

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE EDUCAÇÃO E SAÚDE
CAMPUS DE CUITÉ

**ESTUDO COMPARATIVO DE CARACTERÍSTICAS FÍSICAS, QUÍMICAS E DE
RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE LIGAS METÁLICAS DE Fe-W E Co-W
OBTIDAS POR ELETRODEPOSIÇÃO**

CUITÉ - PB
2011

ÁDILA PRISCILLA GOMES RODRIGUES

**ESTUDO COMPARATIVO DE CARACTERÍSTICAS FÍSICAS, QUÍMICAS E DE
RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE LIGAS METÁLICAS DE Fe-W E Co-W
OBTIDAS POR ELETRODEPOSIÇÃO**

Monografia apresentada ao Curso de Licenciatura Plena em Química da Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Educação e Saúde, como forma de obtenção do Grau de Licenciatura.

Orientador: Prof. Dr. Gecilio Pereira da Silva

CUITÉ – PB

2011

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA NA FONTE
Responsabilidade Jesiel Ferreira Gomes – CRB 15 – 256

R696e Rodrigues, Ádila Priscilla Gomes.

Estudo comparativo de características físicas, químicas e de resistência à corrosão de ligas metálicas de Fé – W e Co – W obtidas por eletrodeposição. / Ádila Priscilla Gomes Rodrigues – Cuité: CES, 2011.

31 fl.

Monografia (Curso de Licenciatura em Química) – Centro de Educação e Saúde / UFCG, 2011.

Orientador: Dr. Gecílio Pereira da Silva.

1. Eletrodeposição. 2. Fé – W. 3. Co - W. 4. Ligas metálicas. I. Título.

CDU 544.654.2

ÁDILA PRISCILLA GOMES RODRIGUES

**ESTUDO COMPARATIVO DE CARACTERÍSTICAS FÍSICAS, QUÍMICAS E DE
RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE LIGAS METÁLICAS DE Fe-W E Co-W
OBTIDAS POR ELETRODEPOSIÇÃO**

Monografia apresentada ao Curso de Química, para obtenção do grau de licenciatura plena em
Química.

Aprovada em ___/___/___

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Gecilio Pereira da Silva (Orientador)

Prof. Dr. Paulo Sérgio Gomes da Silva

Prof. Dr. Otávio Luís de Santana

Dedico este trabalho à memória da minha avó materna, a pessoa com o olhar mais doce que conheci. Te amo pra sempre de coração!

AGRADECIMENTOS

Algumas pessoas marcam a nossa vida para sempre, umas porque nos vão ajudando na construção, outras porque nos apresentam projetos de sonho e outras ainda porque nos desafiam a construí-los. Quando damos conta, já é tarde para lhes agradecer. Gostaria de deixar aqui o meu muito obrigado a todas elas.

Agradeço primeiramente a Deus, minha fortaleza. É Ele que nos dota de sentido, razão e intelecto.

Aos meus pais e minha família, por todo o amor, carinho e compreensão, afinal, são eles que me “aturam” todos os dias.

Aos meus professores, pela paciência, colaboração e incentivo. Se hoje enxergo longe, é porque fui colocado em ombros de gigantes!

Meu orientador, Gecilio Pereira da Silva, sobretudo por ter me desafiado. Estava cheiinho de razão: as melhores coisas da vida acontecem de repente.

Lauro Pires Xavier Neto, o meu primeiro modelo de professor. Por sua “culpa”, vislumbrei um ideal nesta profissão.

Marciano Henrique de Lucena, coordenador do curso de Química, pelo seu grande coração e dedicação aos seus alunos.

Renato Alexandre Costa de Santana, pelas dicas e sugestões acadêmicas.

Aos meus amigos, em especial Emília e Lays, pelos contratempos passados juntos em busca de um ideal comum.

À UFCG, e especificamente ao CES e ao LEC e sua equipe de professores pelo espaço e tempo cedido para orientação desse trabalho.

Ao CNPq pela concessão da bolsa.

À UFC pelas análises de MEV e EDX, e hospitalidade prestada.

Enfim, sou grata a todos que contribuíram de forma direta ou indireta para realização deste trabalho.

“Foi o tempo que perdeste com a tua rosa, que fez a tua rosa tão importante”.

Antoine de Saint- Exupéry

RESUMO

Neste trabalho realizou-se um estudo comparativo das ligas Fe-W e Co-W obtidas por eletrodeposição a partir de soluções eletrolíticas formuladas com sais contendo os respectivos metais e citrato de sódio como complexante. As microgravias obtidas mostraram a presença de defeitos em camadas que podem influenciar as suas características de resistência à corrosão. Não foram utilizados aditivos nas soluções de eletrólitos para melhorar as características dos depósitos, no intuito de analisar os efeitos das características intrínsecas dos metais contidos no banho sobre o processo de eletrodeposição e as características das ligas. Verificou-se que em NaCl 0,1M as ligas de Co-W apresentaram maior potencial de corrosão, resistência de polarização e impedância. Portanto, as ligas de Co-W constituem revestimentos promissores contra corrosão.

Palavras-Chave: Eletrodeposição, Ligas Metálicas, Fe-W, Co-W.

ABSTRACT

In this work was carried out a comparative study of Fe-W and Co-W alloys obtained by electrodeposition from electrolytic solutions formulated with salts containing the respective metals and sodium citrate as complexing. The obtained micrographs showed the presence of defects in layers that may influence their corrosion resistance characteristics. No additives were used in the electrolyte solutions to improve the characteristics of the metals contained in the bath on the electrodeposition process and the characteristics of the alloys. It was found that in NaCl 0.1 molar Co-W alloy showed higher corrosion potential, polarization resistance and impedance. Therefore, the Co-W alloys represent promising anti-corrosion coatings.

