57,91	40,32
8	71,13	27,80	80,25	18,25
9	68,70	30,12	70,25	28,25
10	64,08	34,87	70,88	27,76
11	68,7	30,3	69,03	29,86

Pode-se observar, a partir da Tabela 1, comparando a porcentagem dos metais presentes no centro da amostra com a

porcentagem dos metais presentes na borda, uma mesma tendência na composição dos metais depositados, ou seja, quando o Co está presente em maior quantidade no centro, também se apresenta em maior quantidade na borda. Pode-se considerar que de modo geral todas as amostras são homogêneas, ou seja, os materiais se mostram uniformes em sua composição, o que indica uma distribuição de corrente por toda superfície do eletrodo, não ocorrendo efeito de borda.

Com o conhecimento das porcentagens em massa dos metais depositados no substrato de cobre foi possível realizar o cálculo de eficiência de deposição, baseando-se nas massas de Co e W em cada liga metálica, como apresentado na Tabela 2.

**Tabela 2** – Massas de Co e W presentes nas ligas

Exp.	$m_{\text{Co}}$ (g)	$m_{\text{W}}$ (g)
1	0,0445	0,01976
2	0,0573	0,0132
3	0,1153	0,0835
4	0,2991	0,0649
5	0,0394	0,01598
6	0,0564	0,0149
7	0,1335	0,0972
8	0,2789	0,0773
9	0,1432	0,0569
10	0,1552	0,0668
11	0,1555	0,0633

### 3.3 Planejamento experimental.

A Tabela 3 apresenta as variáveis utilizadas no planejamento fatorial, suas codificações e os níveis reais de cada variável.

**Tabela 3** - Valores reais e codificados das variáveis do planejamento experimental 2<sup>3</sup>

Variáveis	Níveis		
	(-1)	0	(+1)
$C_{\text{Co}}$ (mol/L)	0,1	0,2	0,3
$I$ (mA/cm <sup>2</sup> )	10	30	50
$T$ (°C)	25	42,5	60

Na Tabela 4 está apresentada a matriz do planejamento utilizado no processo de



otimização dos parâmetros do banho do sistema de eletrodeposição.

**Tabela 4** – Matriz do planejamento fatorial  $2^3$  da liga Co-W

Exp.	$C_{Co}$ (mol/L)	I (mA/cm <sup>2</sup> )	T (°C)	$\varepsilon$ (%)
1	-1	-1	-1	72,19
2	1	-1	-1	<b>86,61</b>
3	-1	1	-1	44,47
4	1	1	-1	82,20
5	-1	-1	1	62,26
6	1	-1	1	82,15
7	-1	1	1	51,61
8	1	1	1	80,32
9	0	0	0	75,01
10	0	0	0	83,16
11	0	0	0	82,00

A análise de variância (ANOVA) foi realizada com um nível de confiança de 95% para  $p < 0,05$ . Os resultados da ANOVA listados na Tabela 5 demonstram que o modelo estatístico é significativo e preditivo para  $p < 0,05$ .

Verificou-se que a concentração de sulfato de cobalto foi a variável de entrada que mais influenciou estatisticamente o processo.

**Tabela 5** – Resultados da ANOVA para eficiência de deposição

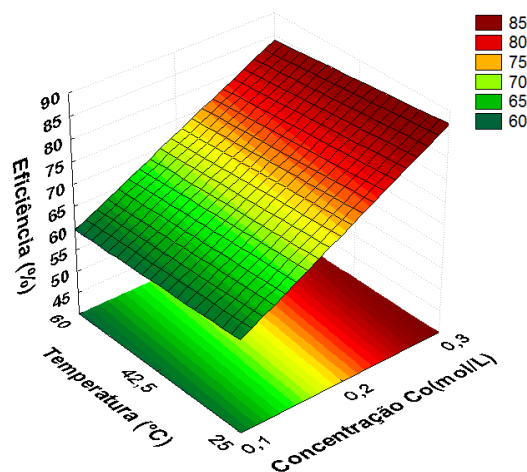
Fontes	Soma quadrática	Grau de liberdade	T	P
$C_{Co}$ (1)	41,49	1	4,28	0,012
I (2)	5,15	1	-1,89	0,130
T (3)	14,02	1	-0,38	0,717
Interação 1 e 2	24,33	1	1,36	0,243
Interação 1 e 3	15,41	1	-0,15	0,887
Interação 2 e 3	21,21	1	0,83	0,449

### 3.3 Efeito da concentração de $CoSO_4$

O estudo do efeito da concentração de sulfato de cobalto com relação à eficiência de deposição foi avaliado para a faixa de

concentrações apresentadas na Tabela 3. Na Figura 4 está apresentado o comportamento da eficiência de deposição com relação às concentrações de  $CoSO_4$  e temperaturas avaliadas. Foi observado que com o aumento da concentração do  $CoSO_4$  foram obtidos os maiores valores de eficiência de deposição (Tabela 4). O valor otimizado encontrado foi de 0,3 mol/L.

