



Análise eletroquímica da influência de partículas de carbeto de silício (SiC) na obtenção e propriedades de eletrodepósitos de CuZn

Electrochemical analysis of the influence of silicon carbide (SiC) particles on obtainment and properties of electrodeposited CuZn

Valter de Pauli Netto¹, Paulo Cezar Tulio²

RESUMO

Depósitos de CuZn foram obtidos por eletrodeposição sobre aço a partir de solução alcalina não cianetada contendo partículas micrométricas de carbeto de silício (SiC). O objetivo foi investigar o efeito destas nos processos de redução das espécies, na relação Zn/Cu no depósito e as possibilidades de obtenção de compósitos com a fase dispersa de SiC. Observou-se que a relação Zn/Cu na matriz de depósitos obtidos galvanostaticamente foi afetada por SiC para determinadas correntes de deposição e a morfologia superficial foi mais grosseira que de depósitos obtidos sem SiC na solução. Com curvas potenciodinâmicas e transientes de potencial verificou-se que a cinética de redução das espécies é afetada quando SiC está na solução e o resultado seria a variação na composição da matriz do depósito. Na superfície dos depósitos observaram-se partículas de SiC semiocluídas, indicando que obtiveram-se revestimentos compósitos de CuZn-SiC nesta solução. Esses revestimentos podem ser interessantes para aplicações contra corrosão-erosão, por exemplo.

PALAVRAS-CHAVE: compósito; CuZn-SiC; eletrodeposição.

ABSTRACT

CuZn coatings were obtained by electrodeposition on steel from non-cyanide alkaline solutions containing silicon carbide (SiC) micrometric particles. The aim was to investigate the effects of these particles on the reduction processes of the species, their influence on Zn/Cu ratio in the coatings, and the possibilities of obtaining CuZn composite coatings with SiC as the disperse phase. It was observed that Zn/Cu ratio on CuZn coatings obtained under galvanostatic conditions was affected by SiC for some deposition currents, and surface morphology was coarser than CuZn coatings obtained without SiC. With potentiodynamic curves and potential transients, it was observed that the reduction kinetics of the species were affected by SiC, which leads to the composition variation in CuZn coatings. Partially embedded SiC particles were observed on the surface of CuZn coatings, indicating that composite coatings of CuZn-SiC could be obtained. These coatings can be attractive for applications against erosion-corrosion, for example.

KEYWORDS: composite; CuZn-SiC; electrodeposition.

INTRODUÇÃO

É bem conhecido que os custos relacionados com a corrosão são da ordem de 3 a 4% do PIB de países industrializados. Assim, segurança, economia e conservação são as três principais preocupações na pesquisa e desenvolvimento de materiais e métodos de prevenção contra ela. Porém, muitos materiais são proibitivos em termos de custo e alternativas mais viáveis devem ser buscadas e aplicadas (SCHWEITZER, 2010). A aplicação de revestimentos metálicos como proteção barreira, por exemplo, por eletrodeposição, é um dos métodos mais empregados (SCHLESINGER; PAUNOVIC, 2010). Ligas CuZn, normalmente chamadas de latão, podem ser obtidas por

¹ Aluno PIVIC. Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Cornélio Procópio, Paraná, Brasil. E-mail: valternetto@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 2715130959081207.

² Docente no Departamento Acadêmico de Ciências da Natureza. Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Cornélio Procópio, Paraná, Brasil. E-mail: pauloctulio@utfpr.edu.br. ID Lattes: 2848176802526836.



eletrodeposição. Latões são ligas com boa resistência à corrosão e propriedades mecânicas mais interessantes que do cobre comercialmente puro.

Embora possuam propriedades interessantes, ligas de CuZn podem ter estas melhoradas se compósitos com esta matriz forem obtidos. Com a fase dispersa pode-se ter aumento em resistência mecânica (CALLISTER, 2007). Revestimentos compósitos de matriz metálica podem ser obtidos por eletrodeposição (TSELUIKIN, 2016). No caso de ligas CuZn, há muitos trabalhos relacionados com formulação de banhos de eletrodeposição livres de cianeto para possível aplicação industrial. Porém, para obtenção de compósitos de matriz CuZn, o número de trabalhos é escasso.