Keywords: Electrodeposition, Alloys, Fe-W, Co-W.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Pilha de Daniell	15
Figura 2 - Curva de polarização esquemática em escala linear	21
Figura 3 - Diagrama de Nyquist, com o seu circuito equivalente.....	22
Figura 4 - Variação da composição com a densidade de corrente: a) liga Fe-W e b) Co-W	25
Figura 5 - Micrografias típica das ligas com ampliação de 3000 vezes: a) Fe-W e b) Co-W	25
Figura 6 - Curvas de polarização para as ligas a) Fe-W e b) Co-W. Taxa de varredura de 1 mV.s^{-1}	26
Figura 7 - Curvas de impedância para as ligas a) Fe-W e b) Co-W. Taxa de varredura de 1 mV.s^{-1}	27

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição do banho eletrolítico da liga Fe-W.	23
Tabela 2 - Composição do banho eletrolítico da liga Co-W.	23
Tabela 3 - Resultados das análises de corrosão da liga de Fe-W.	27
Tabela 4 - Resultados das análises de corrosão da liga de Co-W.	27

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

PNB – Produto Nacional Bruto

I – Corrente Elétrica

E – Campo Elétrico

E_e – Potencial de Equilíbrio

η – Sobreensão

R_p – Resistência de Polarização

E_{corr} – Potencial de Corrosão

EIE – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

R – Resistência

X – Reatância

Z – Impedância

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

EDX – Energia Dispersiva de Raios-X

PLP – Polarização Potenciodinâmica Linear

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	8
LISTA DE TABELAS	9
LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS	10
1 INTRODUÇÃO.....	12
2 REFERENCIAL TEÓRICO	14
2.1 Corrosão Eletroquímica	14
2.2 Proteção Contra a Corrosão.....	15
2.3 Eletrodeposição.....	17
2.4 Curvas de Polarização	19
2.5 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	21
3 METODOLOGIA	23
3.1 Eletrodeposição.....	23
3.2 Caracterização das Ligas.....	23
3.3 Composição das Ligas	24
3.4 Ensaios de Corrosão	24
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	25
5 CONCLUSÃO.....	28
REFERÊNCIAS	29

1 INTRODUÇÃO

A corrosão pode ser definida como o desgaste, resultante da modificação química ou estrutural de um material provocado pela ação de agentes do meio ambiente. Gentil (1996) define a corrosão como “a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos.” Dessa forma, quando um material metálico interage com o meio ambiente onde está inserido ocorre, em geral, o surgimento de um processo de corrosão, consequência direta dessa interação, afetando a durabilidade e o desempenho desse material.

O desenvolvimento industrial das últimas décadas evidencia a necessidade de se desenvolver novos materiais para aplicações contra a corrosão. Devido ao aumento da poluição ambiental, que tem tornado o meio ambiente mais agressivo aos metais, o custo da corrosão representa uma importante porcentagem do produto nacional bruto dos países, estimado no Brasil na década de 70 em 3,5% do PNB (GENTIL, 1996). Entretanto, o prejuízo com a corrosão não é apenas de ordem econômica, devido à manutenção ou substituição dos materiais corroídos, como é o caso da corrosão em tubulações residenciais, veículos, eletrodomésticos, entre outros. Mas, em outros casos, pode ocasionar graves acidentes com consequências sérias, tanto para a preservação da natureza quanto do ser humano, como, por exemplo, a perfuração de tubulações de condução de gases combustíveis, podendo causar incêndios ou contaminação, ou ainda queda de pontes e viadutos. Pode-se verificar, portanto, que a proteção contra a corrosão é importante, tanto do ponto de vista tecnológico como do ponto de vista social e ambiental (GENTIL, 1996).

Dentre os vários métodos empregados para a prevenção da corrosão vem se destacando cada vez mais os revestimentos metálicos. Como exemplos, podem ser citados os revestimentos de zinco e de cromo. Com relação a este último, há um interesse crescente em buscar camadas alternativas, apesar da camada de cromo apresentar importantes propriedades do ponto de vista industrial, como boa resistência à corrosão, somada à elevada dureza mecânica. Esta busca se deve, principalmente, a dois inconvenientes de interesse prático que podem, no futuro próximo, limitar ou mesmo abolir o uso industrial desse revestimento: a) esta camada é obtida eletroquimicamente a partir de banhos contendo íons Cr^{6+} , que são reconhecidamente tóxicos e carcinogênicos; e b) a dureza desta camada é bastante reduzida quando a temperatura de operação é superior à ambiente. Portanto, um dos temas de grande interesse atual é a busca por revestimentos alternativos, capazes de associar, além das

propriedades de resistência à corrosão e mecânica, formulações que sejam ecologicamente aceitáveis na sua produção. Como consequência, estas também originarão produtos de corrosão mais adequados ao meio ambiente, não vindo a contaminar mananciais hídricos, quando da lixiviação destes produtos pela chuva ou qualquer outro processo de lavagem a que sejam submetidos (CAPEL et al., 2003)

Com o propósito de se obter propriedades específicas, dois ou mais metais podem ser codepositados como uma liga metálica, resultando em propriedades superiores às oriundas da eletrodeposição de um único metal. A principal vantagem de se usar o método da eletrodeposição para obter estes revestimentos é o controle de parâmetros importantes, como composição química, composição de fases e microestrutura (LANDOLT, 1966). Dentre os revestimentos que têm sido citados como alternativas ao cromo destacam-se as ligas M-W, com M = Fe, Co e Ni (BROOMAN, 2004), que podem apresentar uma combinação de propriedades de grande interesse tecnológico, como elevada dureza, associada à resistência ao desgaste mecânico e químico.

Vários trabalhos têm sido publicados abordando o uso dessas ligas, embora a maioria envolva a otimização de parâmetros operacionais para a obtenção de ligas de boa qualidade. Contudo, faz-se necessário o desenvolvimento de trabalhos referentes às análises comparativas de características físicas, químicas e de resistência à corrosão para diferentes ligas em condições similares de eletrodeposição.

Neste trabalho foram obtidas ligas a partir de eletrólitos com as mesmas relações molares de concentração e condições operacionais de densidade de corrente, temperatura, pH e carga aplicada. Visando compreender como os fatores intrínsecos à natureza química dos metais Fe e Co influenciam o processo de eletrodeposição dessas ligas. Análises comparativas de composição química, microestrutura, amorficidade e rendimento de corrente catódica, podem contribuir para avaliar os modelos de mecanismos de eletrodeposição propostos na literatura para a codeposição do tungstênio.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Corrosão Eletroquímica

Quando os metais reagem tendem a perder elétrons, sofrendo oxidação e, conseqüentemente, corrosão.