**Figura 4** – Superfície de resposta para eficiência de deposição de Co-W em função da concentração de  $CoSO_4$  e da temperatura em pH 6

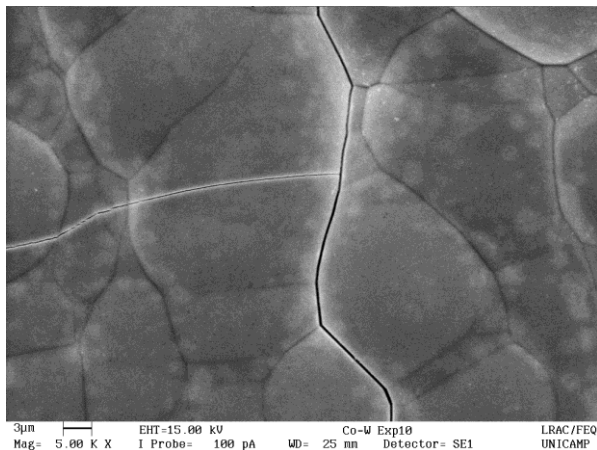


### 3.3 Análise morfológica das ligas de Co-W

As Figuras 5-9 mostram as micrografias obtidas no MEV para os revestimentos de Co-W. Observou-se que as morfologias das camadas apresentaram nódulos e certa uniformidade. Os nódulos esféricos na extensão da superfície e apresentaram uniformidade em termos de tamanho. Pode-se observar que na Figura 5, experimento 10, a liga possui trincas na superfície da camada de Co-W.

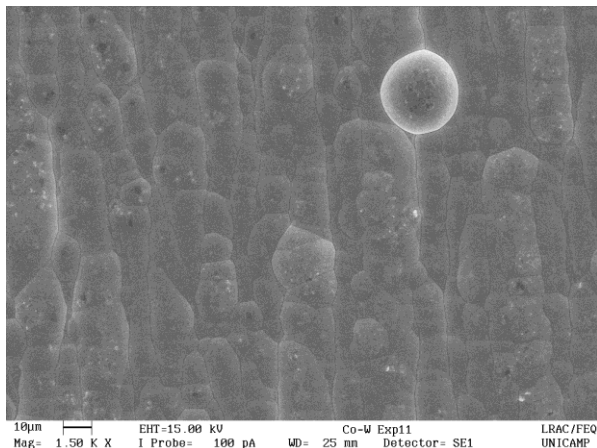
Como os átomos de W possuem raios atômicos maiores que os átomos de cobalto, isto gera deformações no retículo, que durante o processo de eletrodeposição promovem a formação de trincas. As trincas também podem estar associadas à tensão superficial entre os metais presentes na liga, o que pode comprometer seu desempenho de proteção contra corrosão, pois as trincas permitirão a passagem do eletrólito até o substrato.

**Figura 5** – Micrografia do revestimento de Co-W. Experimento 10, concentração de  $\text{CoSO}_4$  0,2 mol/L, temperatura 42,5°C e densidade de corrente 30 mA/cm<sup>2</sup>



Observa-se na Figura 6 que o revestimento de Co-W apresenta uma tendência de uniformidade na liga com poucos nódulos na superfície.

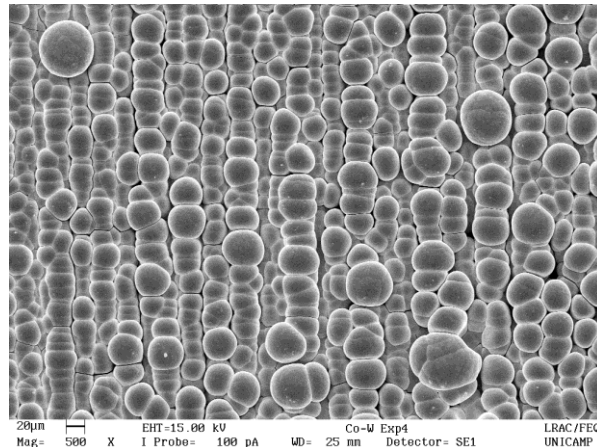
**Figura 6** – Micrografia da liga de Co-W. Experimento 11, concentração de  $\text{CoSO}_4$  0,2 mol/L, temperatura 42,5°C e densidade de corrente 30 mA/cm<sup>2</sup>



