

JOSÉ ANDERSON MACHADO OLIVEIRA

**ESTUDO DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS E DE COMPOSIÇÃO PARA O
ENRIQUECIMENTO DE TUNGSTÊNIO NA LIGA Ni-W**

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

Orientador: Prof. Dr. Paulo Sérgio Gomes da Silva

CUITÉ-PB
2014




JOSÉ ANDERSON MACHADO OLIVEIRA

**ESTUDO DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS E DE COMPOSIÇÃO PARA O
ENRIQUECIMENTO DE TUNGSTÊNIO NA LIGA Ni-W**

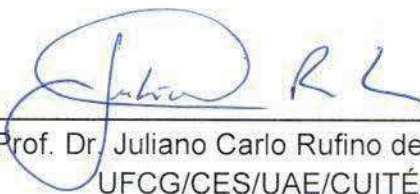
Monografia apresentada ao Curso de
Química da UFCG/CES, para obtenção do
grau de licenciatura plena em Química.

Aprovada em: 22 / 07 / 2014.


BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Paulo Sérgio Gomes da Silva
UFCG/CES/UAE/UITÉ
(Orientador)



Prof. Dr. Juliano Carlo Rufino de Freitas
UFCG/CES/UAE/UITÉ
(Examinador)



Prof. Dr. Renato Alexandre Costa de Santana
UFCG/CES/UAE/UITÉ
(Examinador)



Biblioteca Setorial do CES.

Junho de 2021.

Cuité - PB

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

O48e Oliveira, José Anderson Machado.

Estudo dos parâmetros operacionais e de composição para o enriquecimento de tungstênio na liga Ni-W. / José Anderson Machado Oliveira – Cuité: CES, 2014.

46 fl.

Monografia (Curso de Licenciatura em Química) – Centro de Educação e Saúde / UFCEG, 2014.

Orientador: Paulo Sérgio Gomes da Silva.

1. Composição. 2. Enriquecimento. 3. Ligas de Ni-W. I.
Título.

CDU 54

Dedico este trabalho aos meus familiares, em especial aos meus pais: Josineide de Azevedo Machado Oliveira e Antônio Dias de Oliveira, por todo apoio e contribuição.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar meus sinceros agradecimentos a todos que de maneira direta ou indireta contribuíram em minha formação acadêmica:

A DEUS: *“Quando abro a porta de uma nova descoberta já encontro Deus lá dentro.”*
(Albert Einstein).

Aos meus familiares. Em especial aos meus pais: Antônio Dias de Oliveira e Josineide de Azevedo Machado Oliveira.

Aos meus colegas de curso. Aqueles que fizeram parte de minha turma desde o início e aos que conheci no decorrer do curso.

Aos alunos e professores do Laboratório de Eletroquímica e Corrosão (LEC), por toda contribuição. Em especial a José Eudes de Lima Santos, por todo apoio na utilização dos softwares e equipamentos do laboratório.

Aos meus professores. Em especial aos professores Dr. Marciano Henrique de Lucena Neto e Dr. Gecílio Pereira da Silva, por terem me inserido e orientado na pesquisa científica.

Ao professor Dr. Paulo Sérgio Gomes da Silva, pela orientação.

Aos professores Dr. Juliano Carlo Rufino de Freitas e Dr. Renato Alexandre Costa de Santana por aceitarem participar da banca de avaliação deste trabalho.

Ao laboratório de Ensaios Mecânicos CCT/UAEMA, onde as análises de dureza foram realizadas.

À Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), ao Centro de Educação e Saúde (CES) e ao Laboratório de Eletroquímica e Corrosão (LEC).

Enfim, deixo a todos o meu simples e sincero: muito obrigado!

"A persistência é o caminho do êxito"

Charles Chaplin.

RESUMO

A eletrodeposição de ligas metálicas é um processo mais sofisticado do que a de metais puros, pois, requer um maior refinamento dos parâmetros operacionais para sua obtenção. Na codeposição de ligas unem-se as características dos constituintes metálicos para obter depósitos de melhor qualidade. As excelentes propriedades físicas e químicas do tungstênio agregadas às do níquel contribuem para o aumento na nobreza das ligas Ni-W. As soluções utilizadas para a obtenção dos depósitos foram preparadas com água destilada e deionizada, utilizando-se reagentes de alta pureza analítica. Como agentes complexantes utilizaram-se o tartarato e o oxalato de sódio associados. Avaliaram-se os parâmetros operacionais e de composição para o enriquecimento de tungstênio na liga Ni-W. O pH da solução foi ajustado para três valores estudados neste trabalho: 7, 5 e 3. Adicionou-se ácido sulfúrico para promover a solubilização dos reagentes e para avaliar a influência do pH na composição química da liga. Observou-se que a proporção entre os metais Ni e W variam de acordo com a diminuição no valor do pH da solução eletrolítica. Sendo o pH a única variável no processo de eletrodeposição, nota-se que a diminuição do mesmo favorece o aumento na proporção percentual em massa de tungstênio no depósito obtido. A liga tratada termicamente na temperatura de 600 °C apresentou uma inversão na proporção percentual em massa entre Ni e W, tal fato pode ser explicado pela possível migração do níquel para o substrato de cobre nesta temperatura. Notou-se um aumento considerável na dureza da liga quando submetida ao tratamento de 600 °C. Os resultados obtidos das curvas de polarização, obtidas em meio de NaCl 0,1 M, demonstram as características de resistência à corrosão das ligas estudadas. Observa-se uma elevação do potencial de corrosão com o decréscimo do pH, e conseqüentemente um aumento da resistência de polarização. Este comportamento está associado ao maior teor de W na liga obtida no menor valor de pH estudado.

Palavras-Chave: Composição, Enriquecimento, Ligas de Ni-W.

ABSTRACT

The electrodeposition of alloys is more sophisticated than that of pure metals process therefore requires further refinement of operational parameters for obtaining it. In codeposition of alloy unite the characteristics of metal deposits for better quality constituents. The excellent physical and chemical properties of tungsten nickel aggregated to contribute to the increase in the nobility of Ni-W alloys. The solutions used to obtain the deposits were prepared with distilled and deionized water, using high purity analytical reagents. As complexing agents were used tartrate and sodium oxalate members. Evaluated the operational and composition for the enrichment of tungsten in Ni-W parameters. The pH of the solution was adjusted to three values studied in this work: 7, 5 and 3. Sulfuric acid to promote the solubilization of the reactants and to evaluate the influence of pH on the chemical composition of the alloy. It was observed that the ratio between the metals Ni and W vary according to the decrease in pH value of the electrolytic solution. The pH being the only variable in the electroplating process, it was noted that the decrease of the same favors the increase in the percentage mass ratio in tungsten deposit obtained. The alloy annealed at temperature of 600 °C showed a reversal in percentage mass ratio between Ni and W, this fact can be explained by the possible migration of nickel to copper substrate at this temperature. We noticed a considerable increase in the hardness of the alloy when subjected to the treatment of 600 °C. The results of the polarization curves obtained in NaCl 0,1M, demonstrate the features of corrosion resistance of the alloys studied. It is observed an increase of corrosion potential with decreasing pH, and hence an increase in polarization resistance. This behavior is associated with higher content of W in the alloy obtained at the lowest pH studied.

Keywords: Composition, Enrichment, Ni-W alloys

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Formas de corrosão (PONTE, 2003).....	17
Figura 2. Voltamograma ilustrando características de eletrólitos típicos para a deposição de metais em substrato semiconductor (SELIGMAN, 2002).....	22
Figura 3. Eletrodo de trabalho (substrato de cobre).....	25
Figura 4. Célula tri-eletrodo utilizada no sistema eletrolítico de deposição.....	27
Figura 5. Eletrodo auxiliar: (a) platina em formato de lâmina e (b) platina em formato de espiral.....	28
Figura 6. Eletrodo de referência (ECS).....	29
Figura 7. Sistema utilizado nos ensaios eletroquímicos de corrosão.....	29
Figura 8. Sistema utilizado nos ensaios de Voltametria Cíclica.....	30
Figura 9. Composição percentual em massa (wt.%) de Ni e W nos valores de pH estudados.....	32
Figura 10. Espessura da camada depositada nos valores de pH estudados.....	33
Figura 11. Imagens do substrato de cobre: a) antes do processo de eletrodeposição e b) depois do processo de eletrodeposição (liga de Ni-W).....	34
Figura 12. Composição percentual em massa (wt.%) de Ni e W da liga obtida em pH 7, após o tratamento térmico.....	35
Figura 13. Espessura da camada e dureza da liga obtida em pH 7, após o tratamento térmico.....	36
Figura 14. Micrografias ópticas da liga de Ni-W (400 vezes); a) pH = 3, b) pH = 5 e c) pH = 7.....	37
Figura 15. Micrografias ópticas da liga Ni-W (400 vezes), após os tratamentos térmicos.....	38
Figura 16. Potencial de corrosão (E_{corr}) e Resistência à polarização (R_p) nos valores de pH estudados.....	39
Figura 17. Curvas de Polarização Potenciodinâmica Linear (PPL) da liga Ni-W nos valores de pH estudados.....	40
Figura 18. Diagramas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) da liga Ni-W nos valores de pH estudados.....	41
Figura 19. Voltamograma da liga de Ni-W obtida em pH 7.....	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição química do banho eletrolítico utilizado na deposição da liga Ni-W.....	31
Tabela 2. Composição e espessura de camada (depósito) da liga de Ni-W.....	32
Tabela 3. Composição, espessura de camada e dureza da liga Ni-W (após os trat. térmicos).....	34
Tabela 4. Valores de (E_{corr}) e (R_p) da liga de Ni-W.....	39

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

- η – Sobretenção
- $^{\circ}\text{C}$ – Grau Celsius
- μm – Micrômetro
- b – Coeficiente de Tafel
- C – Coulomb
- cm^2 – Centímetro Quadrado
- Cu – Cobre
- dm^3 – Decímetro Cúbico
- E_{corr} – Potencial de Corrosão
- ECS** – Eletrodo de Calomelano Saturado
- EDX** – Energia Dispersiva de Raios-X
- EF** – Eficiência Faradáica
- EIE** – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
- exp* – Exponencial
- f – Frequência
- g – Grama
- HV** – Vickers
- Hz** – Hertz
- I – Corrente Elétrica
- i_o – Corrente de Troca
- i_{ox} – Corrente de Oxidação
- i_{red} – Corrente de Redução
- $\text{k}\Omega$ – Kilo Ohms
- L – Litro
- log** – Logaritmo
- M – Concentração Molar (Molaridade)
- m – Massa
- mA** – Miliampère
- mL** – Mililitro
- mol** – Quantidade de Matéria

mV – Milivolt

NACE – National Association of Corrosion Engineers

Ni – Níquel

Ni-W – Liga de Níquel e Tungstênio

OCP – Potencial de Circuito Aberto

pH – Potencial Hidrogeniônico

PPL – Polarização Potenciodinâmica Linear

R_p – Resistência à Polarização

rpm – Rotações Por Minuto

s – Segundo

V – Volume

W – Tungstênio

Wt.% - Percentual em Massa

Z – Impedância

ΔE – Variação de Potencial

Δi – Variação de Corrente

ω – Aceleração Angular

Φ – Ângulo de Fase

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES	8
LISTA DE TABELAS	9
LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS	10
1. INTRODUÇÃO	13
2. REFERENCIAL TEÓRICO	15
2.1. Corrosão	15
2.2. Eletrodeposição	17
2.3. Eletrodeposição de ligas de Ni-W	19
2.4. Voltametria Cíclica	20
2.5. Polarização Potenciodinâmica Linear (PPL)	22
2.6. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	24
3. METODOLOGIA	25
3.1. Procedimento experimental	25
3.2. Parâmetros operacionais (Eletrodeposição)	26
3.3. Análise de composição química das Ligas:	27
3.4. Caracterização das Ligas	27
3.5. Ensaios Eletroquímicos de Corrosão	27
3.6. Tratamento Térmico	30
3.7. Voltametria Cíclica	30
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	31
5. CONCLUSÃO	43
REFERÊNCIAS	44

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO

A utilização de metais na produção de diversos materiais remota desde os primórdios da humanidade. Os metais e suas ligas tiveram tamanha importância que determinados períodos antigos foram denominados sob a referência do metal nele predominante. Com a evolução da metalurgia, novas técnicas foram desenvolvidas no processamento e obtenção dos metais, dessa forma, utilizando-se as novas tecnologias, o desenvolvimento e aplicação de metais e suas ligas têm possibilitado diversos avanços tecnológicos e científicos em diversas áreas (SILVA et al., 2008).