A corrosão é um fenômeno bastante comum no nosso cotidiano e está intimamente ligada com a redução da vida útil dos materiais, estando presente nas mais diversas situações.

Segundo Wolynech (2003), a corrosão de metais ocorre em diferentes meios:

- corrosão em meios aquosos (90 %);
- oxidação e corrosão quente (8 %);
- corrosão em meios orgânicos (1,8 %);
- corrosão por metais líquidos (0,2 %).

A corrosão em meio aquoso é a mais comum, uma vez que os processos corrosivos ocorrem com mais freqüência no meio ambiente, onde se tem a água como solvente principal. Conseqüentemente, nesse meio o mecanismo de corrosão é essencialmente eletroquímico.

A eletroquímica objetiva o estudo de sistemas que produzem eletricidade a partir de reações de oxirredução (células galvânicas) ou de sistemas nos quais ocorrem processos de oxirredução ao receberem eletricidade (eletrolise). “A corrosão eletroquímica é um processo espontâneo, passível de ocorrer quando o metal está em contato com um eletrólito, onde ocorrem, simultaneamente, reações anódicas e catódicas” (MERÇON et al., 2004). As reações envolvem a transferência de elétrons da região anódica (oxidação) para a região catódica (redução). Em resumo, tem-se uma reação do tipo:



Nesse processo, o agente redutor será a espécie que contém o elemento redutor e o agente oxidante contém o elemento oxidante. O fluxo de elétrons se dá, portanto, do redutor em direção ao oxidante.

Uma pilha eletroquímica, na qual processos químicos espontâneos levam a geração de corrente elétrica, é composta por eletrodos imersos em uma solução eletrolítica e conectados por um fio condutor (MELO, 2007). Um exemplo clássico é a pilha de Danyell (Figura 1). Materiais metálicos imersos na solução eletrolítica apresentam heterogeneidades físicas ou químicas responsáveis por potenciais eletroquímicos diferentes, fazendo com que íons metálicos se dissolvam na solução ou adiram ao metal, levando à formação da pilha (GEMELLI, 2001)

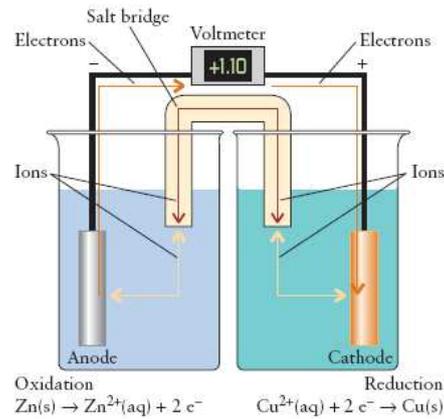


Figura 1 - Pilha de Daniell
 Fonte: Atkins, 2006.

Gemelli (2001) define o condutor como um sistema no interior do qual se encontram cargas elétricas livres. Aplicada uma diferença de potencial entre dois pontos do condutor, tais cargas se deslocam, constituindo uma corrente elétrica. A direção convencional da corrente, I , é a do deslocamento das cargas positivas, que é a mesma direção do campo elétrico, E , aplicado. A solução eletrolítica é um condutor que envolve, simultaneamente, as áreas anódica e catódica (MERÇON et al., 2004), e o eletrodo é o sistema formado pelo metal e pela solução eletrolítica vizinha. Dessa forma, eletrodos e solução eletrolítica são os componentes básicos onde ocorrem os fenômenos eletroquímicos (TICIANELLI e GONZALES, 2005).

2.2 Proteção Contra a Corrosão

“A corrosão é um permanente desafio ao homem, pois quanto mais a ciência cria, evolui e a tecnologia avança, mais ela encontra espaço e maneiras de se fazer presente” (MERÇON et al., 2004), daí a importância do uso de técnicas que previnam a corrosão. Os processos mais empregados para esse fim são a proteção catódica e anódica, os revestimentos e os inibidores de corrosão. Assim, nas últimas décadas têm sido desenvolvidos e estudados novos materiais mais resistentes e duradouros com a finalidade de se evitar ou minimizar os inconvenientes causados pelos processos corrosivos.

As ligas metálicas amorfas vêm atraindo a atenção de muitos pesquisadores nos últimos anos e as possibilidades de aproveitamento tecnológico destes materiais em diferentes setores industriais têm estimulado cada vez mais o estudo das propriedades físicas e químicas das mesmas. Estes materiais são também denominados de “ligas vítreas” ou “ligas não-

crystalinas” e se caracterizam por exibirem boas propriedades mecânicas, magnéticas, elétricas e, de um modo geral, apresentam uma resistência à corrosão superior aos materiais cristalinos convencionais (NAGEL, 1982). Assim, os metais e suas correspondentes ligas se mostram como revestimentos protetores de substratos metálicos, sendo bastante utilizados nos diversos setores industriais, propiciando a geração de novas tecnologias a partir do desenvolvimento de novos materiais. Por outro lado, todos os materiais metálicos interagem com o meio ambiente onde estão inseridos, levando, de um modo geral, ao surgimento de um processo de corrosão, consequência direta desta interação.

Como os metais e as ligas formam sistemas termodinamicamente estáveis com o meio ambiente, não poderiam deixar de ser usados numa atmosfera como a terrestre. O fato das velocidades de reação dos metais no meio ambiente, tanto no caráter natural como artificial, ocorrerem lentamente, é o que permite o uso destes materiais em nosso mundo. Se protegidos convenientemente, controla-se sua corrosão e consegue-se aumentar sua durabilidade.

Como exemplos de eletrodépósitos convencionais com vastas aplicações, pode-se mencionar os de zinco, níquel e cromo. Os eletrodépósitos de zinco sobre materiais ferrosos são, em nível mundial, os mais extensamente utilizados como revestimentos protetores contra a corrosão. Os de níquel são os mais utilizados no revestimento de cobre e suas ligas, e como camada intermediária para revestimentos de cromo decorativo. As finas camadas de cromo decorativo também são extensamente utilizadas, embora as camadas de “cromo duro”, aplicadas sobre ligas de ferro com elevadas espessuras, ainda permanecem como um dos mais importantes revestimentos para aplicações onde são requeridas elevada dureza mecânica e resistência ao desgaste e à corrosão.