No presente trabalho serão apresentados e discutidos resultados relacionados com as possibilidades de obtenção de revestimentos compósitos de matriz CuZn e fase dispersa de partículas de carbeto de silício (SiC). A eletrodeposição se dará em uma solução livre de cianeto. As ligas de CuZn foram escolhidas por possuírem boa ductilidade e resistência à corrosão. Sua combinação com o carbeto de silício as tornaria materiais compósitos interessantes para o revestimento de peças sujeitas à corrosão e submetidas a solicitações mecânicas, com o exemplo da erosão.

METODOLOGIA

Solução de eletrodeposição. A solução consistiu de: sulfato de cobre penta-hidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 0,14 M; sulfato de zinco hepta-hidratado ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 0,06 M; sorbitol ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$) 0,2 M e hidróxido de sódio (NaOH) 3 M, todos grau PA (CARLOS; DE ALMEIDA, 2004). A esta solução foram adicionadas partículas de carbeto de silício (SiC) de pureza 97,73% e tamanho médio 9,5 μm até uma relação de massa de SiC por volume unitário de solução (C_{SiC} de 10 g.L^{-1}). Soluções sem SiC, denotadas por C_{SiC} 0 g.L^{-1} , também foram empregadas. Previamente à eletrodeposição, a solução com partículas de SiC foi mantida sob agitação mecânica por 12 h para desaglomerar as mesmas.

Células e Eletrodos. O eletrodo de trabalho (ET), ou substrato, foi um disco de aço médio carbono, embutido em resina epóxi e com área circular exposta de 0,38 cm^2 . O pré-tratamento consistiu no lixamento com lixas d'água 400 e 600. Ao final de cada lixamento, o ET era lavado com água destilada, etanol 70% e seco com papel absorvente. O contra- eletrodo (CE) foi um fio de Pt e o eletrodo de referência (ER) foi o de calomelano saturado (ECS). A célula eletroquímica foi de vidro, circular, com capacidade de 190 mL. A agitação da solução foi mantida por meio de agitador magnético com frequência de 650 rpm, aferida por meio de tacômetro a laser. O ET esteve ortogonal ao fluxo da solução.

Curvas potenciodinâmicas e transientes de potencial. Para as curvas potenciodinâmicas, após imergir-se o ET na solução, aguardava-se o potencial de repouso (E_{rep}) estabilizar para iniciar a varredura. Estas foram realizadas a 5 mV.s^{-1} . Para os transientes, o mesmo procedimento, porém, aguardava-se no mínimo 30 minutos para estabilização antes da aplicação da densidade de corrente galvanostática catódica (i_g). Os tempos de eletrodeposição foram calculados para corresponder a uma espessura teórica de 50 μm . Após isto, retirava-se o ET da solução, lavava-se com água destilada, secava-se com papel absorvente e guardava-se em dessecador.

Equipamentos. As medidas eletroquímicas (transientes de potencial e curvas potenciodinâmicas) foram obtidas com o Potenciostato/Galvanostato Biologic SP200. As análises por MEV/EDS foram realizadas com o microscópio eletrônico de varredura Tescan Veja 3LMU, com Tescan Essence™ EDS integrado.