Fundada em 1944 nos Estados Unidos a NACE (National Association of Corrosion Engineers), é uma importante associação mundial voltada ao estudo da corrosão e dos processos de proteção anticorrosiva. Nota-se que os estudos da corrosão como ciência e tecnologia são relativamente novos em comparação com outras áreas da ciência (GENTIL, 1996).

Problemas decorrentes de processos corrosivos estão presentes nas mais variadas atividades, como exemplo, temos: as indústrias química, naval, de construção civil, petrolífera, automobilística, petroquímica, entre outras; nos meios de transporte metroviário, aéreo, ferroviário, marítimo, rodoviário; nos meios de comunicação como os sistemas de telecomunicação; na odontologia em próteses dentárias; na medicina ortopédica; em monumentos e esculturas (obras de arte), etc. Os custos e perdas referentes aos processos corrosivos são exorbitantes e difíceis de calcular, dessa forma, torna-se imprescindível o estudo e desenvolvimento de processos e tecnologias capazes de abolir ou, pelo menos, amenizar os efeitos decorrentes da corrosão (GENTIL, 1996).

A utilização de revestimentos metálicos em superfícies é um dos processos tecnológicos mais utilizados na proteção e prevenção da corrosão nas mais variadas áreas. Os revestimentos metálicos obtidos por diferentes técnicas possuem diversas finalidades, entre elas podem ser citados os seguintes exemplos: proteção

anticorrosiva, melhoria das propriedades magnética e elétrica, aumento ou redução do coeficiente de atrito, aumento da dureza e resistência ao desgaste ou simplesmente melhoria da aparência física dos objetos, entre outras aplicações (MAZZER et al., 2012).

A utilização de substâncias tóxicas ao meio ambiente ou à saúde, em processamentos industriais, vem sendo abolidas através das legislações ambientais regentes em nível mundial. Como exemplos podem ser citados os revestimentos de cádmio e a utilização dos cianetos nas formulações dos eletrólitos utilizados na indústria eletrolítica que foram substituídos por alternativas menos prejudiciais ao meio ambiente. Os revestimentos de cromo “duro” são extensamente utilizados como protetores metálicos contra os processos corrosivos. Sua utilização baseia-se nas interessantes propriedades do ponto de vista industrial, como, elevada dureza e resistência à corrosão, além de excelente aspecto decorativo. Entretanto, do ponto de vista ambiental, sua utilização tem sido contestada devido à utilização de eletrólitos contendo íons cromo hexavalente (Cr^{6+}), que são reconhecidamente tóxicos e carcinogênicos, além disso, do ponto de vista técnico, sua utilização também é controversa, pois, sua dureza pode diminuir consideravelmente quando exposto a temperaturas elevadas (DE LIMA-NETO et al., 2010).

Entretanto, mesmo com os prejuízos causados por sua produção e as limitações técnicas de sua utilização em temperaturas elevadas, a substituição dos revestimentos de cromo não é tarefa fácil. Desta forma, um dos temas de grande interesse na atualidade é a busca por revestimentos alternativos capazes de substituir os de cromo duro. Tais revestimentos devem apresentar excelentes propriedades de resistência à corrosão, além de estabilidade térmica e mecânica. Espera-se, também, que os eletrólitos utilizados na obtenção desses materiais sejam formulações aceitáveis do ponto de vista ecológico, dessa forma, os produtos de corrosão gerados por esses materiais serão mais adequados ao meio ambiente, não acarretando em contaminações por processos de lavagem ou descarte a qual sejam submentidos (SILVA, 2005).

Portanto, o objetivo principal deste trabalho é avaliar os parâmetros operacionais e de composição para o enriquecimento de tungstênio na liga de Ni-W e avaliar as propriedades físicas e químicas relativas à liga para diferentes proporções do metal tungstênio.

CAPÍTULO II

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1. Corrosão

O termo corrosão define o processo de deterioração de um material por ação química ou eletroquímica do meio ambiente, essa deterioração pode ser aliada ou não a esforços mecânicos. A interação físico-química entre o material e o seu meio operacional pode causar alterações prejudiciais indesejáveis, tornando o material inadequado para desempenhar sua finalidade de utilização (GENTIL, 1996).

A corrosão é geralmente observada em materiais metálicos, entretanto, a deterioração de materiais não metálicos por ação do meio ao qual estão inseridos também é considerada corrosão. Desta forma, sendo a corrosão, em geral, um processo espontâneo sua ação transforma constantemente os materiais de modo que o desempenho, assim como a durabilidade, dos mesmos torna-se insatisfatório aos fins a que se destinam (WOLYNEC, 2003).

Os custos relacionados a processos corrosivos torna-se um importante aspecto a ser considerado, pois, com o avanço tecnológico mundial, vários fatores devem ser considerados já na fase de planejamento dos projetos industriais no intuito de minimizar ou evitar futuros gastos que gerem prejuízos devido a processos corrosivos. A importância de tal prevenção pode ser considerada sob alguns aspectos relevantes, tais como, prejuízos econômicos oriundos da substituição de materiais deteriorados por processos corrosivos que envolve cifras astronômicas em todo o mundo, além dos custos relativos a conservação de reservas naturais e do consumo energético empregado no seu processamento (GENTIL, 1996).

A corrosão é, em geral, um processo espontâneo de reações químicas e eletroquímicas que se passam na superfície do material, geralmente metálico, e obedecem a princípios bem estabelecidos. Sendo assim, processos corrosivos envolvem reações de oxirredução entre o material e seu meio, dessa forma, na

corrosão eletroquímica, tem-se a transferência de elétrons de um material que sofre oxidação (ânodo) para outra espécie ou material que recebe tais elétrons e sofre redução (cátodo). Portanto, em uma reação de oxirredução, observa-se que a espécie oxidada, a que perde elétrons (sofre corrosão) é chamada de agente redutor, enquanto a espécie reduzida, a que ganha elétrons age como agente oxidante (CHANG et al., 2013).

A corrosão de metais pode manifestar-se em diferentes meios, sendo o meio aquoso o mais comum. Nesse meio o mecanismo de reação é essencialmente eletroquímico. Então, técnicas eletroquímicas podem ser utilizadas na avaliação, no controle e na investigação dos processos corrosivos (WOLYNEC, 2003).

Os processos corrosivos podem manifestar-se em diversos meios e formas. A identificação do tipo de corrosão é feita de acordo com o aspecto físico observado do material corroído. Dessa forma, uma identificação prévia do tipo de corrosão pode auxiliar na escolha adequada de uma forma de prevenção e proteção do material, além de fornecer informações importantes sobre os mecanismos envolvidos nos processos corrosivos. O tipo de corrosão está relacionado à natureza do meio corrosivo que se encontra na imediata proximidade da superfície metálica. Entre os meios corrosivos mais frequentes, temos: as águas naturais, os solos, a atmosfera e produtos químicos (PONTE, 2003).

Os produtos de corrosão podem ser classificados em solúveis ou insolúveis, dependendo da característica do produto formado. Os produtos de corrosão insolúveis, geralmente, reduzem a taxa de corrosão através da formação de uma barreira entre o meio corrosivo e a superfície metálica (passivação). Por outro lado, os produtos de corrosão solúveis podem aumentar a taxa de corrosão, pois, aumentam a condutividade do eletrólito sobre a superfície metálica (PONTE, 2003).

A partir da observação do aspecto físico da corrosão pode-se identificar a forma do processo corrosivo. Diversas formas são citadas na literatura especializada, entre as principais estão: a corrosão uniforme ou em placas, alveolar, galvânica, puntiforme (corrosão por "pite") e filiforme, em frestas, corrosão seletiva, sobtensão, erosão, intergranular e transgranular, grafítica, em torno de soldas, entre outras. Geralmente as formas de corrosão possuem algumas características inter-relacionadas, entretanto, outras possuem características totalmente particulares. Portanto, a partir do tipo ou forma de corrosão, diferentes técnicas podem ser aplicadas no processo de proteção e prevenção no intuito de amenizar a

deterioração do material através do processo corrosivo. A Figura 1 apresenta imagens de algumas formas ou tipos de corrosão (PONTE, 2003).



Figura 1. Formas de corrosão (PONTE, 2003).

2.2. Eletrodeposição

A técnica de eletrodeposição permite a obtenção de materiais, metais e ligas, com uma extensa variedade de aplicações. A técnica permite a obtenção de depósitos (filmes) bem distribuídos na superfície dos mais diferentes substratos, dessa forma, o processo de eletrodeposição vem sendo estudado no intuito de otimizar e controlar a microestrutura e composição dos depósitos visando a obtenção de materiais com um desempenho superior para as mais diferentes aplicações (SANCHES, 2008).

A eletrodeposição é o processo pelo qual um revestimento metálico é aplicado sobre uma superfície condutora pelo uso de uma corrente elétrica contínua. O processo consiste na redução de íons metálicos em um eletrólito que contenha os respectivos íons metálicos a serem depositados. O material base deve ser conectado ao terminal negativo do compartimento de deposição, para que os íons metálicos quando reduzidos depositem-se sobre sua superfície. A eletrodeposição de ligas é um processo mais sofisticado do que a de metais puros e requer um maior refinamento dos parâmetros operacionais para sua obtenção (ELIAZ et al., 2005). Entretanto, a deposição de ligas metálicas apresenta vantagens em relação à deposição de metais puros, pois, podem-se unir as características dos constituintes metálicos para obter depósitos de maior qualidade e com diferentes composições (GAMBURG et al., 2011).

Dois ou mais metais podem ser “codepositados” como uma liga metálica e estas podem exibir propriedades muito superiores àquelas oriundas da eletrodeposição de um metal puro (KUMAR et al., 2012). Estas ligas podem ser mais densas, mais duras, mais resistentes à corrosão em determinadas faixas de composição, melhores em propriedades magnéticas e mais adequadas para muitas aplicações. Tais propriedades são possíveis graças à utilização da técnica de eletrodeposição para obtenção dos depósitos (TSYNTSARU et al., 2009).

Segundo Santana (2007), uma deposição metálica satisfatória requer um controle adequado das condições operacionais de obtenção, sendo a composição química do banho eletrolítico, a densidade de corrente aplicada no processo e a temperatura do banho eletrolítico variáveis de extrema importância, pois, exercem uma influência direta na qualidade do processo de eletrodeposição.

A presença de agentes complexantes apropriados nos eletrólitos é determinante para formação das ligas e para suas propriedades físicas e químicas. Além disso, como a microestrutura e a composição estão diretamente relacionadas às propriedades mecânicas e de resistência à corrosão, existe uma crescente procura por materiais capazes de resistir a temperaturas elevadas e ao mesmo tempo manter boas propriedades mecânicas e de resistência ao desgaste. Todas essas especificações são possíveis graças a possibilidades de controle adequado de vários parâmetros operacionais aplicados na otimização e obtenção dos depósitos através da técnica de eletrodeposição (ARMSTRONG et al., 2012).

2.3. Eletrodeposição de ligas de Ni-W

A utilização do tungstênio em ligas metálicas deve-se a suas excelentes propriedades características, tais como: elevada dureza, elevado ponto de fusão, elevada resistência ao desgaste mecânico, elevada resistência à corrosão, excelente aspecto decorativo, entre outras, assim, espera-se que as ligas de tungstênio apresentem tais características. Entretanto, a eletrodeposição de tungstênio em sua forma pura obtida a partir de soluções aquosas de tungstato não tem sido conseguida com êxito, devido a eventual formação de uma camada de óxido sobre a superfície do cátodo durante o processo de eletrodeposição. No entanto, depósitos de tungstênio podem ser obtidos em forma de ligas com metais do grupo do ferro através do processo conhecido na literatura como "codeposição induzida" (BRENNER, 2007; TSYNTSARU et al., 2012).

