



PRPG | Pré-Reitoria de Pós-Graduação
 PIBIC/CNPq/UFPG-2008

CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE LIGAS METÁLICAS AMORFAS DE Ni-W-P

Alex Messias Marques¹, Gecílio Pereira da Silva²

RESUMO

Neste trabalho foi desenvolvido um estudo sobre eletrodeposição de ligas de Ni-W-P em célula de Hull, buscando-se simular a obtenção das mesmas em condições industriais. Assim, foram obtidas ligas em amplas faixas de densidade de corrente, e foram avaliadas as suas propriedades físicas, químicas, e de resistência a corrosão. As caracterizações físicas e químicas foram feitas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV; VEGA-XMU; TESCAM) e Energia Dispersiva de Raios-X (EDX; acoplado ao MEV) respectivamente. A resistência à corrosão foi avaliada por meio das técnicas de Polarização Potenciodinâmica Linear (PPL) utilizada para determinação dos potenciais de corrosão, utilizando um postentostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT30 conectado a um computador pelo software GPES (General Purpose Electrochemical System) e pela técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) que 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. Para as medidas de EIE foi utilizado um postentostato/galvanostato AUTOLAB, modelo PGSTAT30, conectado a um computador pelo programa FRA. Os eletrodepósitos com as melhores características de aderência, uniformidade e estabilidade em termos de composição foram obtidos aplicando-se uma corrente de 1,0 Ampère e a 70°C. A partir desse estudo, constatou-se que o processo de eletrodeposição dessas ligas em escala industrial pode ser viável, uma vez que em diferentes condições operacionais de densidade de corrente, foram obtidas ligas com características similares em relação a composição química, a morfologia e a resistência à corrosão.

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

ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION OF AMORPHOUS ALLOYS OF NI-W-P

ABSTRACT

This work was carried out a study on electrodeposition of Ni-W-P alloy cell in Hull, is trying to simulate the conditions obtaining in the same industry. Thus, alloys were obtained in wide ranges of current density, and evaluated their physical properties, chemical, and resistance to corrosion. The physical and chemical characterizations were made by Scanning Electron Microscopy (SEM; VEGA-XMU; TESCO) and Energy Dispersive X-ray (EDX, attached to SEM) respectively. The corrosion resistance was evaluated using the techniques of Potentiodynamic Linear Polarization (PLP) used to determine the potential of corrosion using a postentostato / Galvanostatic Autolab PGSTAT30 connected to a computer by the software GPES (General Purpose Electrochemical System) and the technique of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) that works with alternating-current signals and voltage according to the frequency, and is particularly sensitive to small changes in the system, such as layer thickness, porosity, crystallinity, and others. For measures of EIS was used postentostato / Galvanostatic Autolab, model PGSTAT30, connected to a computer by the FRA. The electrodeposits with best features of adhesion, uniformity and stability in terms of composition were obtained by applying a current of 1.0 Amp and 70 °C. From this study it was found that the process of electrodeposition of alloys on an industrial scale may be feasible, since in different operating conditions of the current density were obtained from alloys with similar characteristics in relation to chemical composition, morphology and resistance to corrosion.

¹ Aluno de Curso de Licenciatura em Química, Centro de Educação e Saúde - CES, UFPG, Cuité, PB, E-mail: alex_sossego@hotmail.com

² Prof. Doutor, Centro de Educação e Saúde - CES, UFPG, Cuité, PB, E-mail: gecpiops@ufcg.edu.br

Keywords: Alloys, Hull Cell, Ni-W-P

INTRODUÇÃO

Muitos trabalhos têm demonstrado que eletrodepósitos amorfos de Ni-W-P exibem excelentes propriedades mecânicas e de resistência à corrosão, sendo inclusive apontadas como potenciais substitutos aos revestimentos de cromo. A obtenção dessas ligas pode ser feita por diferentes técnicas, contudo, a eletrodeposição tem sido a mais destacada. A eletrodeposição permite 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. Neste trabalho, ligas de Ni-W-P, foram obtidas em célula de Hull, que simula a obtenção do revestimento em escala industrial. Utilizou-se o tungstênio como elemento de liga uma vez que o mesmo apresenta excelentes propriedades de interesse industrial: elevada temperatura de fusão (2800°C), elevado módulo de elasticidade (699 GPa), baixo coeficiente de expansão térmica ($5,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) e elevada dureza (18 a 22 GPa), mantendo-se relativamente estável até cerca de 1000°C. Busca-se assim nas ligas Ni-W-P as mesmas propriedades exibidas pelo tungstênio puro. Várias citações na literatura têm asseverado que essas ligas constituem-se em potenciais substitutos aos revestimentos convencionais de cromo, os quais tem sido utilizados por décadas em diversas aplicações na indústria química, automobilística, bélica, entre outros. A substituição do cromo como revestimento metálico se faz urgente, uma vez que as legislações ambientais em nível mundial, estão restringindo cada vez mais a sua utilização. Tem sido amplamente divulgado que o cromo é uma substância carcinogênica e que provoca sérios danos a ecossistemas terrestres e aquáticos. Entretanto, o cromo também apresenta uma séria limitação de uso por razões técnicas, pois, quando exposto a elevadas temperaturas apresenta sérios defeitos estruturais, levando ao comprometimento de suas propriedades mecânicas. Frente a estas questões, buscou-se a obtenção de revestimentos de Ni-W-P em condições que simulam a eletrodeposição em escala industrial e fazer um estudo comparativo de suas propriedades em relação às dos revestimentos de cromo duro convencional. Foram estudados os efeitos da extensa variação de densidade de corrente, durante a síntese das ligas e seu efeito sobre a composição química, a morfologia superficial, a resistência à corrosão e a dureza das mesmas. Os resultados foram então comparados com os parâmetros obtidos a partir dos revestimentos de cromo convencional. Para a caracterização física e química utilizamos a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV; VEGA-XMU; TESCAM) e Energia Dispersiva de Raios-X (EDX; acoplado ao MEV), a resistência à corrosão foi avaliada por meio das técnicas de Polarização Potenciostática Linear (PPL) utilizada para determinação dos potenciais de corrosão, utilizando um potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT30 conectado a um computador pelo software GPES (General Purpose Electrochemical System) obtendo curvas de polarização que representam a relação entre o potencial do eletrodo aplicado e a correspondente corrente medida no potenciostato, e pela técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) que 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. Para as medidas de EIE foi utilizado um potenciostato/galvanostato AUTOLAB, modelo PGSTAT30, conectado a um computador pelo programa FRA.