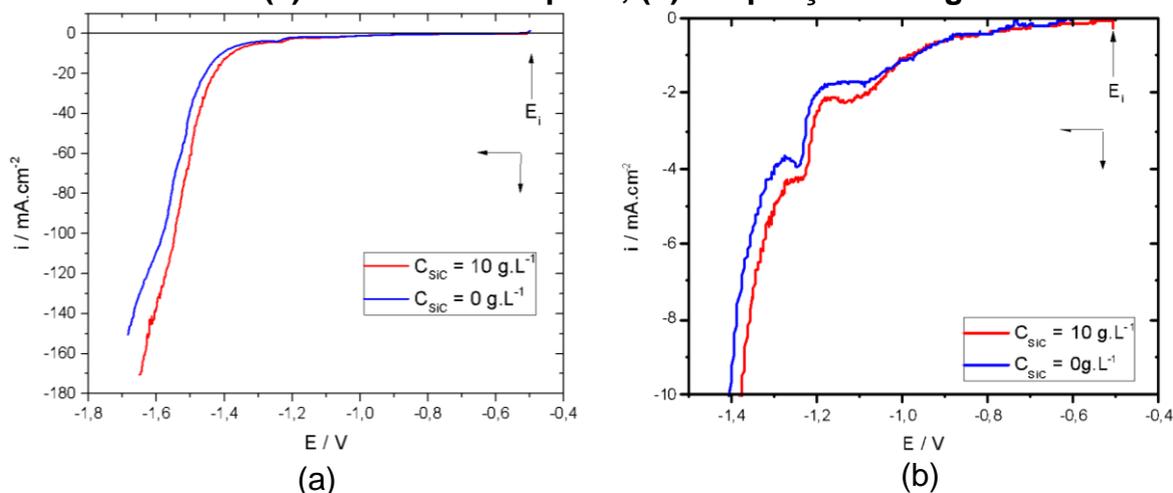


RESULTADOS E DISCUSSÃO

VARREDURAS LINEARES DE POTENCIAL E TRANSIENTES DE POTENCIAL

Na Figura 1 estão mostradas curvas potenciodinâmicas típicas de densidade de corrente (i) vs. potencial (E). Observa-se que partículas de SiC não alteram o perfil dos processos de redução. Porém, com exceção dos estágios iniciais da varredura, as densidades de corrente são maiores para as curvas com C_{SiC} 10 g.L⁻¹. O perfil voltamétrico é similar ao obtido em condições estacionárias pelos desenvolvedores desta solução de eletrodeposição (CARLOS; DE ALMEIDA, 2004). Estes observaram a complexação dos íons de Cu pelo sorbitol, o que permitiu a aproximação dos potenciais de redução com os do íon zincato [Zn(OH)₄²⁻], levando à obtenção dos depósitos de CuZn. Os autores sugerem que até o potencial de -1,1 V aproximadamente, há deposição de Cu apenas e após este, primeiramente Cu e ligas CuZn ricas em Cu depositam-se até potenciais da ordem de -1,4 V. Após este potencial, ligas de CuZn ricas em Zn e desprendimento de H₂, pela redução da água, são os principais processos.

Figura 1 - Curvas típicas para as varreduras lineares de potencial do eletrodo de aço na solução de eletrodeposição com e sem SiC na mesma, indicadas na figura. $v = 5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. (a): varredura completa; (b): ampliação da região inicial.



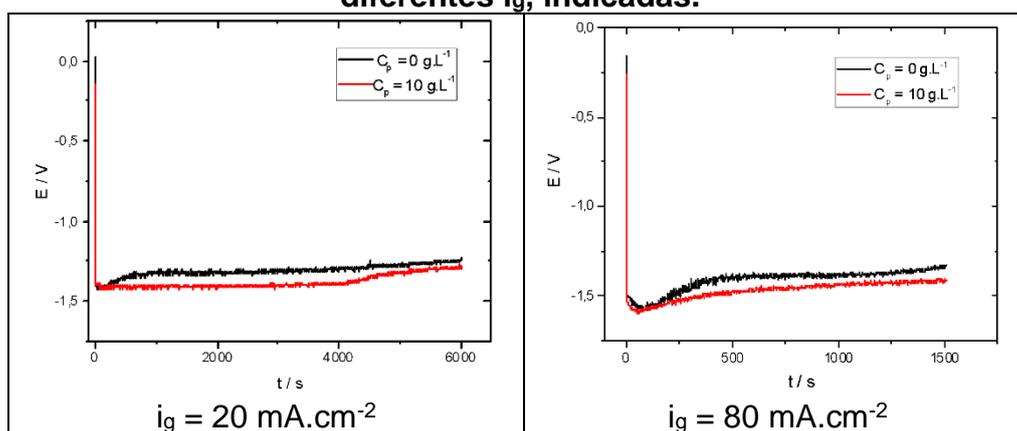
Fonte: autoria própria.