Segundo Holt e Vaaler (1948 apud TSYNTSARU, 2012, p. 495), em um dos primeiros estudos sobre os mecanismos envolvidos no processo de codeposição de ligas de tungstênio com metais do grupo do ferro foi desenvolvida uma teoria para tentar explicar o processo de redução, em solução aquosa, de tungstato na presença de um elemento do grupo do ferro (Ni, Co, Fe), essa teoria ficou conhecida como a "teoria da redução catalítica". Nesse modelo teórico, a redução do metal do grupo do ferro ocorre primeiramente e induz cataliticamente a deposição do tungstênio, quando a superfície do substrato está repleta de tungstênio sua deposição é realizada, então uma nova camada do metal indutor é formada para continuar o processo de deposição da liga.

As duas reações apresentadas a seguir podem ser sugeridas como sendo etapas essenciais para o processo de redução e codeposição induzida para o tungstênio com metais do grupo do ferro (TSYNTSARU et al., 2012).



Onde Me representa um metal do grupo do ferro (Me = Fe, Ni, Co).

Um aspecto importante a ser observado em depósitos metálicos é a sua dureza, pois, dependendo da aplicação que o material será exposto, sua resistência mecânica é de extrema importância. Ligas de Ni-W são materiais promissores e

adequados para aplicações onde são necessárias uma boa estabilidade térmica e mecânica quando expostos a temperaturas elevadas (BORGIA et al., 2011).

A dureza das ligas de Ni-W aumenta consideravelmente de acordo com a morfologia superficial do depósito, esse aumento na dureza está diretamente relacionado a uma maior uniformidade e estabilidade estrutural dos depósitos (ARGANARAZ et al., 2012). A obtenção de depósitos com um maior teor de tungstênio provoca uma diminuição no tamanho do grão (aglomerado de átomos) do depósito, sendo esta diminuição responsável por uma maior estabilidade estrutural. Além disso, um aumento na quantidade de tungstênio é acompanhado por um aumento na dureza do depósito (HOU et al., 2010).

Portanto, o termo “codeposição induzida”, que também foi atribuído por Brenner (2007), pode ser utilizado para descrever uma condição em que um metal não pode ser eletrodepositado na sua forma pura a partir de uma solução aquosa, mas sim conjuntamente com outro metal. Sendo assim, a eletrodeposição do tungstênio e do molibdênio no estado puro, seja a partir de soluções aquosas ou orgânicas, não tem sido conseguida com êxito. Porém, a deposição conjunta com metais do grupo do ferro tem sido realizada com sucesso, tanto em meio alcalino como em meio ácido (SRIRAMAN, 2007).

2.4. Voltametria Cíclica

A técnica de voltametria fundamenta-se nas reações que ocorrem na dupla camada elétrica que forma-se na interface entre o eletrodo e a solução adjacente a sua superfície. Em termos gerais, ao aplicar-se um sinal elétrico entre o eletrodo de trabalho e um eletrodo auxiliar (inerte), medi-se a intensidade da corrente referente à diferença de potencial aplicado em relação a um eletrodo de referência. A técnica permite a obtenção de informações qualitativas referentes aos processos eletroquímicos que ocorrem na região da dupla camada elétrica (modelo de Helmholtz), assim, podem-se obter informações sobre os aspectos termodinâmicos dos processos de reações de oxirredução, sobre a velocidade em que as reações de transferência de elétrons ocorrem (cinética), além de informações relativas a reações químicas promovidas por processos de adsorção (PACHECO et al., 2013).

A técnica baseia-se na aplicação de um potencial de uma magnitude que nenhuma reação de redução ocorra no sistema. À medida que se varia o potencial

para valores referentes à redução do composto em solução (potenciais mais negativos, catódicos), observa-se no gráfico um pico de corrente que será proporcional à concentração do composto em solução. Ao atingir-se um potencial no qual nenhuma reação de redução ocorra no sistema, inicia-se uma varredura em sentido oposto até o valor de potencial inicial, neste ponto, no caso de reações reversíveis, os produtos que tiverem sido formados no sentido direto da varredura e que estiverem próximos à região da dupla camada elétrica (interface eletrodo-solução) serão oxidados, então, será observado um pico referente ao processo de oxidação simétrico ao pico observado no processo de redução. Portanto, como o tipo de gráfico (voltamograma) observado dependerá do tipo de mecanismo de reação de oxirredução do composto presente no sistema estudado, a técnica de voltametria cíclica pode ser utilizada como um método valioso no estudo mecanístico de reações redox (SILVA, 2006; PACHECO et al., 2013).

Uma típica curva de voltametria cíclica é apresentada na Figura 2. Uma análise detalhada deste voltamograma mostra que os valores negativos de corrente indicam uma redução das espécies eletroativas presentes no eletrólito. A máxima capacidade de eletrodeposição (pico catódico) é obtida no potencial onde se observa o pico de corrente de redução. O processo de “reoxidação” das espécies eletrodepositadas é indicado pelos valores positivos de corrente. A máxima capacidade de oxidação (pico anódico) acontece no potencial onde se observa o pico de corrente de oxidação. Portanto, o pico catódico define a região onde ocorre a deposição do filme; já o pico anódico define a região onde ocorre a dissolução deste filme (SELIGMAN, 2002; SKOOG et al., 1992).

Na Figura 2 nota-se um laço, denominado de laço de nucleação, formado pela corrente indicando que no retorno da varredura de potencial os íons se reduzem em potenciais mais positivos que o potencial de disparo (início). O valor de máxima corrente, observada normalmente logo após o pico de redução e na inversão da varredura, ocorre na região catódica da curva, é também denominado de corrente de saturação sendo proporcional a concentração de íons na solução. Todos estes processos citados anteriormente ocorrem na superfície do eletrodo de trabalho, ou seja, na região da dupla camada elétrica (SELIGMAN, 2002).

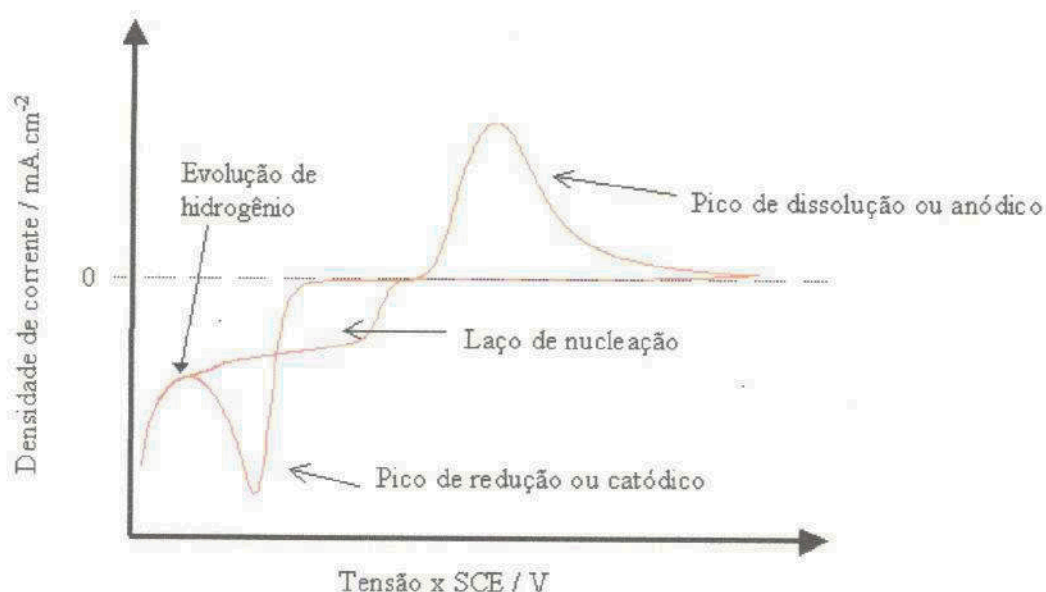


Figura 2. Voltamograma ilustrando características de eletrólitos típicos para a deposição de metais em substrato semiconductor (SELIGMAN, 2002).

2.5. Polarização Potenciodinâmica Linear (PPL)

Quando um eletrodo metálico está imerso em uma solução eletrolítica ocorrem, na interface eletrodo-solução (dupla camada elétrica), reações de oxidação e de redução. Tais reações produzem correntes elétricas que podem ser denominadas como corrente de oxidação (i_{ox}) e corrente de redução (i_{red}), quando um equilíbrio entre as reações ocorrentes na dupla camada elétrica é atingido gera-se um equilíbrio entre as reações, neste ponto, pode-se admitir que as correntes são iguais, ou seja, $i_{ox} = i_{red}$. Nesse estágio as velocidades da reação são consideradas iguais e a corrente gerada é chamada de corrente de troca (i_o), então, um potencial de equilíbrio (E_{eq}) se estabelece na reação de oxirredução (CASCIANO, 2009).

A aplicação de um potencial externo promove uma alteração no potencial de equilíbrio (deslocamento do potencial), causando o efeito de polarização do eletrodo. O tamanho desse deslocamento de potencial, em relação ao potencial de equilíbrio, é denominado de sobretensão (η). Quando os processos reacionais que acontecem na interface eletrodo-solução são controlados por ativação, pode-se obter a relação entre a corrente (i) resultante da reação em relação à sobretensão (η) observada ou aplicada utilizando-se a equação de Tafel (Equação 3), onde o coeficiente de Tafel é representado por b (CASCIANO, 2009).

$$\eta = b \log(i/i_o) \quad (3)$$

Utiliza-se o método de polarização linear na avaliação da taxa de corrosão de um determinado material baseando-se na equação de Stern-Geary (Equação 4 e 5). Neste método é necessário o conhecimento prévio dos declives de Tafel anódico (b_a) e catódico (b_c). No cálculo da taxa de corrosão é necessário o conhecimento do valor da resistência à polarização (R_p), este parâmetro pode ser obtido através da curva de polarização plotada em um gráfico do potencial (E) e da variação da corrente (Δi), traçando-se uma reta tangente à mesma no potencial de corrosão, pois, a resistência à polarização do material é referente ao declive dessa reta tangente (WOLYNEC, 2003).

$$\frac{d\Delta i}{d\Delta E} = i \left[\frac{2,303}{b_a} \exp\left(\frac{2,303\Delta E}{b_a}\right) - \frac{2,303}{b_c} \exp\left(\frac{2,303\Delta E}{b_c}\right) \right] \quad (4)$$

No potencial de corrosão (E_{corr}), quando a variação de potencial da reação de oxirredução é zero ($\Delta E = 0$), a derivada da equação 4, pode assumir o seguinte valor:

$$R_p = \left(\frac{d\Delta E}{d\Delta i} \right)_{\Delta i=0} \quad (5)$$

Na utilização do método de extrapolação da reta de Tafel para calcular a taxa de corrosão de um determinado material é necessário à aplicação de uma variação de potencial elevado (podem ultrapassar 200 mV), dessa forma, uma grande vantagem da utilização do método de polarização linear em relação ao método de extrapolação da reta de Tafel é o fato de não ser necessário aplicação de potenciais muito afastados do potencial de corrosão do material (em torno de ± 10 mV em relação ao potencial de corrosão), assim, o sistema sofre uma menor perturbação, pois, as correntes envolvidas são bem menores e os problemas de queda ôhmica são menos acentuados. Além disso, a técnica de polarização linear pode ser utilizada na avaliação de processos corrosivos controlados por transporte de massa (concentração), já o método de extrapolação das retas de Tafel limita-se a reações controladas por transporte de cargas (ativação) e que não apresentem limitações cinéticas (passivação) na curva anódica (WOLYNEC, 2003).