Apesar do cromo apresentar propriedades interessantes do ponto de vista industrial, a partir da última década tem sido crescente o interesse em camadas alternativas, devido ao risco ao meio ambiente e à saúde humana. Assim, as ligas metálicas amorfas de tungstênio com metais do grupo do ferro têm sido reportadas na literatura como materiais muito promissores para substituir o cromo e até mesmo para competir com as denominadas “superligas metalúrgicas” (ELIAZ et al., 2004). O interesse na eletrodposição de tungstênio em forma de ligas está associado ao fato de que este é atóxico, não-carcinogênico e apresenta propriedades interessantes, como:

- o mais alto ponto de fusão ($3.410\text{ }^{\circ}\text{C}$), 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 ($0,487\text{ cal/cm }^{\circ}\text{C}$);

- alta densidade (19,3 g/cm³);
- elevada dureza mesmo em altas temperaturas;
- a mais alta resistência à tração (410 kg/mm²); e
- muito resistente à corrosão, não sendo atacado por qualquer 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 torna 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 alcalino (TSAI et al., 2001).

2.3 Eletrodeposição

A eletrodeposição é o processo pelo qual um revestimento metálico é aplicado sobre uma superfície através de uma corrente elétrica, geralmente contínua. Em consequência do desenvolvimento dos geradores de corrente contínua a prática da eletrodeposição se tornou o processo mais utilizado para a proteção dos metais (SANTANA, 2003). Este processo é economicamente importante, uma vez que se consegue revestimentos adequados com uma camada homogênea e de baixa espessura (GENTIL, 1996). Nesse processo, o material a ser protegido é colocado como cátodo de uma cuba eletrolítica, onde o eletrólito é um sal do metal a ser usado no revestimento, podendo o ânodo ser, também, o metal a ser depositado (GENTIL, 1996).

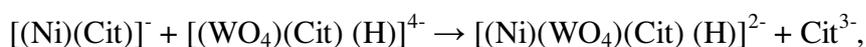
Até o presente, a eletrodeposição do tungstênio no estado puro, a partir de soluções aquosas contendo tungstato de sódio (Na₂WO₄) ou qualquer outro composto solúvel que contenha este elemento, não tem sido conseguida, e isto tem sido amplamente relatado por vários pesquisadores (YOUNES et al., 2003). Isso ocorre porque o tungstênio possui o mais alto ponto de fusão (3.410 °C), o que torna impossível depositá-lo termicamente sobre a superfície de qualquer outro metal, uma vez que este último muda de fase.

Por outro lado, não há dificuldade experimental na eletrodeposição do tungstênio com metais do grupo do ferro, com auxílio de algum agente complexante (NASU et al., 2004). Um fenômeno similar é observado na eletrodeposição de Mo ou Re com Fe, Co ou Ni. Assim, a

eletrodeposição das ligas Ni-W e Ni-Mo são classificadas como deposição induzida (BRENNER, 1963), 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 do ferro.

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 se utiliza o citrato de sódio (WANG et al., 2003). 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 e 40 mA·cm⁻² (ELIAZ et al., 2004). O conteúdo de tungstênio das ligas situa-se entre 5 e 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 WO₄²⁻ em relação aos íons metálicos Fe²⁺, Co²⁺ ou Ni²⁺ (ELIAZ et al., 2004). Por outro lado, ligas com teores muito elevados de tungstênio 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 (ELIAZ et al., 2004).

Em relação ao mecanismo de eletrodeposição das ligas M-W (M = Fe, Co ou Ni), 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 tungstênio ao estado metálico (OBRADOVÍC et al., 2003). A segunda propõe que a eletrodeposição do tungstênio ocorre em decorrência da formação de um complexo precursor, como, por exemplo, [(Ni)(WO₄)(Cit) (H)]²⁻ ou [(Ni)(WO₄)₂(H₂)(Cit)]³⁻, formados de acordo com as reações (YOUNES et al., 2003):



ou ainda:



O modelo da formação de complexos precursores tem sido o mais aceito 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 (ELIAZ et al., 2004).

Vários pesquisadores estão em concordância em relação aos parâmetros operacionais de obtenção das ligas M-W (M = Fe, Co ou Ni) pelo processo de eletrodeposição, e diversos trabalhos mostram que algumas destas ligas podem apresentar resistência à corrosão, dureza e estabilidade térmica muito superiores aos revestimentos de cromo (BROOMAN, 2004). 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 (WANG et al., 2003). Também tem sido dada ênfase especial ao estudo das propriedades de resistência à corrosão ao efeito dos tratamentos térmicos sobre a microestrutura e a dureza dos eletrodepósitos. (WANG et al., 2003). A maioria das publicações ainda está restrita 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 Fe-W, Co-W e Ni-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 ampliar a 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 mecanismo de formação das camadas metálicas.

2.4 Curvas de Polarização

Quando um metal está submerso em uma solução, a interface eletrodo/eletrólito apresenta duas camadas elétricas de sinais opostos, conhecida como *dupla camada* (GEMELLI, 2001). A primeira camada é composta das cargas negativas da superfície do metal e moléculas de solvente adjacentes à superfície, e a segunda camada é formada pelas cargas positivas dos íons metálicos solvatados. Com a formação da dupla camada, a velocidade, tanto no sentido da oxidação, quanto no sentido da redução, será a mesma, estabelecendo-se, assim, um potencial de equilíbrio (E_e) característico da reação. Se, por um

processo qualquer (por exemplo, por imposição de um potencial externo), este potencial for alterado, diz-se que o eletrodo sofreu polarização e as condições de equilíbrio foram desfeitas. A extensão da polarização, medida com relação ao potencial de equilíbrio, é chamada de sobretensão ou sobrepotencial (η) (WOLYNEC, 2003):

$$\eta = E - E_e$$

Se η for positivo, tem-se uma polarização anódica, e se η for negativo, uma polarização catódica. Quando a polarização for anódica (potencial mais nobre), criam-se condições para a remoção dos elétrons produzidos na reação procedendo no sentido de dissolução anódica. Se a polarização for catódica (potencial menos nobre), tem-se um suprimento de elétrons e a reação procede no sentido de deposição catódica (WOLYNEC, 2003).