MATERIAL E MÉTODOS

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Físico-Química no Centro de Educação e Saúde da Universidade Federal de Campina Grande – PB.

Os eletrodepósitos foram obtidos em uma célula de Hull, a partir do eletrólito com a composição química mostrada na tabela 1. Como cátodo utilizou-se um painel de aço carbono 1010 com área geométrica de 70 cm^2 , 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 ou 2,0 Adm^{-2} e carga de 500 C.

COMPONENTE	CONCENTRAÇÃO (g/L)	FUNÇÃO
$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	80,72	Fonte de tungstênio
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	4,04	Fonte de níquel
Na_2HPO_4	14,20	Fonte de fósforo
H_3BO_3	11,43	Ajuste de pH
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	9,00	Ajuste de pH
$\text{NaC}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	60,00	Complexante
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaSO}_4$	0,03	Redutor de tensão superficial

TABELA 1 - Composição do banho eletrolítico.

A figura 1 representa um diagrama esquemático da célula de Hull que permitiu a obtenção dos eletrodepósitos em uma ampla faixa de densidade de corrente. 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 na figura correspondente, 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 catodo mais próxima ao anodo. 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 Am^{-2} , I é a corrente aplicada em A, e L o comprimento ao longo do painel de eletrodeposição (catodo) em cm.

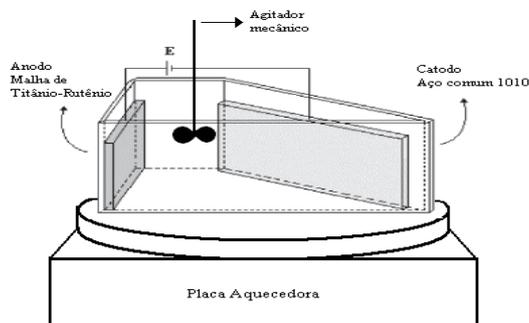


FIGURA 1. Diagrama esquemático da célula de Hull

A figura 2 mostra um painel típico de célula de Hull, revestido com a liga Ni-W-P. Pode-se observar que o revestimento recobriu toda a extensão do painel e que não existe ocorrência de falhas ou descontinuidades.



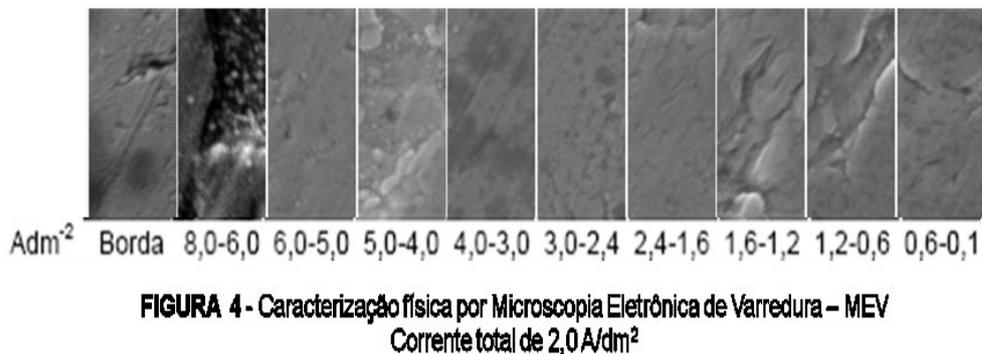
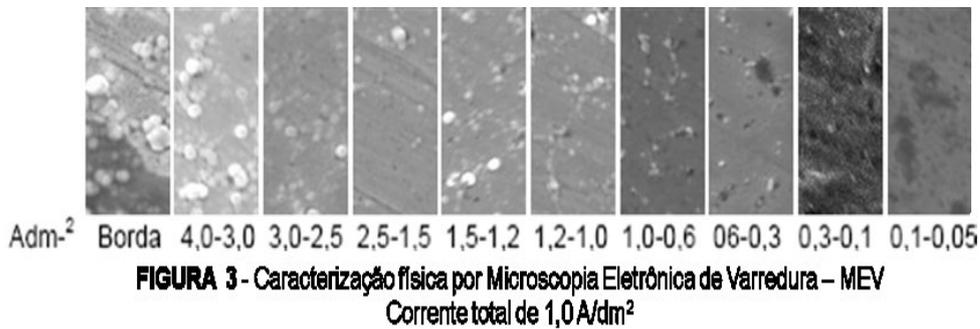
A caracterização da morfologia foi realizada por microscopia eletrônica de Varredura (MEV), utilizando-se um microscópio Philips modelo XL-30. As micrografias superficiais foram feitas sem