2.6. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica consiste na aplicação de um potencial, no modo potenciotático, ou de uma corrente, no modo galvanostático, com diferentes valores de frequências (f) em vez da aplicação de um sinal, corrente ou potencial, contínuo. As principais vantagens na utilização da técnica de impedância consistem no fato da utilização de sinais pequenos ao ponto de não causarem uma grande perturbação nas propriedades do sistema estudado. Também permite a medição das taxas de corrosão em meios que apresentem baixa condutividade, além disso, a técnica permite a avaliação da resistência à polarização (R_p) levando em consideração a resistência ôhmica do eletrólito, o fenômeno de capacitância que forma-se na interface eletrodo-solução e o fenômeno de indução elétrica do eletrodo, todos na mesma medida (WOLYNEC, 2003).

Na avaliação de um circuito integrado pode-se utilizar uma expressão que relacione a variação do potencial elétrico $E(t)$ em função do tempo:

$$E(f) = A \cos \omega t \quad (6)$$

Nessa expressão, a aceleração angular (ω), é obtida através da seguinte relação: $\omega = 2\pi f$, onde f é a frequência na qual a corrente alternada sofre oscilação, medida em Hertz (Hz); já o termo ω é expresso em radianos. A corrente elétrica $I(t)$ em resposta a oscilação referente ao potencial pode ser obtida pela relação:

$$I(t) = B \sin (\omega t + \Phi) \quad (7)$$

Esta expressão relaciona a defasagem do sinal da corrente obtida, ângulo de fase (Φ), ao potencial medido. Portanto, tais relações entre potencial e corrente podem ser expressos por uma relação condizente com a lei de Ohm:

$$E(t) = Z I(t) \quad (8)$$

Nesta expressão o termo Z é a impedância do sistema estudado. Dessa forma, a técnica baseia-se na variação da frequência de um sinal, dentro de um determinado intervalo, medindo-se, portanto, a relação entre a resposta obtida frente à perturbação aplicada (CASCIANO, 2009).

CAPÍTULO III

3. METODOLOGIA

3.1. Procedimento experimental

Como eletrodo de trabalho foi utilizado placas planas de cobre com área geométrica superficial para deposição de aproximadamente $8,0 \text{ cm}^2$ (dois lados de $4,0 \text{ cm}^2$). A Figura 3 apresenta um desenho esquemático do eletrodo de trabalho (substrato de cobre).

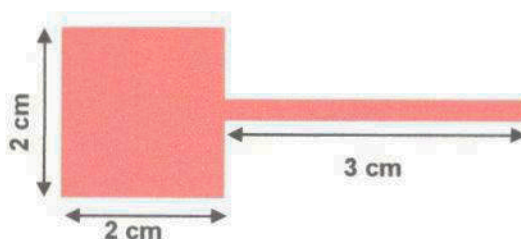


Figura 3. Eletrodo de trabalho (substrato de cobre).

A preparação do substrato (eletrodo de trabalho) para realização do processo de eletrodeposição foi realizada da seguinte maneira:

- Polimento mecânico da superfície do substrato de cobre com lixas em granulação decrescente de 400, 600 e 1200.
- Desengraxe da superfície do eletrodo de trabalho com solução de hidróxido de sódio (10%), à temperatura ambiente (10 segundos de imersão).
- Lavagem com água deionizada.
- Ativação da superfície do eletrodo de trabalho em solução de ácido sulfúrico (1%), à temperatura ambiente (10 segundos de imersão).
- Lavagem com água deionizada.

3.2. Parâmetros operacionais (Eletrodeposição)

Os parâmetros operacionais utilizados neste trabalho para obtenção dos depósitos foram ajustados da seguinte maneira:

- A temperatura foi mantida constante em 70 °C utilizando-se um termostato modelo MTA KUTESZ MD2.
- A densidade de corrente aplicada foi de 50 mA.cm⁻² mantida sob controle utilizando-se um galvanostato modelo MQPG-01 da MICRO QUÍMICA.
- O tempo de deposição foi de 20,83 minutos totalizando uma carga aplicada de 500 C (Coulomb).
- A agitação mecânica do eletrólito foi mantida constante em 30 rpm (rotações por minuto) em forma de rotação catódica conferida mediante a utilização de um eletrodo rotativo EG&G PARC 616.
- O pH das soluções foi ajustado mediante a adição de ácido sulfúrico (50%) e avaliado em três valores: 7, 5 e 3.
- A eletrodeposição foi feita em uma célula convencional de vidro Becker de formato cilíndrico, de um compartimento com capacidade para 100 mL.

Esses parâmetros foram adotados em todos os experimentos no intuito de avaliar os depósitos obtidos sob as mesmas condições experimentais.

O processo de eletrodeposição da liga utilizado neste trabalho foi realizado na seguinte sequência:

- Imersão do eletrodo de trabalho (substrato de cobre) na solução eletrolítica aquecida e execução do processo eletroquímico de deposição.
- Após o processo de eletrodeposição, lavagem do depósito com água deionizada.
- Secagem do depósito em fluxo de ar quente (temperatura inferior a 50 °C).

A Figura 4 apresenta um desenho esquemático do sistema eletrolítico utilizado no processo de eletrodeposição, formado por uma célula tri-eletrodo, contendo o eletrodo de trabalho (substrato de cobre), uma malha de platina como eletrodo auxiliar e como eletrodo de referência o Ag/AgCl em KCl saturado.

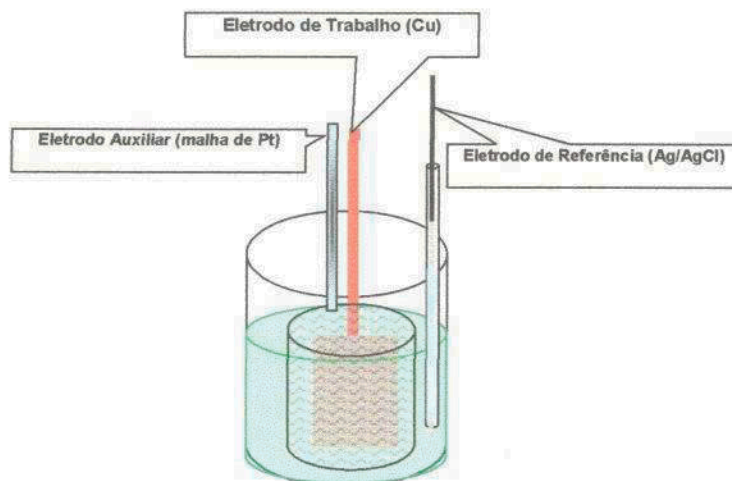


Figura 4. Célula tri-eletródica utilizada no sistema eletrolítico de deposição.

3.3. Análise de composição química das Ligas:

As análises de composição química dos depósitos foram feitas por Energia Dispersiva de Raios-X (EDX), utilizando-se um espectrômetro digital da SHIMADZU, modelo EDX-720.

3.4. Caracterização das Ligas

As análises morfológicas superficiais dos depósitos foram feitas por microscopia óptica, utilizando um microscópio metalográfico QUIMIS com adaptador e câmera digital FULGIFILM FINEPIX 520, modelo XJP-6A.

3.5. Ensaios Eletroquímicos de Corrosão

Os ensaios eletroquímicos de corrosão foram feitos usando-se as técnicas de Polarização Potenciodinâmica Linear (PPL) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), utilizando-se um postentostato/galvanostato AUTOLAB PG STATE 30. As curvas de PPL foram obtidas utilizando uma velocidade de varredura de 1 mV.s^{-1} e os valores de potencial de corrosão foram obtidos diretamente das curvas. Os diagramas de EIE foram obtidos utilizando um intervalo de frequência de 10 kHz a 0,004 Hz com uma amplitude de 0,01 V.

Para a coleta dos dados e tratamento dos resultados foi utilizado um computador com o software NOVA 1.9 para as medidas de PPL e EIE. Os ensaios

foram feitos em meio de cloreto de sódio (NaCl 0,1M), utilizando uma célula eletroquímica convencional composta de três eletrodos: Calomelano saturado ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ em solução saturada de KCl) como referência, platina como contra eletrodo (eletrodo auxiliar) e uma placa de cobre revestida com a liga de Ni-W como eletrodo de trabalho.

Como eletrodo auxiliar (ânodo), nos testes voltamétricos e ensaios eletroquímicos de corrosão, utilizou-se platina em dois formatos: lâmina de formato quadricular e em forma de espiral, como mostrado esquematicamente na Figura 5.

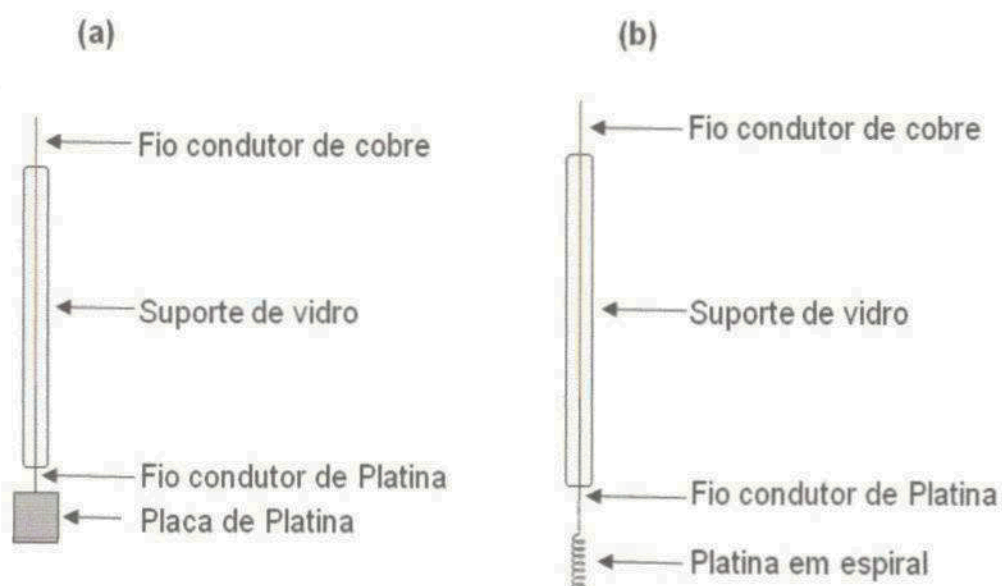


Figura 5. Eletrodo auxiliar: (a) platina em formato de lâmina e (b) platina em formato de espiral.

O eletrodo de referência utilizado nos ensaios eletroquímicos de corrosão e nos testes de voltametria cíclica foi o Eletrodo de Calomelano Saturado (ECS). A principal função do eletrodo de referência, em um sistema eletroquímico, é fornecer um potencial elétrico fixo, definido e invariável para que possa ser tomado como referência. Dessa forma, a utilização de eletrodos defeituosos, em sistemas voltamétricos, pode gerar erros relativos às medidas de potencial, ou até mesmo provocar a destruição da superfície do eletrodo de trabalho através da utilização de elevados valores de potenciais devido a incorreta medição do potencial gerado pelo eletrodo de referência (SILVA et al., 2000). Sendo assim, a escolha do eletrodo de Mercúrio (ECS) como referência nas medidas voltamétricas realizadas neste

trabalho deve-se a sua elevada estabilidade. A Figura 6 Apresenta um desenho esquemático do eletrodo de referência utilizado neste trabalho.

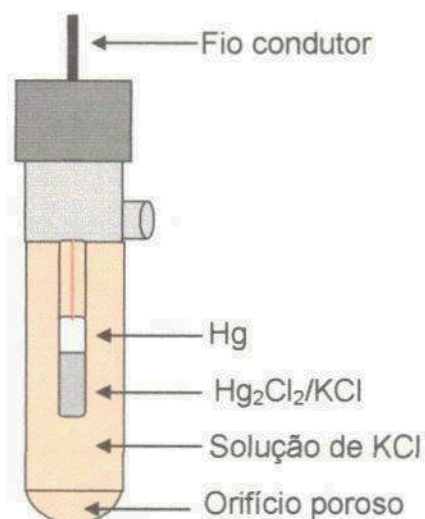


Figura 6. Eletrodo de referência (ECS).

A Figura 7 apresenta um desenho esquemático do sistema utilizado nos ensaios eletroquímicos de corrosão (PPL e EIE).