A velocidade das reações de eletrodo depende do potencial, variando linearmente com a densidade de corrente conforme a lei de Faraday. Medindo-se a densidade de corrente em função do potencial, ou vice-versa, obtém-se uma *curva de polarização*, que fornece informações sobre a cinética das reações de eletrodo (GEMELLI, 2001).

Quando se impõe variação contínua do potencial ou da corrente, têm-se, respectivamente, as curvas de polarização potencioestática ou galvanostática. No método potencioestático, aplicam-se diferentes potenciais entre o eletrodo de trabalho (material a ser estudado) e um eletrodo de referência. Mede-se a corrente estacionária que se estabelece após um certo tempo no circuito elétrico entre o eletrodo de trabalho e um eletrodo inerte auxiliar. Este método permite ao operador manter um potencial constante desejado entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência. O método galvanostático utiliza uma fonte de corrente contínua que permite impor uma corrente constante. Mede-se a diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e um eletrodo de referência (GEMELLI, 2001). Geralmente um mesmo aparelho pode trabalhar como potencioestato ou como galvanostato.

Pode-se obter informações sobre a velocidade de corrosão, controlada pela transferência de cargas, através de medidas de resistência a polarização (R_p). A resistência de polarização é definida como o inverso da inclinação da reta tangente à curva de densidade de corrente exatamente no potencial de corrosão (E_{corr}), como mostrado na Figura 2:

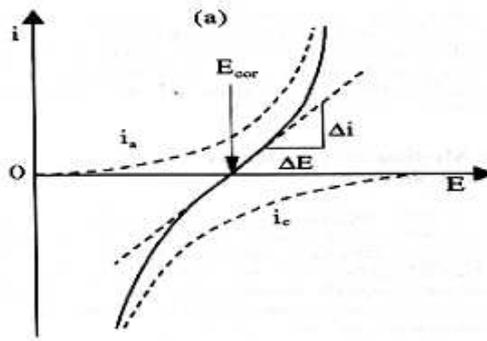


Figura 2 - Curva de polarização esquemática em escala linear
 Fonte: Tese de doutorado: Santana, 2007.

2.5 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) possibilita prever a maneira como o revestimento se comportará com o tempo, em relação ao processo corrosivo, conduzindo à avaliação da impedância eletroquímica, que pode informar a qualidade protetora de revestimentos. A técnica trabalha com sinais alternados de corrente e tensão, de acordo com a frequência, e é particularmente sensível a pequenas variações no sistema, tais como espessura de camada, porosidade, cristalinidade, entre outras.

Um sinal alternado de potencial, de pequena amplitude, aplicado em um sistema constituído de uma interface eletrodo/solução, origina um sinal alternado de corrente como resposta. A razão entre a perturbação e a resposta corresponde à impedância do sistema, ou seja, a medida da resistência ao fluxo da corrente elétrica através do circuito (SANTANA, 2006).

Quando uma voltagem alternada é aplicada a um circuito, a corrente resultante pode ser determinada utilizando a lei de Ohm ($V = IR$), através da substituição da resistência R pela reatância X de cada elemento passivo em questão. Dessa forma, é possível representar qualquer reatância, ou a impedância Z de uma combinação de reatâncias, como um vetor em um plano real-imaginário, de acordo com o diagrama de Argand (SANTANA, 2007).

Uma forma de representar a variação da impedância com a frequência é o diagrama de Nyquist (Figura 3), o qual é uma extensão do diagrama de Argand, utilizando a frequência como uma variável (SANTANA, 2007). O diagrama de Nyquist é a forma mais usada para expressar os resultados obtidos através da técnica de impedância. Este consiste de uma série de pontos, cada um representando a grandeza e a direção do vetor de impedância para uma frequência particular. Este diagrama é construído em um plano complexo (real-imaginário) de coordenadas cartesianas, onde se tem nas abscissas a parte real (termos resistivos) e nas

ordenadas a parte imaginária (termos capacitivos ou indutivos). Tanto a mudança de fase quanto a amplitude são dependentes da frequência e os dados de impedância para uma determinada amostra são obtidos sob uma larga variação de frequência (100 kHz a 10 mHz), o que possibilita a construção do diagrama de Nyquist (WOLYNEC, 2003).

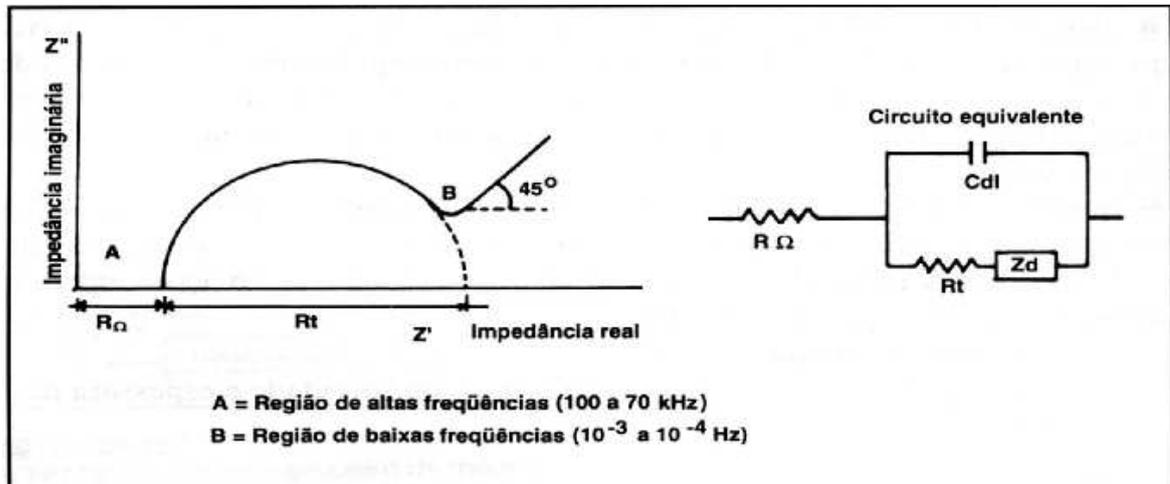


Figura 3 - Diagrama de Nyquist, com o seu circuito equivalente
 Fonte: Tese de doutorado: Santana, 2007.