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.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As figuras 3 e 4 mostram as micrografias das ligas obtidas com corrente total aplicada na célula de Hull, de 1,0 e 2,0 Adm^{-2} , que correspondem as seguintes faixas de densidade de corrente ao longo do painel: 0,05 a 4,00 Adm^{-2} e 0,10 a 8,00 Adm^{-2} . Observa-se uma variação na morfologia das ligas com a variação da densidade de corrente, sendo que as ligas obtidas com corrente total de 1,0 Adm^{-2} apresentam-se mais uniformes, principalmente nas densidades de corrente mais altas.



O gráfico 1 e 2 mostram a composição química das ligas em 1,0 e 2,0 Adm^{-2} . 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.

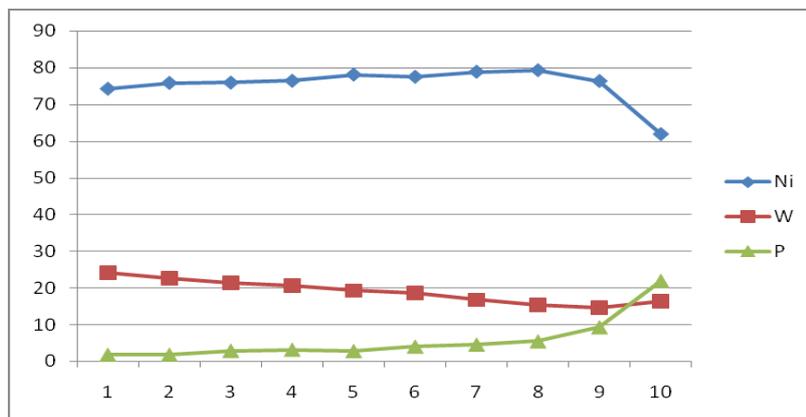


Gráfico 1 – Composição química em 1,0 A dm⁻².

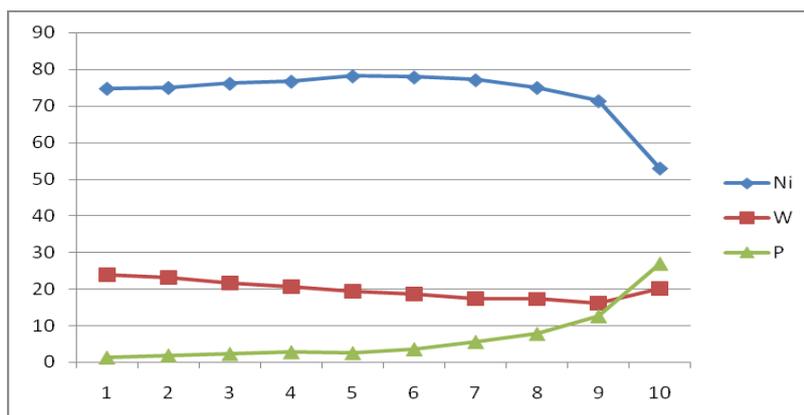


Gráfico 2 – Composição química em 2,0 A dm⁻².

CONCLUSÕES

Foram obtidos eletrodepósitos aderentes e uniformes em toda a extensão dos painéis de célula de Hull. Os resultados mostram que as ligas de Ni-W-P apresentam uma grande estabilidade em termos de morfologia e composição em amplas faixas de densidades de corrente, o que as tornam muito promissoras para obtenção em condições industriais. A composição química da liga sugere que esta apresente boa resistência à corrosão. Contudo essa suposição deverá ser posteriormente avaliada, através de técnicas apropriadas.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela bolsa de Iniciação Científica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- OLIVEIRA, A. L. M., Santana R. A. C., Colares R. P., Shiva Prasad, Silva, G. P. **INTERCORR-2008** (148)
- 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.
- 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.; 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.
- CERNE, J. L.; Machado, S. A. S.; Avaca, L. A.; **Desenvolvimento e testes de uma cela de Hull rotatória multieletródica na eletrodeposição da Liga Ni-Zi** – *Química Nova*, 19(3), 1996.