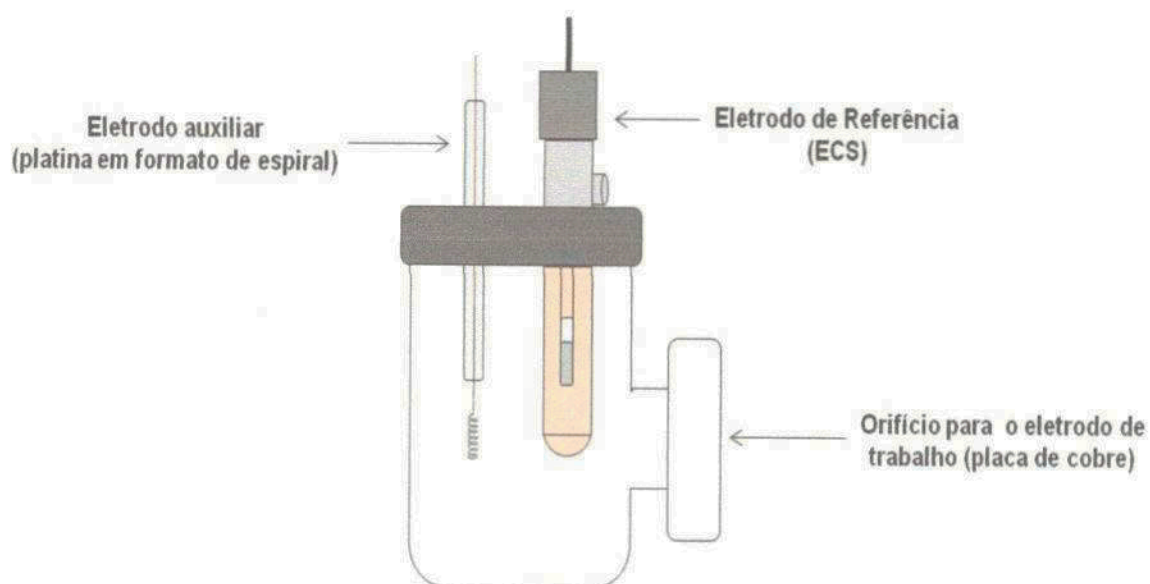


Figura 7. Sistema utilizado nos ensaios eletroquímicos de corrosão.

3.6. Tratamento Térmico

A liga de Ni-W foi submetida a tratamentos térmicos em forno mufla (em atmosfera ambiente), modelo HW 1000 da FORNITEC, nas temperaturas de 200 °C, 400 °C e 600 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, com tempo de permanência de 50 minutos.

3.7. Voltametria Cíclica

As análises de voltametria cíclica foram feitas utilizando-se um postentostato/galvanostato AUTOLAB PG STATE 30. Utilizou-se uma célula eletroquímica composta de três eletrodos: Calomelano saturado (Hg/Hg₂Cl₂ em solução saturada de KCl) como referência, lâmina de platina (com área geométrica de aproximadamente 1 cm²) como eletrodo auxiliar e um eletrodo de cobre embutido em resina (com diâmetro de 1 cm) como eletrodo de trabalho. O potencial de varrimento foi realizado no intervalo de ± 1 V. A concentração do eletrólito utilizado nos testes voltamétricos foi a mesma utilizada no processo de eletrodeposição. Na obtenção e tratamento dos resultados foi utilizado o software NOVA 1.9. A Figura 8 apresenta a esquematização do sistema utilizado nos ensaios voltamétricos.

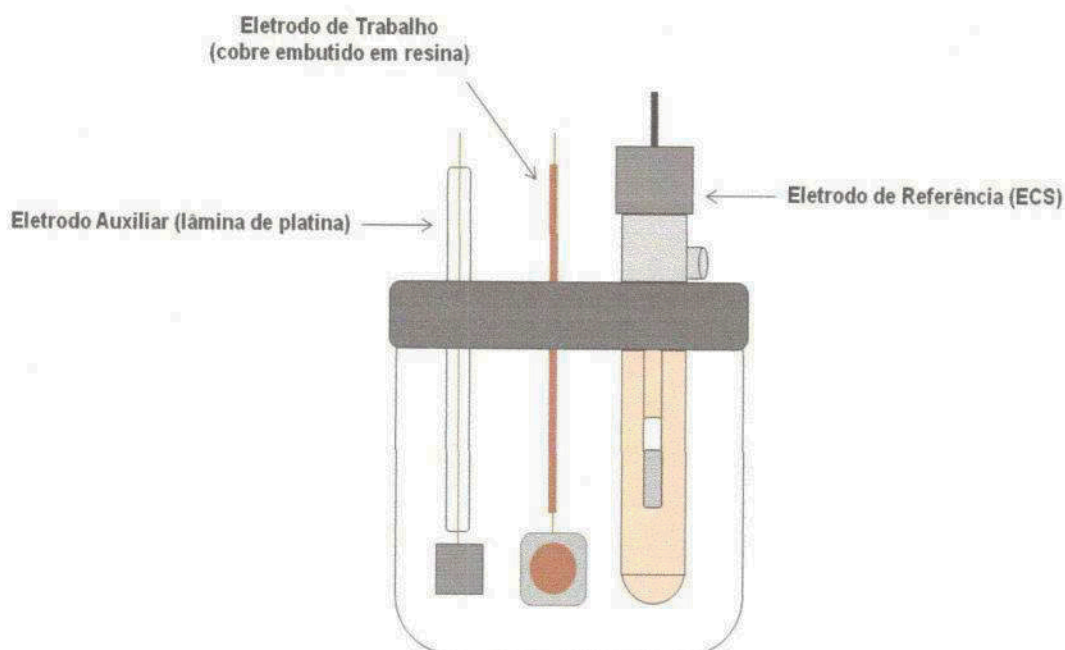


Figura 8. Sistema utilizado nos ensaios de Voltametria Cíclica.

CAPÍTULO IV

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na primeira etapa deste trabalho foram produzidos os eletrodos de trabalho, a preparação dos eletrólitos e a montagem do sistema eletroquímico para a obtenção dos depósitos. As soluções utilizadas para a obtenção das ligas foram preparadas com água destilada e deionizada, utilizando reagentes de alta pureza analítica. Como agentes complexantes utilizaram-se o tartarato de sódio e o oxalato de sódio associados. A composição química da solução eletrolítica utilizada neste trabalho é mostrada na Tabela 1.

Tabela 1. Composição química do banho eletrolítico utilizado na deposição da liga Ni-W.

Componentes	Fórmula	Concentração Molar (mol/dm ³)	Concentração (g/L)	Função
Tungstato de sódio	Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O	0,0606	20,00	Fonte de W
Sulfato de Níquel	NiSO ₄ .6H ₂ O	0,0150	3,94	Fonte de Ni
Oxalato de sódio	C ₂ Na ₂ O ₄	0,1263	16,92	Complexante
Tartarato de sódio	C ₄ H ₄ Na ₂ O ₆ .2H ₂ O	0,1137	26,15	Complexante

A preparação do eletrólito, nas condições de concentração de reagentes estabelecidas neste trabalho (Tabela 1) formulada de acordo com os resultados de pesquisas anteriores, conduziu a formação de compostos insolúveis. Desse modo, antes do processo de eletrodeposição, foi necessário promover a solubilização dos reagentes.

Para promover a solubilização foram adotados os seguintes procedimentos: primeiramente foram preparadas soluções mais diluídas, onde se verificou que apenas as quantidades de precipitado diminuiram. Posteriormente, foram preparadas novas soluções mudando-se as sequências de dissolução dos constituintes, onde mais uma vez o problema persistiu. Por fim, a dissolução foi possível mediante ajustes no pH da solução. Assim, o pH da solução foi ajustado (sendo o pH natural da solução alcalino, entre 9,0 e 9,8), por intermédio da adição

de uma solução de ácido sulfúrico (50%), sob agitação. O pH da solução foi ajustado para os três valores estudados neste trabalho: 7, 5 e 3. A adição do ácido teve por objetivo promover a solubilização dos reagentes e para avaliar a influência do pH na composição química da liga.

As análises de composição química dos depósitos feitas por Energia Dispersiva de Raios-X (EDX), comprovam a formação da liga estudada. Os dados referentes ao teste de composição (proporção percentual em massa: wt.%) são apresentados na Tabela 2 (composição para os depósitos obtidos nos valores de pH estudados).

Tabela 2. Composição e espessura de camada (depósito) da liga de Ni-W.

pH	Composição de Ni (wt.%)	Composição de W (wt.%)	Espessura da camada (μm)
7	85,423	14,577	1,191
5	69,256	30,745	1,196
3	48,573	51,427	0,056

Os resultados de composição percentual em massa (wt.%) entre Níquel e Tungstênio em cada valor de pH estudado, estão esquematizados na Figura 9.

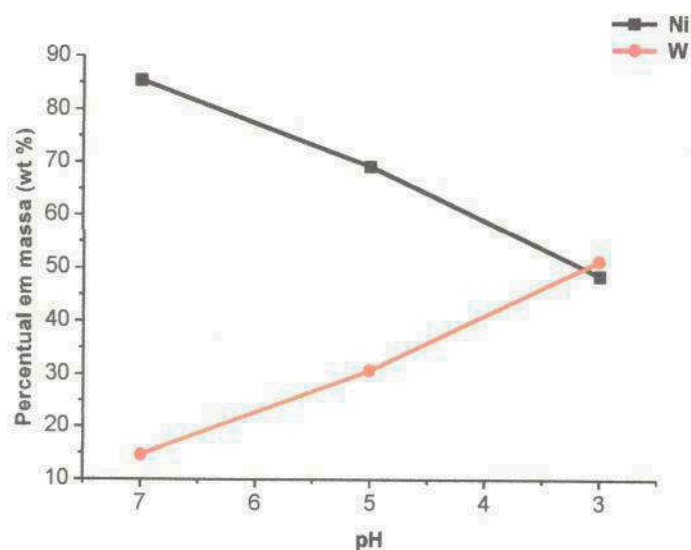


Figura 9. Composição percentual em massa (wt.%) de Ni e W nos valores de pH estudados.

Uma possível explicação para a diminuição na deposição do tungstênio em valores de pH maiores (neste caso, 5 e 7), pode ser devido a menor concentração de íons hidrogênio no banho nestas condições, em comparação com o banho ajustado para pH 3. Pois, de acordo com a reação (1) que descreve um possível mecanismo de redução catalítica do metal tungstênio, é necessário a presença de íons hidrogênio para que o íon tungstato (WO_4^{2-}) reduza-se a tungstênio metálico antes de ser depositado (TSYNTSARU et al., 2012).

Os valores de espessura da camada (μm) dos depósitos obtidos nos valores de pH estudados, são esquematizados na Figura 10.

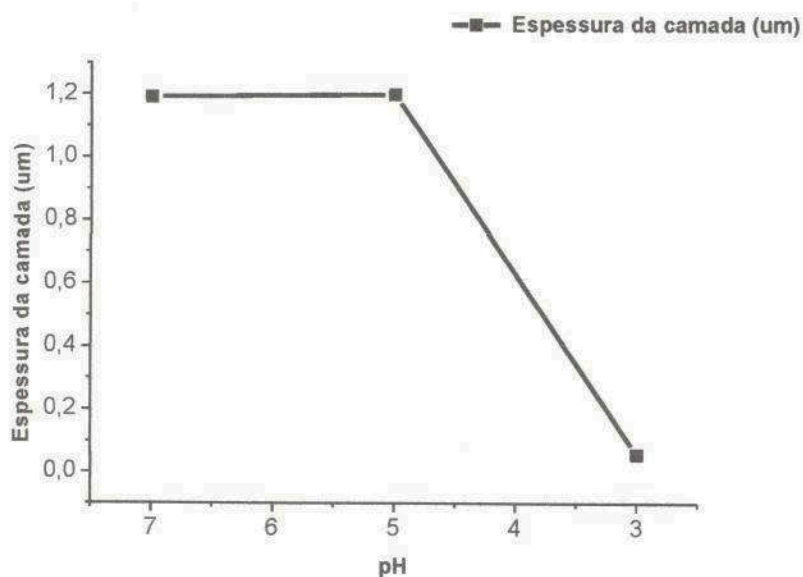


Figura 10. Espessura da camada depositada nos valores de pH estudados.

