



# AVALIAÇÃO DA CODEPOSIÇÃO INDUZIDA DE TUNGSTÊNIO USANDO FERRO COMO METAL INDUTOR PARA FORMAÇÃO DE LIGAS METÁLICAS

**Palavras-Chave:** Codeposição induzida, Liga de Ferro-Tungstênio

**Autores:**

Eduardo Alexandre Sartori Costa, FEQ - UNICAMP

Prof. Dr. Ambrósio Florêncio de Almeida Neto (orientador), FEQ - UNICAMP

## INTRODUÇÃO:

É de conhecimento do mundo acadêmico que o tungstênio forma ligas duras usadas em aços para ferramentas, máquinas e revestimentos. Sua eletrodeposição pura não tem êxito, mas com metais do grupo do ferro, essa é bem-sucedida. A presença de ferro induz a "codeposição" do tungstênio em ligas. Desse modo, banhos contendo tungstênio na forma de tungstatos e sais de ferro afetam a quantidade de tungstênio na liga, porém o controle preciso dos parâmetros de eletrodeposição é desafiador [1].

Sabendo disso, o projeto tem como objetivo a síntese e caracterização da liga de ferro-tungstênio resistentes à corrosão para revestimento industrial, utilizando o ferro como metal indutor e avaliando a eficiência de deposição. As melhores ligas obtidas serão caracterizadas por Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR) e Microscopia Eletrônica de Varredura com Análise Química por Energia Dispersiva de Raios X (EDX) e utilizadas em ensaios de corrosão em NaCl 3%. Os resultados permitirão avaliar as ligas e definir procedimentos para eletrodeposição de outras ligas de tungstênio e/ou molibdênio.

O trabalho visa avaliar a interferência de variáveis, como densidade de corrente, temperatura e concentração de ferro, na eletrodeposição do ferro com tungstênio, visando a resistividade quanto à corrosão. Os ensaios seguiram um planejamento de experimentos fazendo uso de um sistema contendo, principalmente, um banho eletrolítico. Com os resultados obtidos, será feita a caracterização delas através de métodos experimentais e estudos teóricos.

## METODOLOGIA:

### 1 - Eletrodeposição

#### 1.1 Substrato

Para o banho eletrolítico, o substrato (material no qual ocorrerá a deposição da liga) é colocado como cátodo em uma célula eletrolítica. Esse é formado por uma placa de cobre, com o formato de um quadrado com 2 cm de lado, totalizando 8 cm<sup>2</sup> de área total, contabilizando ambos os lados. Também está presente uma haste, porém essa não entra no banho, e serve apenas para suporte. A Figura 1 apresenta o formato desse eletrodo.

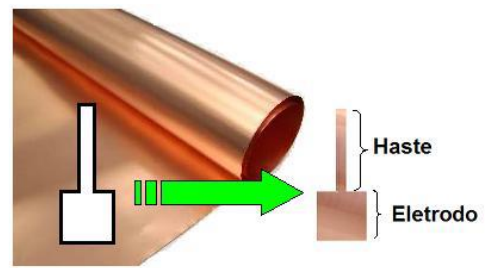


Figura 1. Eletrodo de cobre com haste para acoplamento

É realizado um tratamento prévio das impurezas do substrato com o polimento utilizando lixas nº 400, nº 600 e nº 1000. Após esse processo, é realizado um tratamento químico com NaOH 10% e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1%, 5 minutos cada. O primeiro para remoção de gorduras e o segundo para ativação da superfície.

### 1.2 Banho eletrolítico

Os banhos eletrolíticos utilizados neste trabalho de pesquisa foram preparados a partir de reagentes com elevado grau de pureza analítica, empregando como solvente água deionizada. Os banhos foram constituídos de citrato de amônio 0,5 mol/L, tungstato de sódio 0,3 mol/L (fonte do tungstênio para liga), bórax (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>) 3,75.10<sup>-2</sup> mol/L (para obter liga amorfa), ácido fosfórico 0,15 mol/L, 1-dodecilsulfato-Na 1,04 mol/L (1 grão apenas para evitar formação de muita espuma durante banho, utilizado para rápido desprendimento de H<sub>2</sub> a fim de evitar bolhas aderidas), sulfato de amônio 0,13 mol/L (estabilizante), pH em 8,5 e rotação catódica (agitação mecânica) de 15 rpm.

Os parâmetros de densidade de corrente, temperatura e concentração de sulfato de ferro variaram a primeira entre 10, 30 e 50 mA/cm<sup>2</sup>, a segunda entre 25, 42,5 e 60 °C e a terceira entre 0,1, 0,2 e 0,3 mol/L, respectivamente. O pH da solução foi regulado com uma base forte, geralmente nitrato de amônio, em pequenos volumes, utilizando um pHmetro digital. Para o controle da temperatura foi utilizado um banho termostático.