Quanto maior for a impedância do sistema tanto mais passivo será este sistema, ou seja, maior será a restrição do referido sistema à condução de corrente, significando que a taxa de corrosão ou densidade de corrente de corrosão ao longo do sistema de análise será a mais baixa possível (WEST, 1970). Inversamente, quanto menor a impedância tanto menor será a restrição à passagem corrente, corrente esta que está associada ao processo eletroquímico de corrosão.

3 METODOLOGIA

3.1 Eletrodeposição

Todos os eletrodepósitos foram obtidos usando a metodologia experimental já estabelecida na literatura (GUOYING et al., 2007). A composição dos banhos eletrolíticos é mostrada nas Tabelas 1 e 2. Utilizou-se como eletrodo de trabalho uma chapa plana de cobre de 8,0 cm², e como eletrodo auxiliar uma malha de platina. A eletrodeposição 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.

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
FeSO ₄ .7H ₂ O	8,34	Fonte de Fe
NaC ₆ H ₅ O ₇ .2H ₂ O	52,93	Complexante

Tabela 2 - Composição do banho eletrolítico da liga Co-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	52,93	Complexante

3.2 Caracterização das Ligas

As ligas de Fe-W e Co-W foram caracterizadas para avaliar sua composição química e características micro-estruturais, como caráter amorfo, existência de trincas e resistência à corrosão. A morfologia superficial 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 eletrodepósitos. As micrografias superficiais foram feitas sem que as amostras sofressem qualquer tipo de tratamento anterior,

como polimento ou ataque químico superficial. Foi utilizado um microscópico eletrônico de varredura PHILIPS, modelo XL-30.

3.3 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.

3.4 Ensaios de Corrosão

Os ensaios eletroquímicos de corrosão foram feitos em meio de NaCl 0,1 M, 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* (PPL) e, posteriormente, por *Espectroscopia de Impedância Eletroquímica* (EIE). Utilizou-se um postentioestado/galvanostato Autolab PG STATE 30. Para a coleta dos dados e tratamento dos resultados foi utilizado um computador com *software* GPES, para as medida de PLP e FRA2 para EIE. As curvas de PPL foram obtidas com uma taxa de varredura de 1 mV·s⁻¹ e os valores de potencial de corrosão e de resistência de polarização foram obtidos diretamente das curvas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

As figuras 4a e 4b mostram a variação da composição química das ligas com a densidade de corrente. Observa-se que os teores de W se mantêm próximos a 20 at%, com leve tendência de aumento em densidades de corrente mais elevadas, enquanto que os de Fe e Co, em cada caso, mantêm-se próximos a 80 at%, com leve tendência de diminuição em densidades de corrente mais elevadas.

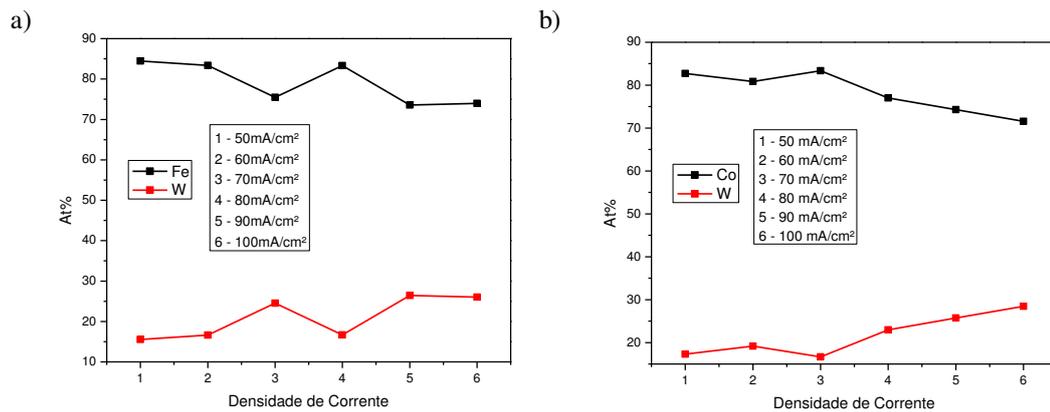


Figura 4 - Variação da composição com a densidade de corrente: a) liga Fe-W e b) Co-W

As micrografias superficiais típicas das ligas são mostradas nas Figuras 5a e 5b. Ambas exibiram defeitos estruturais na forma de falhas e superposição de camadas, as quais, possivelmente, influenciarão suas características de resistência à corrosão. A liga Co-W apresentou defeitos mais acentuados que as de Fe-W. A tendência à superposição de camadas, bem como a formação de micro-trincas, ocorre, geralmente, em ligas obtidas em densidades de corrente elevadas, devido ao aumento de tensões internas provocadas pelas distorções estruturais internas. Estas distorções podem ser causadas pela intensa evolução de hidrogênio durante o processo de eletrodeposição ou devido às características intrínsecas dos constituintes metálicos das ligas.

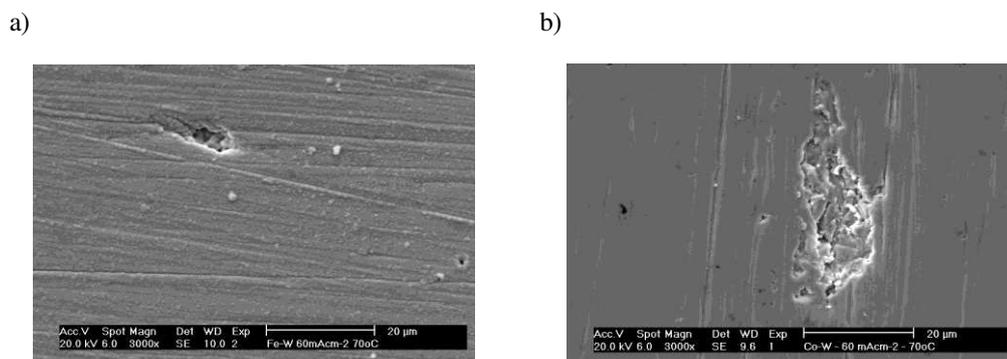


Figura 5 - Micrografias típicas das ligas com ampliação de 3000 vezes: a) Fe-W e b) Co-W

As figuras 6a e 6b mostram as curvas de polarização para as ligas de Fe-W e Co-W, respectivamente. Observou-se que os potenciais de corrosão (E_{corr}) para a liga de Fe-W não variaram significativamente com a densidade de corrente, mesmo considerando-se que o teor de W nas mesmas variou, aproximadamente, entre 16,0 e 26,0 at %. Isto indica que a resistência à corrosão dessas ligas pode ser associada não somente à composição química, mas, também, de forma significativa à presença de imperfeições nas mesmas.