Observa-se, através dos resultados de composição, que a proporção entre os metais níquel e tungstênio variam de acordo com a variação no valor do pH da solução eletrolítica. Sendo o pH a única variável no processo de eletrodeposição, nota-se que a diminuição do mesmo favorece o aumento na proporção percentual em massa (*wt.%*) de tungstênio no depósito obtido. Entretanto, esse aumento na proporção de tungstênio na liga foi acompanhado por uma diminuição considerável na eficiência do depósito, fato que pode ser comprovado através da elevada diminuição na camada do depósito observada na liga que apresentou a maior proporção de tungstênio (Figura 10), obtida no menor valor de pH estudado.

A partir dos resultados obtidos pelo teste de composição feito nos revestimentos obtidos utilizando-se os complexantes tartarato e oxalato de sódio associados, pode-se comprovar a formação da liga de Ni-W. Observou-se, também, que a respectiva liga recobriu de forma homogênea toda a extensão do substrato sem ocorrência de falhas ou descontinuidades e apresentaram aspecto semibrilhante (análise visual). A Figura 11 apresenta imagens feitas no substrato de cobre antes (11a) do processo de eletrodeposição e depois (11b) do depósito obtido.

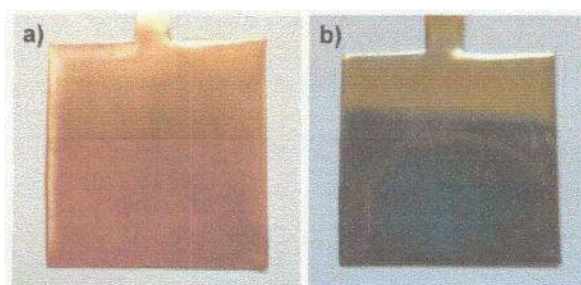


Figura 11. Imagens do substrato de cobre: a) antes do processo de eletrodeposição e b) depois do processo de eletrodeposição (liga de Ni-W).

A liga que apresentou a menor proporção percentual em massa de tungstênio, obtida em pH 7, foi selecionada para ser submetida a tratamentos térmicos nas temperaturas de 200 °C, 400 °C e 600 °C (em atmosfera ambiente), no intuito de avaliar o comportamento percentual entre níquel e tungstênio após os respectivos tratamentos térmicos. Posteriormente aos tratamentos térmicos, foram feitos testes de dureza na liga tratada termicamente no intuito de avaliar o efeito da temperatura neste parâmetro físico da liga estudada.

A Tabela 3 apresenta os valores de composição percentual em massa (wt.%) entre níquel e tungstênio, espessura da camada e dureza de Vickers (HV), da liga obtida em pH 7, após o tratamento térmico nas respectivas temperaturas.

Tabela 3. Composição, espessura de camada e dureza da liga Ni-W (após os trat. térmicos).

Temp. Trat. Térmico (°C)	Composição de Ni (wt.%)	Composição de W (wt.%)	Espessura da camada (µm)	Dureza (HV)
200	85,321	14,679	1,396	85,88 ± 2,34
400	80,742	19,258	0,934	85,62 ± 1,85
600	26,443	73,557	0,031	149,4 ± 27,3

Após o tratamento térmico, houve um leve enriquecimento no teor de tungstênio proporcionalmente à redução do teor de níquel nas ligas tratadas nas temperaturas de 200 °C e 400 °C. A liga tratada a 600 °C apresentou um comportamento anormal em relação às demais, pois, após o tratamento térmico o depósito apresentou uma inversão na proporção percentual em massa entre níquel e tungstênio, levando a um enriquecimento de tungstênio considerável na liga tratada termicamente a 600 °C (em relação à liga sem tratamento térmico, Tabela 2). Segundo Wulff (2012), tratamentos térmicos iguais ou superiores a 500 °C possuem a característica geral de aumentar o tamanho dos grãos no depósito devido ao rearranjo dos átomos, no resfriamento, após serem submetidos a elevadas temperaturas. Pode-se associar este comportamento a uma possível migração do níquel da liga para o substrato de cobre aumentando o teor de tungstênio na superfície do depósito.

A Figura 12 apresenta uma esquematização dos resultados de composição percentual em massa (wt.%) entre níquel e tungstênio da liga obtida em pH 7, após ser submetida ao tratamento térmico nas respectivas temperaturas.

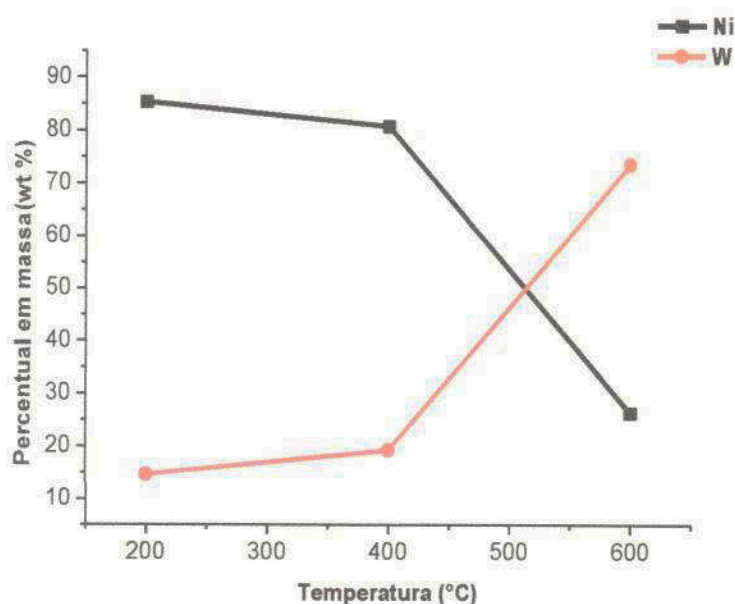


Figura 12. Composição percentual em massa (wt.%) de Ni e W da liga obtida em pH 7, após o tratamento térmico.

Os valores de espessura da camada depositada (μm) e proporção percentual em massa (*wt.%*) da liga após o tratamento térmico (Tabela 3), mostram uma diminuição significativa na espessura e um aumento proporcional de W, fato condizente com a espessura de camada e o valor proporcional em massa entre níquel e tungstênio observado em relação à influência do pH nas soluções de obtenção dos depósitos (Tabela 2). Os testes de dureza (HV) mostraram um leve decréscimo na dureza da liga tratada na temperatura de 400 °C, porém, esse valor foi praticamente igual ao da liga tratada na temperatura de 200 °C. Já a liga submetida à temperatura de 600 °C apresentou o maior valor de dureza (Tabela 3). Esse resultado pode ser explicado pela maior proporção do metal tungstênio, que possui elevada dureza, na liga após o tratamento térmico a 600 °C.

Os valores de espessura da camada depositada e dureza da liga obtida em pH 7 após os tratamentos térmicos são esquematizados na Figura 13.

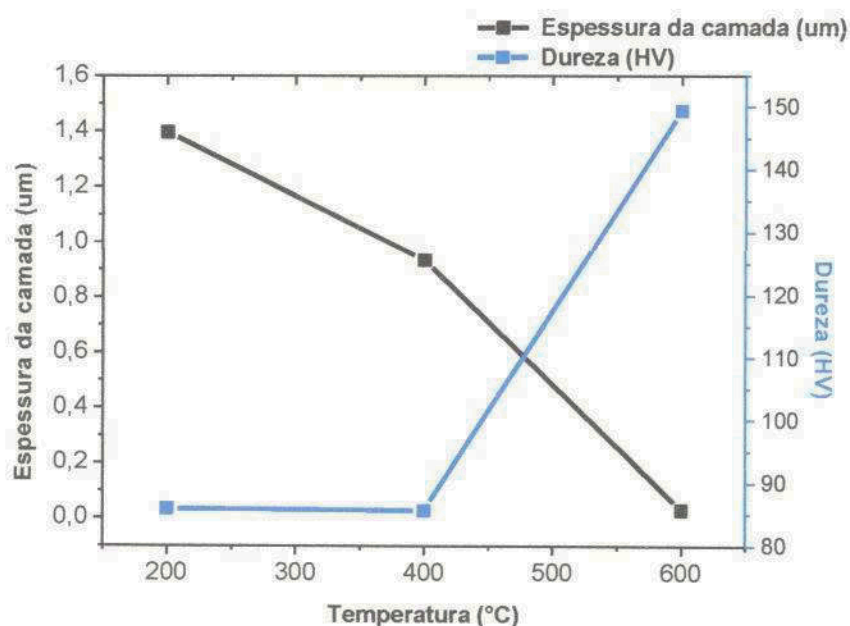


Figura 13. Espessura da camada e dureza da liga obtida em pH 7, após o tratamento térmico.

Quando a concentração de WO_4^{2-} na solução é maior do que a concentração de sal do metal indutor (Ni, Fe ou Co), a densidade de corrente parcial para o tungstênio é maior e, portanto, são obtidos os depósitos com conteúdos relativamente elevados de W, independentemente da corrente total aplicada, no

entanto, a Eficiência Faradáica (EF) é relativamente baixa e, na maioria dos casos, não excede 10-15% (TSYNTSARU et al., 2012).

Para que um depósito metálico promova uma proteção adequada, algumas condições essenciais devem ser obedecidas, como exemplos, podem ser citadas a qualidade dos métodos empregados na limpeza adequada da superfície do material que será revestido (substrato), além da qualidade do método empregado na obtenção do revestimento. A tais condições dependerá a boa aderência e impermeabilidade do depósito obtido.

Por meio de análises morfológicas da superfície de depósitos metálicos é possível coletar informações relevantes que podem ser utilizadas como critério para escolha de uma liga adequada para uma determinada aplicação. As condições operacionais de deposição e a utilização de complexantes apropriados influenciarão diretamente nas características morfológicas das ligas metálicas eletrodepositadas, desse modo, é necessário observar as características de cada morfologia superficial das ligas, pois, essas características estão fortemente relacionadas com o desempenho contra o processo corrosivo (SILVA, 2005).

A partir das amostras selecionadas foram feitas imagens utilizando-se a técnica de microscopia óptica. A Figura 14 apresenta as imagens, com ampliação de 400 vezes, dos depósitos obtidos para os três valores de pH estudados (7, 5 e 3). Através das micrografias podemos observar uma fina espessura da camada depositada, pois, nota-se uma morfologia semelhante à do polimento mecânico do substrato de cobre. Pode-se observar um melhor recobrimento nas ligas obtidas nas soluções de pH 7 e 5, onde a espessura ficou em torno de 1 μm , em comparação com o depósito obtido em pH 3 com espessura de 0,056 μm .

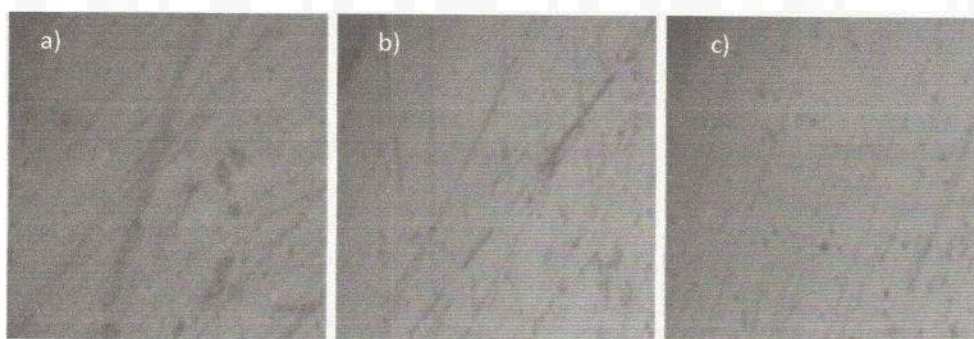


Figura 14. Micrografias ópticas da liga de Ni-W (400 vezes); a) pH = 3, b) pH = 5 e c) pH = 7.