Para a realização desses ensaios, foram utilizados um eletrodo rotatório, um eletrodo inerte de platina (oca e cilíndrica) e um potenciostato, conforme a Figura 2.

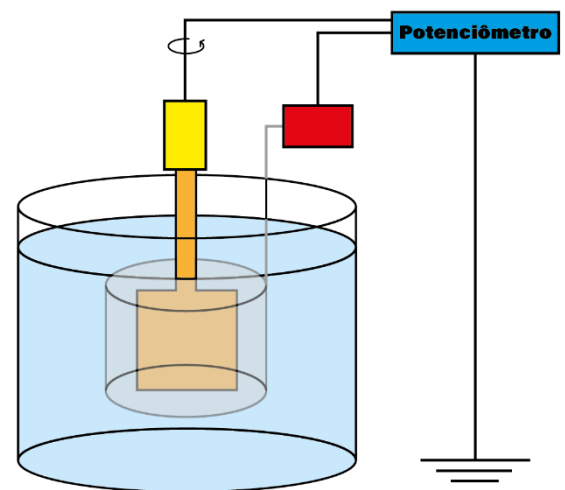


Figura 2. Esquema da célula de eletrodeposição.

## 2 – Caracterização das Ligas Fe-W

### 2.1. Difração de Raios X

A difração de raios X é uma técnica que permite o estudo de um sólido em nível atômico. A rede cristalina fornece um máximo de intensidade de difração para comprimentos de onda de sinal monocromático  $\lambda$ , apenas para ângulos de incidência específicos [2]. Na proposta deste trabalho esta

análise será utilizada para descrever a cristalinidade das ligas de Fe-W. Para obtenção do DRX será utilizado o método de varredura, que consiste na incidência dos raios X sobre a amostra depositada (área 4 cm<sup>2</sup>), sobre o substrato de cobre.

## 2.2. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Esta técnica se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula (chamados nesse caso de níveis vibracionais). Tais frequências dependem da forma da superfície de energia potencial da molécula, da geometria molecular, das massas dos átomos e eventualmente do acoplamento vibrônico. Esta técnica visa principalmente detectar possíveis moléculas, que devido à complexidade da composição do banho eletrolítico venham ser depositadas juntamente com as ligas. As amostras serão analisadas por Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) em comprimentos de onda entre 4000 e 400 cm<sup>-1</sup>.

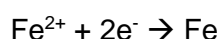
## 2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura é utilizada, principalmente, no estudo da topografia superficial de materiais sólidos. A resolução do microscópio eletrônico de varredura (MEV) é cerca de 3 nm (30 Å) aproximadamente duas ordens de grandeza maior que a do microscópio óptico e uma ordem de grandeza menor que a do microscópio eletrônico de transmissão. Assim, pode-se dizer que o MEV situa-se, entre estas duas metodologias [3]. De forma geral, a partir de observações das imagens em MEV, será possível verificar a morfologia das ligas depositadas, bem como a presença de trincas e/ou bolhas no depósito. Micrografias serão obtidas no MEV, com mapeamento dos metais eletrodepositados que serão obtidos pelo espectrômetro de Energia Dispersiva de Raios X (EDX) acoplado ao MEV.

# RESULTADOS E DISCUSSÃO:

## 3 - Eletrodeposição da Liga Metálica de Fe-W

Para avaliação do comportamento da liga de Fe-W em relação às variáveis, as eletrodeposições foram realizadas em 60 minutos. A Tabela 2 mostra os experimentos realizados de acordo com o planejamento experimental 2<sup>3</sup>, realizados em ordem aleatória a fim de não viciar o potenciostato. A eficiência farádica foi calculada levando em consideração uma proporção de 1:1 de Fe:W na liga formada, uma vez que a caracterização da liga não foi terminada conforme método descrito anteriormente para que a proporção exata seja obtida e assim calculada precisamente, ou seja, foi levado em consideração as seguintes equações de reduções do ferro e do tungstênio:



Desse modo, obtém-se a seguinte fórmula para eficiência de deposição E(%):

$$E(\%) = \frac{\left( \frac{(2 \cdot m_{\text{Fe}} \cdot F)}{M_{\text{Fe}}} + \frac{(6 \cdot m_{\text{W}} \cdot F)}{M_{\text{W}}} \right)}{8 \cdot i_a \cdot t} \cdot 100$$

Onde  $m_{Fe}$  é a massa de ferro,  $m_W$  a massa de tungstênio,  $F$  a constante de Faraday, igual a 96.485,34 Coulomb/mol,  $M_{Fe}$  a massa molar do ferro, igual a 55,85 g/mol,  $M_W$  a massa molar do tungstênio, igual a 183,85 g/mol,  $i_a$  a densidade de corrente em mA/cm<sup>2</sup> e  $t$  o tempo de deposição, igual a 3600 s.