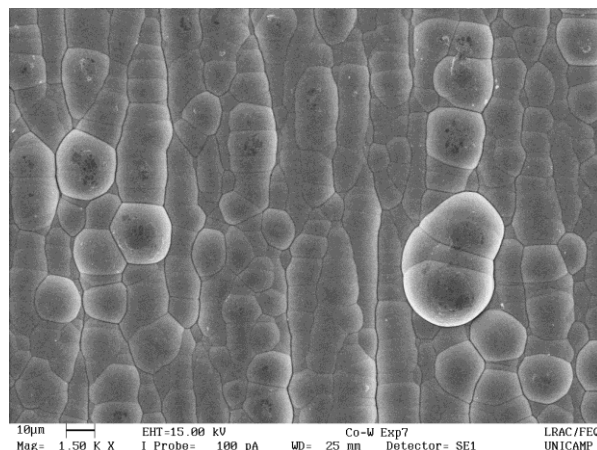
Comparando as Figuras 7 e 8 correspondentes respectivamente os experimentos 4 e 7, pode ser observado que revestimentos com maior quantidade de nódulos apresentam uma tendência a superposição de camadas com a formação de uma primeira camada sobre o substrato e uma codeposição sobre a camada Co-W, com a formação de nódulos isolados que vão

coalescendo e formando uma segunda camada.

**Figura 7** – Micrografia de Co-W. Experimento 4, concentração de  $\text{CoSO}_4$  0,3 mol/L, temperatura 60°C e densidade de corrente 10 mA/cm<sup>2</sup>

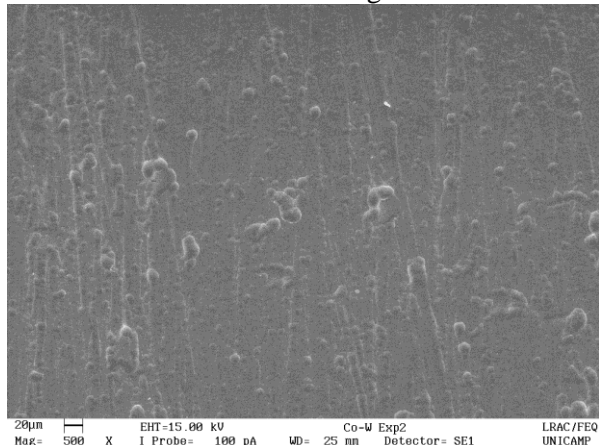


**Figura 8** – Micrografia dos eletrodepositos de Co-W. Experimento 7, concentração de  $\text{CoSO}_4$  0,3 mol/L, temperatura 25°C e densidade de corrente 30 mA/cm<sup>2</sup>



Observa-se ainda que o revestimento apresentado na Figura 9 correspondente ao experimento 2, além de ter obtido a maior eficiência de deposição também não apresentou trincas superficiais. Nesse caso, o revestimento foi homogêneo, compacto e com boa uniformidade.

**Figura 9** – Micrografia do experimento 2, concentração de  $\text{CoSO}_4$  0,3 mol/L, temperatura a  $25^\circ\text{C}$  e densidade de corrente igual a  $10 \text{ mA/cm}^2$



#### 4 CONCLUSÃO

Os resultados mostram que dentro da faixa de variáveis propostas, a maior porcentagem de deposição encontrada foi de 86,61% do experimento 2, utilizando concentração de sulfato de cobalto 0,3 mol/L, temperatura a  $25^\circ\text{C}$  e densidade de corrente igual a  $10 \text{ mA/cm}^2$ . As ligas obtidas apresentaram boa aderência.

#### REFERÊNCIAS

AZEVEDO, C. A. C.; WORMSBECKER, L. E.; ADAIME, L. M.; MILEK, J. L.; Scheer, s. **Corrosão em estruturas metálicas**. Disponível em: <<http://www.cesec.ufpr.br/metallica/patologias/corrosao.htm>>. Acesso em: 29 maio. 2015.

BRENNER, A. **Eletrodeposition of alloys – Principles and Practice**. v.1 e 2. New York: Academic Press, 1964.

DELAHAY, P. **Double layer and electrode Kinetics**. New York: Wiley Interscience, 1965.

GENTIL, V. **Corrosão**, Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A, 1996.

KOTZ, J. C.; TREICHEL, P. M. **Química Geral 2 e Reações Químicas**. São Paulo: Thomson Learning Edições, 2005.

PRASAD, S.; SANTANA, R. A. C; CAMPOS, A. R. N; LEITE, V. D. Potentiometric and conductometric studies on the system acid-isopolytungstate and the formation of lanthanum tungstates. **Eclética Química**, v.32, p.71-78, 2007.

PUIGDOMENECH, P. **Chemical Equilibrium Diagrams**. Stockholm, Sweden: Inorganic Chemistry Royal Institute of Technology (KTH), 2004.

WOLYNEC, S. Corrosão de metais: Definição e principais tipos. **Anais do Simpósio de Materiais de Construção: Durabilidade dos materiais e componentes de construção civil**. São Paulo, EP/USP, 1998. p.15-31.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao FAEPEX/UNICAMP e à FAPESP pelo apoio financeiro.