O enriquecimento de tungstênio no depósito Ni-W, ocorre em função do pH, e como foi observado, a forte influência do tratamento térmico eleva o percentual em massa de W no depósito para valores maiores que 50%, chegando a 73% para a liga tratada a 600 °C.

A Figura 15 apresenta as micrografias dos depósitos obtidos em solução com pH 7, após passarem pelo tratamento térmico, nas respectivas temperaturas. Observa-se no tratamento a 200 °C (Figura 15a) a formação de grãos bem definidos e distribuídos uniformemente na superfície da liga, que pode ser associado a uma possível migração do W para a superfície do depósito. Na Figura 15b (400 °C) estes grãos começam a se dispersar aumentando o grau de cobertura do depósito e consequentemente promovendo o aumento proporcional de W na liga resultante. Para a mostra tratada a 600 °C (Figura 15c) observa-se apenas alguns grãos e uma inversão da proporção entre Ni e W após o tratamento térmico. Nesta temperatura, pode-se também associar este comportamento a uma migração do Ni da liga para o substrato de Cobre (Cu) promovendo um elevado enriquecimento de W na superfície do depósito.

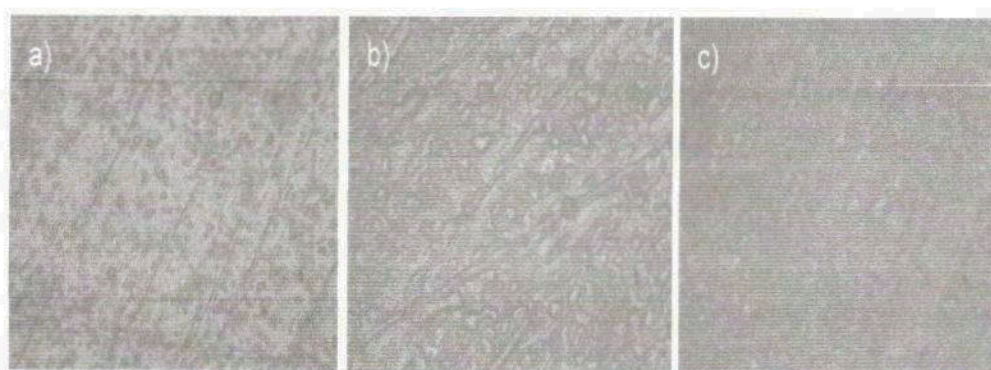


Figura 15. Micrografias ópticas da liga Ni-W (400 vezes), após os tratamentos térmicos:
a) 200 °C, b) 400 °C e c) 600 °C.

Na Tabela 4 são mostrados os valores experimentais de potencial de corrosão (E_{corr}), obtidos por Polarização Potenciodinâmica Linear (PPL), e resistência de polarização (R_p), obtidos por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), da liga Ni-W obtida nos valores de pH estudados (7, 5 e 3).

Tabela 4. Valores de (E_{corr}) e (R_p) da liga de Ni-W.

pH	E_{corr} (mV)	R_p (k Ω)
7	-402,860	20,6230
5	-320,830	22,1680
3	-284,000	22,9560

Nesta tabela observa-se uma elevação do potencial de corrosão com o decréscimo do pH, e conseqüentemente um aumento da resistência de polarização. Este comportamento está associado ao maior teor de W na liga obtida no menor valor de pH estudado, pois, mesmo com uma espessura muito baixa em relação às outras ligas, que apresentaram espessuras aproximadamente vinte (20) vezes maior, ainda assim apresentou maior resistência à corrosão, portanto, tornando-se uma liga mais nobre. A Figura 16 apresenta uma esquematização do aumento no potencial de corrosão e da resistência de polarização em função do pH, onde pode-se observar melhor este comportamento.

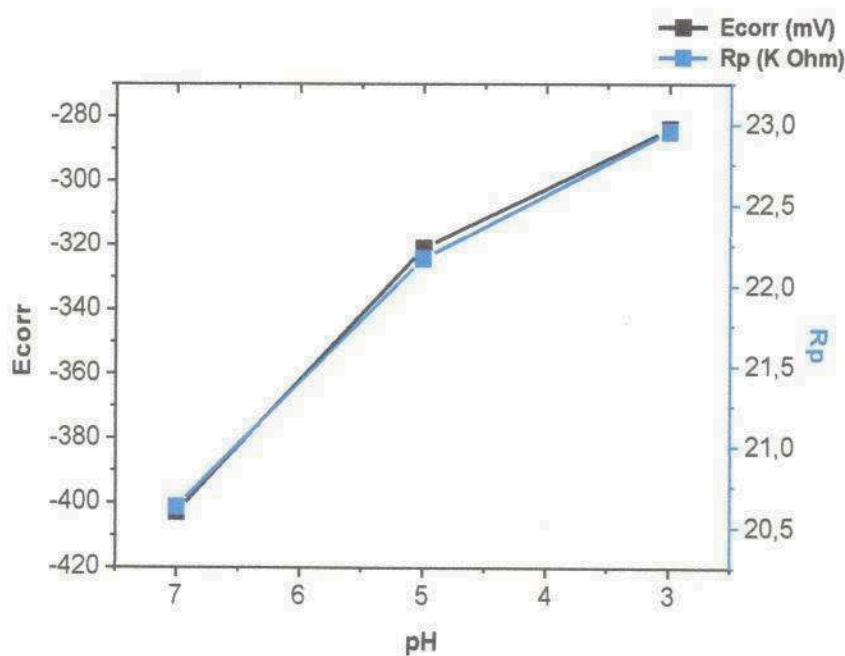


Figura 16. Potencial de corrosão (E_{corr}) e Resistência à polarização (R_p) nos valores de pH estudados.

Na Figura 17 são apresentadas as curvas de Polarização Potenciodinâmica Linear (PPL), estas curvas foram obtidas em meio de NaCl (0,1M) a uma velocidade

de varredura de $1 \text{ mV}\cdot\text{S}^{-1}$, com amplitude de $\pm 300 \text{ mV}$ a partir do potencial de circuito aberto (OCP), para cada liga estudada nos respectivos valores de pH.

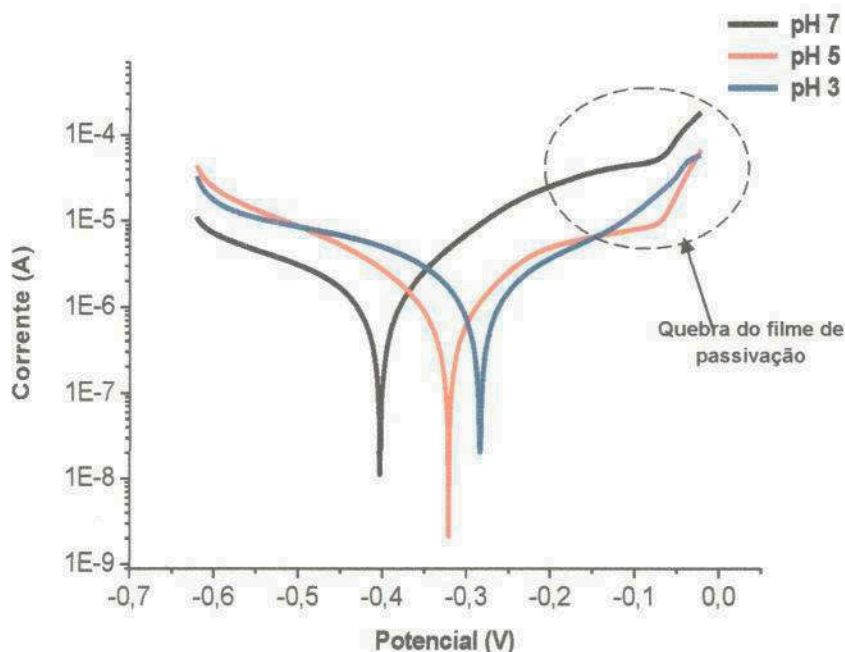


Figura 17. Curvas de Polarização Potenciodinâmica Linear (PPL) da liga Ni-W nos valores de pH estudados.

De um modo geral, verifica-se um comportamento semelhante exibido pelas ligas obtidas. Apresentando um deslocamento gradual do potencial de corrosão para valores mais positivos para as ligas com maiores teores de tungstênio em sua composição, indicando assim, que o enriquecimento deste elemento à liga, acentua o caráter nobre de maior resistência à corrosão da mesma. Nota-se ainda, na região anódica (ramo após o potencial de corrosão), que as ligas obtidas em pH 7 e 5 apresentam uma tendência para formação de filme de passivação. Observa-se a quebra deste filme na faixa de potencial em aproximadamente $-0,1 \text{ V}$, sendo que este processo acontece em menores valores de corrente para a liga obtida em pH 5. Este comportamento não foi observado para o depósito obtido em pH 3, nesta região de potencial.

Os diagramas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) das ligas, obtidos em um intervalo de frequência de 10 kHz a $0,004 \text{ Hz}$ com uma amplitude de $0,01 \text{ V}$, nos respectivos valores de pH estudados, são apresentados na Figura 18.

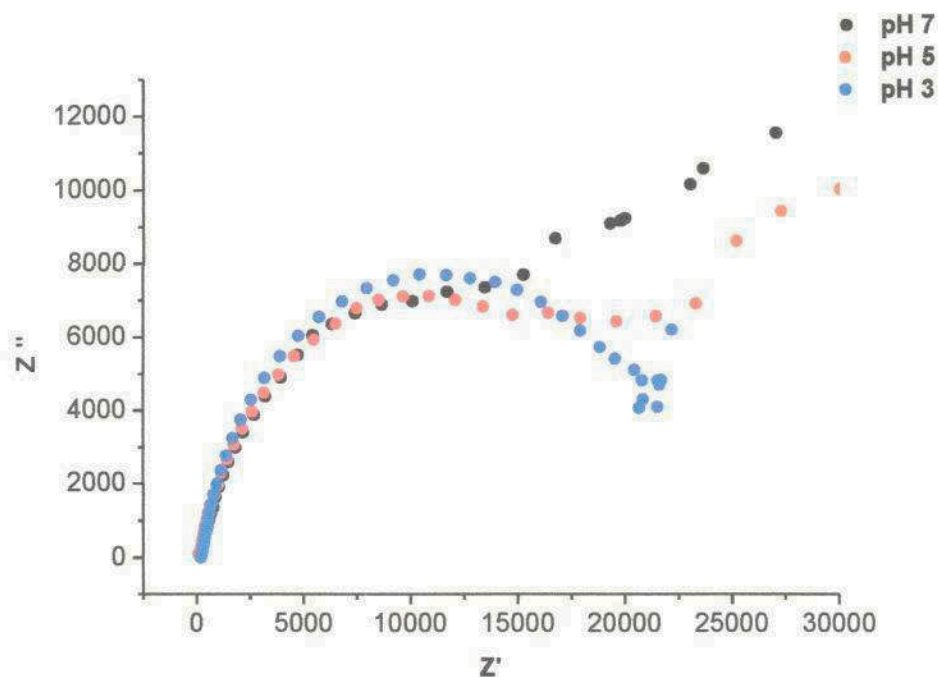


Figura 18. Diagramas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) da liga Ni-W nos valores de pH estudados.

Os diagramas de EIE apresentam apenas um arco capacitivo, mostrando que o processo de corrosão ocorre em um único processo. A região dos diagramas onde observa-se um crescimento rápido da curva, indica processos de dissolução acelerado em relação ao início do processo de corrosão, que ocorrem em valores de resistência de polarização menores para os depósitos obtidos em pH 7 e aumenta com o decréscimo do pH. Este comportamento está de acordo com os resultados de PPL. A partir dos resultados de EIE e PPL, pode-se constatar a forte influência do pH nas propriedades de resistência à corrosão dos depósitos de Ni-W obtidos.

A Figura 19 apresenta o voltamograma, obtido através da técnica de voltametria cíclica, da liga depositada em solução com pH 7. Esta liga foi selecionada por também ter sido utilizada no tratamento térmico. O voltamograma foi obtido a partir de uma solução com as mesmas concentrações de reagentes da solução utilizada no processo de eletrodeposição (Tabela 1), a temperatura ambiente, seguindo a metodologia citada no item 3.7.