Em relação ao sistema Co-W, verifica-se que ocorrem variações significativas de potenciais de corrosão com a variação da composição química, quando o teor de W varia aproximadamente de 18,0 a 30,0 at %. As ligas que exibiram os potenciais de corrosão mais positivos foram as que apresentaram os menores teores de W. As curvas de polarização para essas ligas indicam que, durante o processo de corrosão, ocorre a formação de uma camada de passivação. Esses resultados também mostram que a resistência à corrosão dessas ligas pode ser associada não somente à composição química mas, também, de forma significativa à presença de imperfeições nas mesmas. Uma análise comparativa entre as duas ligas mostra que as de Co-W exibem caráter mais nobre que as de Fe-W em todos os experimentos. Os dados de resistência à polarização (R_p) estão em concordância com os de potencial de corrosão (E_{corr}), pois a liga Co-W exibe maiores valores de R_p do que a liga Fe-W em todos os experimentos. Os resultados demonstram, a partir dos dados termodinâmicos de E_{corr} e dos parâmetros cinéticos de R_p (tabelas 3 e 4), que as ligas de Co-W apresentaram-se mais resistentes à corrosão nas condições estudadas.

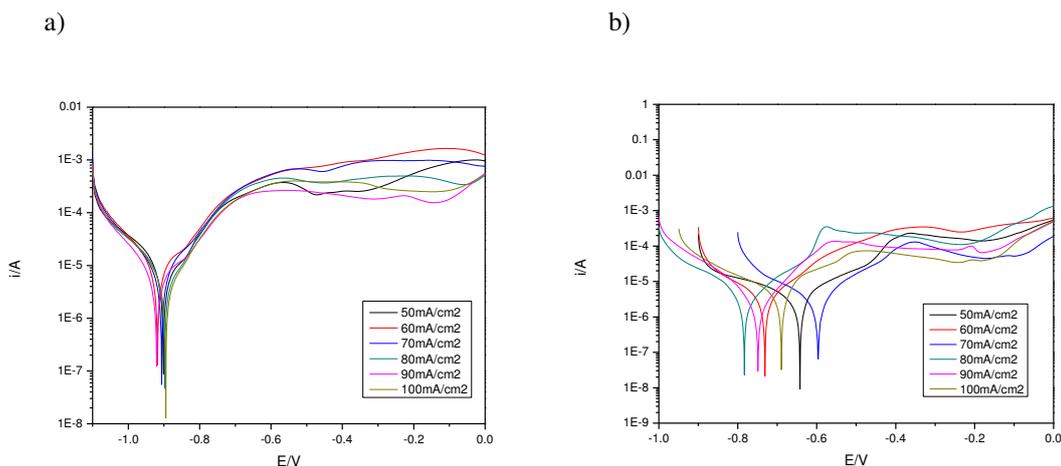


Figura 6 - Curvas de polarização para as ligas a) Fe-W e b) Co-W. Taxa de varredura de $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

Tabela 3 - Resultados das análises de corrosão da liga de Fe-W.

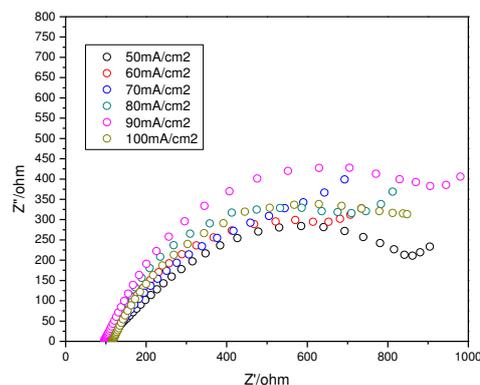
Corrente (mA/cm ²)	E _{corr} (V)	R _p (Ohm)
50	- 0,902	3,06x10 ³
60	- 0,918	2,55x10 ³
70	- 0,906	3,13x10 ³
80	- 0,898	3,68x10 ³
90	- 0,920	3,92x10 ³
100	- 0,895	4,32x10 ³

Tabela 4 - Resultados das análises de corrosão da liga de Co-W.

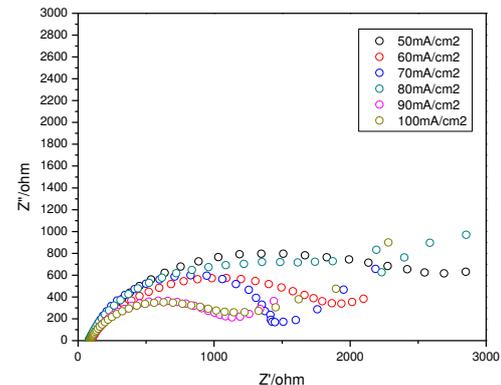
Corrente (mA/cm ²)	E _{corr} (V)	R _p (Ohm)
50	- 0,642	8,33x10 ³
60	- 0,731	6,65x10 ³
70	- 0,597	8,82x10 ³
80	- 0,783	7,04x10 ³
90	- 0,749	9,59x10 ³
100	- 0,690	5,30x10 ³

Experimentos de espectroscopia de impedância eletroquímica foram feitos no intuito de confirmar os resultados obtidos pelas curvas de polarização. As figuras 7a e 7b mostram os diagramas obtidos. Os resultados mostram que a liga de Co-W apresenta valores mais altos de resistência total em relação à liga de Fe-W, indicando que a taxa de corrosão ao longo do sistema de análise é menor. Esses resultados confirmam os obtidos anteriormente nas curvas de polarização. Os diagramas obtidos para as ligas Co-W mostram a ocorrência de dois arcos capacitivos correspondentes a dois processos de transferência de carga, típicos de ocorrência de passivação e dissolução, como constatado anteriormente.

a)



b)

Figura 7 - Curvas de impedância para as ligas a) Fe-W e b) Co-W. Taxa de varredura de 1 mV.s⁻¹

5 CONCLUSÃO

A presença de defeitos nas micrografias é atribuída a ausência de aditivos niveladores de superfície nas soluções eletrolíticas e a intensa evolução de hidrogênio durante a eletrodeposição, decorrente das elevadas densidades de corrente empregadas. Também devem ser consideradas as características químicas dos constituintes metálicos Co, Fe e W, como seus raios atômicos ($\text{Fe} = 1,26 \text{ \AA}$, $\text{Co} = 1,25 \text{ \AA}$ e $\text{W} = 1,41 \text{ \AA}$). Diferenças significativas de raios atômicos podem contribuir decisivamente para a formação de defeitos estruturais, causados por distorções e tensões internas na rede cristalina. Em relação a estes parâmetros, pode-se constatar que a liga Co-W deve exibir mais defeitos do que a liga Fe-W. Esse resultado é confirmado pelos parâmetros eletroquímicos e pelas micrografias das mesmas.