O efeito das partículas de SiC nas curvas potenciodinâmicas para esta solução foi primeiramente observado neste trabalho. No atual estágio, não se pode aprofundar a análise do efeito destas nos processos de redução. Aumento do transporte de massa pelo fluxo das partículas micrométricas de SiC até a superfície, arrastando elementos de solução com elas e aumento da área superficial dos revestimentos podem ser as razões para tal aumento nas densidades de corrente. Dado que a liga CuZn é binária, a importância dos resultados de varredura linear está no fato de que a composição da matriz metálica CuZn pode ser afetada pela presença das partículas de SiC na solução, mantidas as outras condições constantes. Em consequência, seriam afetadas as propriedades da matriz como resistência à corrosão e resistência mecânica.

Com base nas curvas da Figura 1, algumas densidades de corrente foram escolhidas para a obtenção dos depósitos para análise por MEV/EDS e registro dos transientes de potencial ou curvas cronopotenciométricas. A técnica galvanostática é a condição real de obtenção dos revestimentos. As i_g definidas foram: 20, 30, 40, 60 e 80 mA.cm⁻², em tempos de deposição para se atingir a espessura teórica de 50 μm. Na Figura 2 estão mostrados alguns transientes típicos.

Diferentemente do observado nas curvas potenciodinâmicas, o padrão dos transientes é claro em mostrar que com partículas de SiC na solução, potenciais mais negativos são atingidos. Os processos de redução dos íons de Cu, zinco e da água estão buscando potenciais mais negativos que sem SiC para se manter a mesma i_g aplicada. Ou seja, a cinética de redução é mais dificultada quando se tem SiC em solução. Tanto nas curvas potenciodinâmicas, quanto nos transientes, a superfície do eletrodo de aço está mudando. A condição galvanostática (i_g constante), no entanto, é a mais próxima da real com relação à obtenção dos revestimentos.

Figura 2 - Transientes de potencial típicos para eletrodeposição de CuZn em diferentes i_g , indicadas.



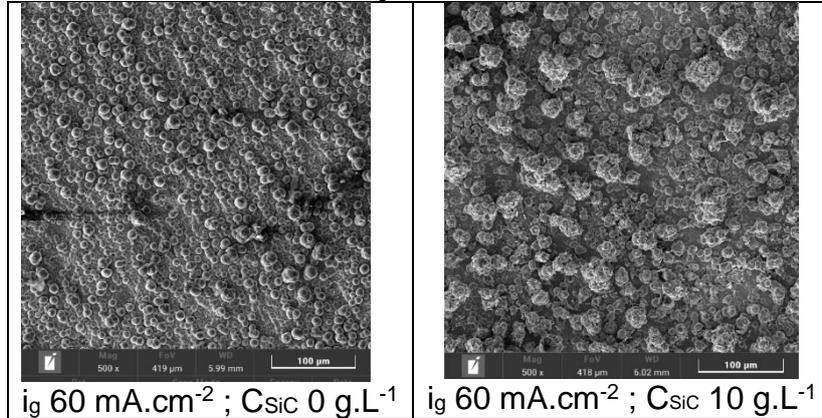
Fonte: Autoria própria.

MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VAREDEURA (MEV) E ANÁLISE POR EDS.

A morfologia superficial permite uma primeira análise sobre a microestrutura dos materiais, incluindo identificação de partículas ocluídas e seu tamanho, no caso de compósitos. Resistência mecânica e à corrosão podem ser previstas, mas conjuntamente com a análise composicional por EDS ou outra técnica. Na Figura 3 estão mostradas imagens típicas de MEV de alguns revestimentos CuZn.

Embora na Figura 3 apenas uma i_g esteja representada, o padrão observado foi similar às outras morfologias de outras i_g . Independentemente da presença de SiC, os depósitos apresentaram estrutura nodular e granulação grosseira. Esta seria resultado da alta carga e altas i_g empregadas. No caso dos revestimentos obtidos da solução com SiC, chamou a atenção a granulação mais grosseira dos mesmos comparados aos sem SiC em todas as i_g . A morfologia nodular prevaleceu, com os nódulos perdendo a característica esférica lisa, com morfologia tipo couve-flor e com muitas imperfeições, como buracos e alta rugosidade dos grânulos. Essas imperfeições são devidas ao choque das partículas abrasivas durante a eletrodeposição nessas condições.