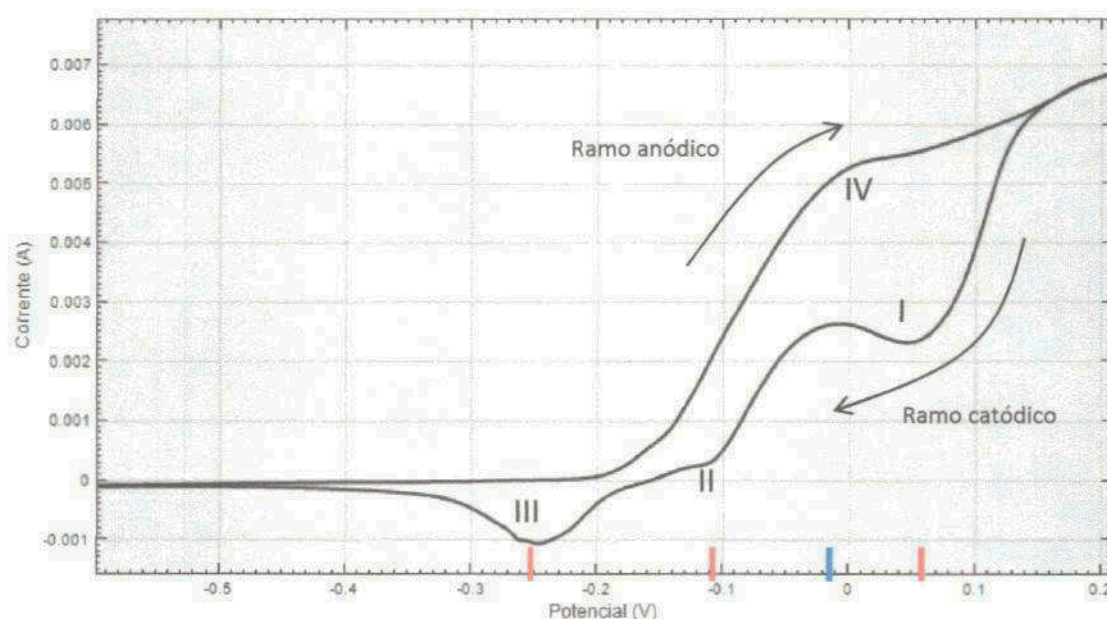


Figura 19. Voltamograma da liga de Ni-W obtida em pH 7.

O estudo voltamétrico da liga de Ni-W por voltametria cíclica foi feito para verificar as condições de potencial de deposição sob influência do pH. A partir do valor de pH já definido foi possível observar o comportamento da curva potencial-corrente (voltamograma) da liga.

A Figura 19 mostra um pequeno pico (ou banda I) no ramo catódico do voltamograma na região de potencial de 0,1 V a 0,0 V que pode ser atribuído à formação do depósito de Ni puro, esta atribuição deve-se a maior proporção de níquel no depósito obtido nesta condição (Tabela 2). O pico (ou banda II) na a região de -0,1 V pode ser atribuído à formação do depósito de W puro, devido ao pequeno tamanho do pico observado. Observa-se, também, um pico (ou banda III) na região de -0,3 V a -0,2 V, atribuída à formação da liga Ni-W, pois, esta região de potencial é próxima à região do potencial de corrosão dos depósitos aqui estudados (Figura 17) que corresponde aproximadamente ao potencial de circuito aberto do depósito em questão. No ramo anódico na região de potencial em torno de 0,0 V, mostra um pico (ou banda IV) que pode ser associado à dissolução do depósito de Ni-W. Esta região de potencial é a mesma onde se inicia a quebra do filme de passivação observado nas curvas de PPL (Figura 17) o que confirma as atribuições dos picos do voltamograma.

CAPÍTULO V

5. CONCLUSÃO

A eletrodeposição da liga Ni-W pode ser conseguida com êxito utilizando-se como agentes complexantes o oxalato e o tartarato de sódio associados, seguindo as especificações citadas neste trabalho (parâmetros operacionais). A utilização desses complexantes associados só foi possível utilizando um pH igual ou inferior a 7,0. A influência do pH é um parâmetro fundamental para as propriedades físicas e químicas da liga. A associação dos complexantes conduziu a formação de depósitos bem distribuídos em toda a extensão do substrato, sem a ocorrência de falhas ou descontinuidades (análise visual).

A partir dos resultados obtidos por EDX, notou-se a influência do pH na composição química da liga. Observou-se que a proporção percentual da massa de tungstênio no depósito aumentou consideravelmente com a diminuição do pH. A espessura dos depósitos obtidos, assim como a proporção do metal tungstênio na liga, influenciaram diretamente nos valores de Resistência à Polarização e nos Potenciais de Corrosão.

Observou-se que o tratamento térmico aplicado à liga de Ni-W produziu mudanças significantes em suas propriedades físicas (dureza). Na temperatura de 600 °C houve uma inversão na proporção percentual em massa entre Ni e W na liga, tal fato pode ser explicado pela possível migração do níquel para o substrato de cobre nesta temperatura. Notou-se, também, um aumento considerável na dureza da liga quando submetida a tratamentos térmicos a partir de 600 °C.

Os testes eletroquímicos de corrosão mostraram que tanto o potencial de corrosão, quanto a resistência à polarização, variaram de acordo com a variação nos valores de pH estudados. A liga obtida em pH 3 apresentou um potencial de corrosão mais nobre em relação às demais. A mesma observação pode ser feita para a Resistência de Polarização que apresentou o maior valor na liga obtida em pH 3, seguida pela liga obtida em pH 5 e por fim a liga obtida em pH 7.

CAPÍTULO VI

REFERÊNCIAS

ARGANARAZ, M. P. Q.; RIBOTTA, S. B.; FOLQUER, M. E.; ZELAYA, E.; LLORENTE, C.; RAMALLO-LÓPEZ, J. M.; BENÍTEZ, G.; RUBERT, A.; GASSA, L. M.; VELA, M. E.; SALVAREZA, R. C. The chemistry and structure of nickel-tungsten coatings obtained by pulse galvanostatic electrodeposition. **Electrochimica Acta**, v. 72, p. 87-93, 2012.

ARMSTRONG, D. E. J.; HASEEB, A. S. M. A.; ROBERTS, S. G.; WILKINSON, A. J.; BADE, K. Nanoindentation and micro-machanical fracture toughness of electrodeposited nanocrystalline Ni-W alloy films. **Thin Solid Films**, v. 520, p. 4369-4372, 2012.

BORGIA, C.; SCHAROWSKY, T.; FURRER, A.; SOLENTHALER, C.; SPOLENAK, R. A combinatorial study on the influence of elemental composition and heat treatment on the phase composition, microstructure and mechanical properties of Ni-W alloy thin films. **Acta Materialia**, v. 59, p. 386-399, 2011.

BRENNER, A. Electrodeposition of Alloys. Ed. Academic Press, New York, **Applied Surface Science**, v. 253, p. 7461-7466, 2007.

CASCIANO, P. N. S. **Eletrodeposição e Caracterização de Revestimentos de Co-Mo e Avaliação Frente à Corrosão e à Reação de Desprendimento de Hidrogênio**. Dissertação (Mestrado em Química), Departamento de Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2009.

CHANG, R.; GOLDSBY, K. A. **Química**. 11. ed. Bookman (AMGH): Porto Alegre, p. 814-843, 2013.

DE LIMA-NETO, P.; CORREIA, A. N.; SANTANA, R. A. C.; COLARES, R. P.; BARROS, E. B.; CASCIANO, P. N. S.; VAZ, G. L. Morphological, structural, microhardness and morphological characterisations of electrodeposited Cr and Ni-W coatings. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 2078-2086, 2010.

ELIAZ, N.; SRIDHAR, T. M.; GILEADI, E. Synthesis and characterization of nickel tungsten alloys by electrodeposition. **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 2893-2904, 2005.

GAMBURG, Y. D.; ZANGARI, G. **Theory and Practice of Metal Electrodeposition**. New York: Springer Science-Business Media-LLC, 2011.

GENTIL, V. **Corrosão**. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, p. 1-88, 1996.

HOU, K-H.; CHANG, Y-F.; CHANG, S-M.; CHANG, C-H. The heat treatment effect on the structure and mechanical properties of electrodeposited nano grain size Ni-W alloy coatings. **Thin Solid Films**, v. 518, p. 7535-7540, 2010.

KUMAR, K. A.; KALAIANAN, G. P.; MURALIDHARAN, V. S. Pulse electrodeposition and characterization of nano Ni-W alloy deposits. **Applied Surface Science**, v. 259, p. 231-237, 2012.

MAZZER, E. M.; AFONSO, C. R. M. Avaliação da aplicação de recobrimento metálico amorfo para proteção contra corrosão e desgaste. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 7.2, p. 123-130, 2012.

PACHECO, W. F.; SEMAAN, F. S.; ALMEIDA, V. G. K; RITTA, A. G. S. L.; AUCÉLIO, R. Q. Voltametrias: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos. **Revista Virtual de Química**, 5(4), p. 516-537, 2013.

PONTE, H. A. **Fundamentos da Corrosão**. Curitiba, 2003, p. 55-72. Apostila da disciplina: Eletroquímica Aplicada e Corrosão – Universidade Federal do Paraná.

SANCHES, L. S. **Estudo da Eletrodeposição de Ligas Fe-Ni-Mo e Fe-Ni-W com Aplicações Tecnológicas**. Tese (Doutorado em Ciências, Físico-química), Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.

SANTANA, R. A. C. **Otimização do Processo de Eletrodeposição das Ligas Co-Mo e Ni-Co-Mo para Mitigar o Efeito da Corrosão**. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos), Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2007.

SELIGMAN, L. **Eletrodeposição de Multicamadas Metálicas em Silício**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2002.

SILVA, A. C. F.; HOMEM, P. M. **LIGAS METÁLICAS: Investigação e Conservação**. Porto: U.PORTO, p. 9-28, 2008.

SILVA, G. P. **Estudos de Propriedades Físicas e Químicas de Eletrodepósitos Amorfos de Ni-Cr-P e Ni-W-P**. Tese (Doutorado em Química Inorgânica), Departamento de Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2005.

SILVA, P. S. G. **Ligas de zinco de interesse tecnológico: estudo do revestimento anticorrosivo ZnAl e da eletrodeposição do semicondutor ZnTe**. Tese (Doutorado em Química Inorgânica), Departamento de Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2006.

SILVA, R. C.; SILVA Jr., A. I.; FILHO, H. C. A. Testes de Desempenho de Eletrodos: Eletrodos de Referência. **Química Nova**, 23(4), p. 512-517, 2000.

SKOOG, D. A., LEARY, J. J. **Principal of Instrumental Analysis**. Saunders College Publishing, p. 535-564, 1992.

SRIRAMAN, K. R., GANESH, S. R. S., SESHADRI, S. K. Corrosion Behaviour of Electrodeposited Nanocrystalline Ni-W and Ni-Fe-W Alloys. **Materials Science and Engineering**, v. 460, p. 39-45, 2007.

TSYNTSARU, J.; BOBANOVA, X. Y.; CESIULIS, H.; DIKUSAR, A.; PROSYCEVAS, I.; CELIS J. P. Iron-tungsten alloys electrodeposited under direct current from citrate-ammonia plating baths. **Surface & Coatings Technology**, v. 203, p. 3136-3141, 2009.

TSYNTSARU, N.; CESIULIS, H.; DONTEN, M.; SORT, J.; PELLICER, E.; PODLAHA-MURPHY, E.J. Modern Trends in Tungsten Alloys Electrodeposition with Iron Group Metals. **Surface Engineering and Applied Electrochemistry**, v. 48 (n. 6), p. 491-520, 2012.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2003.

WULFF, A. C.; MISHIN, O. V.; GRIVEL, J-C. Evolution of microstructure, texture and topography during additional annealing of cube-textured Ni-5at.%W substrate for coated conductors. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 539, p. 161-167, 2012.