Analisando os resultados a partir dos valores dos potenciais de corrosão dos metais Co ($E^\circ = -0,250\text{V}$) e Fe ($E^\circ = -0,440\text{V}$) e de suas posições na série eletroquímica, conclui-se que os resultados experimentais estão de acordo com o esperado. O caráter mais nobre do Co se reflete na liga Co-W, uma vez que a mesma apresentou valores mais positivos de potenciais de corrosão e maior resistência a corrosão. Pode-se concluir que as ligas de Co-W, como obtidas neste estudo, reúnem as melhores características de resistência à corrosão para substituir os revestimentos de cromo.

Estudos posteriores deverão ser feitos no intuito de iniciar uma discussão crítica em relação ao mecanismo de codeposição do tungstênio mais aceito.

REFERÊNCIAS

- BRENNER, A.. *Electrodeposition of Alloys*. Ed. Academic Press, New York, 1963.
- BROOMAN, E., W. *Metal Finishing*. 2004, 102.
- CAPEL, H.; SHIPWAY, P. H.; HARRIS, S. J.. *Wear*. 2003, p. 1-7.
- DAMOS, F. S.; MENDES, R. K.; KUBOTA, L. T.. *Aplicações de QCM, EIS e SPR na investigação de superfícies e interfaces para o desenvolvimento de (bio)sensores*. Quím. Nova [online]. 2004, vol.27, n.6, p. 970-979. ISSN 0100-4042.
- DONTEN, M.; STOJEK, Z.. *J. of Appl. Electrochim*. 2004, 26, 665.
- ELIAZ, N.; SRIDHAR, T. M.; GILEADI, E. *Electrochim Acta*. 2004, p. 01-10.
- FERREIRA, A. B. H.. *Miniaurélio Século XXI: o minidicionário da língua portuguesa*. 5ª ed. Rev. Ampliada. – Rio de Janeiro: Nova Fronteira, 2001.
- GEMELLI, E.. *Corrosão de materiais metálicos e sua caracterização*. Rio de Janeiro: LTC, 2001, p. 5-37.
- GENTIL, V.. *Corrosão*. Rio de Janeiro: LTC , 1996. p. 01-55.
- GUOYING W. ; HONGLIANG G.; XIAO Z.; QIONG W.; JUNYING Y.; BAOYAN W.. *Effect of organic additives on characterization of electrodeposited Co-W thin films*. Applied Surface Science 253 (2007) 7461–7466.
- LANDOLT, D. *Electrochimica Acta*. 1994, 39, 107.
- MELO, F. C.. *Estudo das condições do banho para eletrodeposição da liga Ni-W-B resistente à corrosão sobre aço carbono*. Monografia. Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo (PRH-25) para o Setor de Petróleo e Gás PRH-ANP/MCT, Universidade Federal de Campina Grande: Brasil, 2007.
- MERÇON, F.; GUIMARÃES, P.I.C; MAINIER, F.B.. *Corrosão: um exemplo usual de fenômeno químico*. Química nova na escola. Nº 19, maio 2004, p. 11-14.
- NAGEL, S. R.. *Advanced Chemical Physics*. Vol 5, Wiley, New York, 1982.
- NASU, T.; SAKURAI, M.; KAMIYAMA, T.; USUKI, T.; UEMURA, O.; TOKUMITSU, K. YAMASAKI, T. *Mat. Sci. Engng*. 2004.
- SANTANA, R.A.C.. *Desenvolvimento de ligas especiais resistentes à corrosão para o revestimento de dutos, reservatórios e equipamentos ligados ao petróleo e derivados*. Dissertação de Mestrado. Departamento de engenharia química, Universidade Federal de Campina Grande: Brasil, 2003.

SANTANA, R.A.C.; PRASAD, S.; CAMPOS, A.R.N.; ARAÚJO, F.O.; SILVA, G.P.; LIMA-NETO, P.. *Electrodeposition and corrosion behaviour of a Ni–W–B amorphous alloy*. Journal of Applied Electrochemistry., 2006, 36, p.105-113.

SANTANA, R.A.C.. *Otimização do processo de eletrodeposição das ligas Co-Mo e Ni-Co-Mo para mistigar o efeito da corrosão*. Tese. Departamento de engenharia de processos, Universidade Federal de Campina Grande: Brasil, 2007.

SILVA, G. P.. *Estudos de Propriedades Físicas e Químicas de Eletrodepósitos Amorfos de Ni-Cr-P e Ni-W-P*. Tese. Departamento de Química, Universidade Federal do Ceará: Brasil, 2005.

TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ E. R.. *Eletroquímica: princípios e aplicações*. 2 ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2005, p. 14-24.

TSAI, Y. Y.; WU, F.B.; CHEN, Y. I.; PENG, P. J.; DUH, J.G.; TSAI, S. Y.. *Surf. Coat. Technol.* 2001, 146-147, 502-507.

WANG, F.; WATANABE, T.. *Mat. Sci. Engng.* 2003, A349, p. 183-190.

WEST, J. M.. *Electrodeposition and corrosion processes*. 2 ed. New York, 1970, 206.

WOLYNEC S.. *Técnicas eletroquímicas em corrosão*. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2003.

YOUNES-METZLER, O.; ZHU, L.; GILEADI, E.. *The anomalous codeposition of tungsten in the presence of nickel*. Electrochimica Acta, 2003, 48, p. 2551-2562.