Exp	Csulfato de ferro (mol/L)	Temperatura (°C)	Densidade de Corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	Massa da liga (g)	mFe (g)	mW (g)	E(%)
1	0,1	25	10	0,0397	0,0198	0,0198	45,52
2	0,1	25	50	0,1422	0,0711	0,0711	32,61
3	0,1	60	10	0,0306	0,0153	0,0153	35,08
4	0,1	60	50	0,1296	0,0648	0,0648	29,72
5	0,3	25	10	0,0068	0,0034	0,0034	7,8
6	0,3	25	50	0,2021	0,1011	0,1011	46,34
7	0,3	60	10	0,0262	0,0131	0,0131	30,04
8	0,3	60	50	0,2726	0,1363	0,1363	62,51
9	0,2	42,5	30	0,1042	0,0521	0,0521	39,82
10	0,2	42,5	30	0,107	0,0535	0,0535	40,89
11	0,2	42,5	30	0,1081	0,0541	0,0541	41,31

Tabela 1. Matriz do planejamento fatorial 2<sup>3</sup> e massas de liga obtida

#### 4 - Desafios nos ensaios

Vale apontar que algumas conturbações foram notadas em alguns ensaios. O mais impactante é referente ao controle da solução para pH 8,5 uma vez que era necessário aumentar o seu pH de 4,60 (geralmente por volta disso) para o desejado. Para isso, foi utilizado uma base forte, nitrato de amônio, porém muitas vezes a solução “tamponava” e era necessário utilizar um grande volume para isso, o que não é o ideal, já que isso acaba influenciando nas concentrações das outras substâncias.

Outro desafio encontrado também foi a rápida oxidação da liga formada em alguns ensaios, uma vez que ela saía do banho totalmente prateada, e após alguns minutos estava com um aspecto enferrujado, como mostra nas figuras 3 e 4.

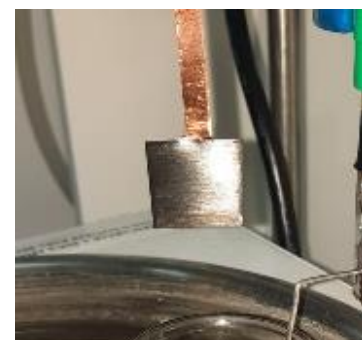


Figura 3. Substrato logo após o banho



Figura 4. Substrato minutos após o banho

## CONCLUSÕES:

Os depósitos obtidos nas condições estudadas apresentaram boa qualidade, aderência e opacidade. O ensaio efetuado com 0,3 mol/L de sulfato de ferro, 60 °C de temperatura e 50 mA/cm<sup>2</sup> de densidade de corrente, apresentou a maior eficiência farádica, um pouco acima do ensaio do ponto central.

Csulfato de ferro (mol/L)	Temperatura (°C)	Densidade de Corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	E(%)
0,3	60	50	62,51
0,3	25	50	46,34
0,3	60	10	30,04
0,3	25	10	7,8
0,1	60	50	29,72
0,1	25	50	32,61
0,1	60	10	35,08
0,1	25	10	45,52

Tabela 2. Comparação do fator temperatura

Csulfato de ferro (mol/L)	Temperatura (°C)	Densidade de Corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	E(%)
0,3	60	50	62,51
0,3	60	10	30,04
0,3	25	50	46,34
0,3	25	10	7,8
0,1	60	50	29,72
0,1	60	10	35,08
0,1	25	50	32,61
0,1	25	10	45,52

Tabela 3. Comparação do fator densidade de corrente

de corrente menores (10 mA/cm<sup>2</sup>), a variação positiva da concentração altera negativamente a eficiência, enquanto para densidades maiores (50 mA/cm<sup>2</sup>) ocorre o fenômeno ao contrário.

Concluindo, fica explicado o porquê do ensaio número 8 ter sido o mais eficiente, uma vez que para uma concentração de 0,3 mol/L, tanto a temperatura quanto a densidade de corrente influenciam positivamente a eficiência de deposição, ou seja, para essa concentração, os maiores valores de ambos os fatores aumentam a eficiência.

Csulfato de ferro (mol/L)	Temperatura (°C)	Densidade de Corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	E(%)
0,3	60	50	62,51
0,1	60	50	29,72
0,3	25	50	46,34
0,1	25	50	32,61
0,3	60	10	30,04
0,1	60	10	35,08
0,3	25	10	7,8
0,1	25	10	45,52

Tabela 4. Comparação do fator concentração

## BIBLIOGRAFIA

- [1] G. L. Davis e C. W. Tobias. **The Electrodeposition of Tungsten**. Metallurgia, 1956.
- [2] J. P. A. Sibili. **A guide to materials characterization and chemical analysis**. VCH Publishers, New York, 1988.
- [3] S. Prasad, A. F. de Almeida Neto, A. R. N. Campos, V. D. Leite, R. A. C. Santana. **Optimization of Bath Composition for the Electrodeposition of Fe-W-B Alloy**, Abstracts do PITTCON, Orlando, FL, 2005.