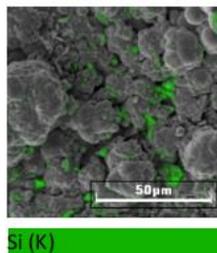
Figura 3 - Imagens típicas por MEV da superfície de revestimentos CuZn obtidos nas condições indicadas.



Fonte: Autoria própria.

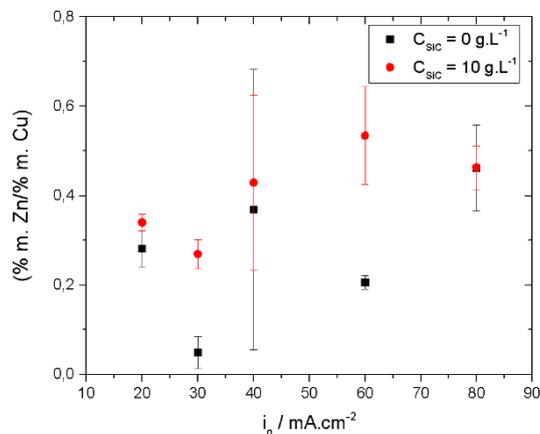
Na Figura 4 está mostrado um mapeamento de elementos realizado. Pode-se observar que algumas partículas de SiC aparecem semicluídas, mostrando que compósitos de matriz CuZn e fase dispersa SiC estão sendo obtidos, importante para aplicações.

Figura 4 - Mapeamento de Si em um revestimento CuZn obtido de solução com C_{SiC} 10 g.L⁻¹ e i_g 30 mA.cm⁻².



Fonte: Autoria própria.

Figura 5 – Razão mássica Zn/Cu na matriz CuZn em função de i_g e C_{SiC}.



Fonte: Autoria própria.



A análise composicional da matriz metálica e sua dependência com i_g e SiC foi realizada e está mostrada na Figura 5. Primeiramente, deve-se ressaltar que para os dados a $40 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, onde há uma grande dispersão, novos revestimentos foram obtidos e ainda estão para serem analisados. O que sugere a Figura 4, é que, como seria esperado de acordo com os transientes de potencial, as partículas de SiC estão modificando a composição da matriz CuZn. Em princípio, para i_g intermediárias de 30 a $60 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ haveria enriquecimento de Zn. Porém, esta análise ainda está em andamento.

CONCLUSÃO

Na eletrodeposição de filmes CuZn de solução alcalina com complexante sorbitol, observou-se que partículas de SiC afetam as curvas potenciodinâmicas e cronopotenciométricas.

A morfologia superficial de revestimentos com SiC é de granulação mais grosseira e observou-se partículas de SiC semiocluídas na superfície. Compósitos de CuZn-SiC estariam sendo obtidos.

A composição da matriz CuZn é afetada pela presença de SiC na eletrodeposição e isto pode afetar as propriedades mecânicas e anticorrosivas, o que ainda será avaliado.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, pelo apoio financeiro e ao Laboratório Multiusuário do Câmpus Londrina da UTFPR pelas análises de MEV e EDS realizadas.

Conflito de interesse

Não há conflito de interesse.

REFERÊNCIAS

CALLISTER, W. D. **Materials science and engineering: an introduction**. 7th ed ed. New York: John Wiley & Sons, 2007.

CARLOS, Ivani. A.; DE ALMEIDA, M. R. H. Study of the influence of the polyalcohol sorbitol on the electrodeposition of copper–zinc films from a non-cyanide bath. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [s. l.], v. 562, n. 2, p. 153–159, 2004.

SCHLESINGER, M.; PAUNOVIC, M. (EDS.). **Modern electroplating**. 5th ed ed. Hoboken, NJ: Wiley, 2010.

SCHWEITZER, P. A. **Fundamentals of corrosion: mechanisms, causes, and preventative methods**. Boca Raton, FL: CRC Press, 2010.

TSELUIKIN, V. N. On the Structure and Properties of Composite Electrochemical Coatings. A Review. **Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces**, [s. l.], v. 52, n. 2, p. 254–266, 2016.