

ELETROQUÍMICA DE LIGAS DE COBRE: PREPARAÇÃO DE SUPERFÍCIES DE LIGAS DE COBRE MONOCRISTALINAS DE FASE β .

Alex Virgílio, Assis Vicente Benedetti, José Tiago Claudino Barragan, Cecílio Sadao Fugivara.
– Química – Bacharelado em Química - Departamento de Físico- Química - Instituto de Química - Campus de Araraquara

A preparação de superfícies metálicas para estudos eletroquímicos é fundamental e pode envolver as etapas de desbaste abrasivo, polimento mecânico e polimento eletrolítico ou eletropolimento, em seqüência ou alternadas. O eletropolimento consiste na remoção do metal ou metais por eletrólise em uma solução iônica aplicando um potencial ou corrente elétrica para obter uma superfície plana, polida e espelhada.

Estudou-se a liga de Cu-Zn-Al, fase β , que tem várias aplicações e importância tecnológica. Para tanto, os eletrodos foram polidos mecanicamente com lixas de diferentes granulometrias, polidos com reagentes químicos, e polidos eletroquimicamente sob várias condições. Após o polimento mecânico e/ou químico foram obtidas curvas de polarização variando a velocidade de rotação do eletrodo, a concentração de ácido no eletrólito, temperatura e viscosidade da solução para verificar a influência desses fatores no estabelecimento do patamar de potencial, onde seria feito o eletropolimento. Finalmente, efetuou-se o eletropolimento, variando-se o tempo de aplicação do potencial e a solução. Em seguida a cada preparação, a superfície era analisada por microscopia óptica

O eletrodo de trabalho constituiu-se de uma liga de Cu(67,78%*m/m*)-Zn(14,41%*m/m*)-Al(17,81%*m/m*) que foi preparada por fusão dos elementos em forno de indução e depois, em alguns casos preparados os monocristais conforme procedimento descrito na literatura [1]. Essa preparação foi feita no próprio laboratório do Instituto de Química da UNESP de Araraquara.

Para preparar a superfície da liga efetuou-se o desbaste abrasivo com lixas de maior para menor granulometria (lixas 320, 600, 800, 1000, 1500), fazendo-se atrito com a liga primeiramente até que os riscos ficassem em uma única direção, deixando-se sempre água corrente para eliminar o material já desgastado e lubrificar a superfície. Após lavagem da superfície foi trocada a lixa para granulometria menor e efetuado o polimento da amostra na direção 90 ° em relação à anterior e assim sucessivamente até lixa 1500. Após a utilização da lixa 1500, fez-se o polimento com suspensão à base de diamante (tamanho médio de partícula de 6 μ m), lavando a superfície com solução alcoólica e depois em banho de ultra-som por 5 min, seguido de lavagem com água de qualidade Millipore. Por fim o polimento com suspensão de alumina (tamanho médio de partícula de 0,3 μ m), até obter uma superfície especular e sem riscos aparentes, seguindo-se o procedimento de limpeza em banho de ultra-som e lavagem com água de qualidade Millipore[2].

As curvas de polarização foram registradas no intervalo de potenciais de 0 a 2,0 V em soluções com diferentes concentrações de HNO₃ (de 0,2 a 3,8 mol L⁻¹) para estudar o efeito da concentração sobre o valor da corrente no patamar e corrente de pico. Foram obtidas, também, curvas de polarização em soluções ácidas com diferentes concentrações de etilenoglicol (de 0 a 2,6 mol L⁻¹) para verificar o efeito da mudança de viscosidade no valor da corrente do patamar tanto com o eletrodo de trabalho em estado estacionário quanto a 1000 rpm. Entre cada experimento foi realizado um polimento mecânico, porém, agora somente com as suspensões de diamante e de alumina.

O eletropolimento foi realizado em potencial controlado, variando-se o tempo de eletropolimento, velocidade de rotação do eletrodo e solução utilizada. A superfície do eletrodo foi observada ao microscópio óptico. O polimento eletrolítico também foi realizado variando a temperatura porque essa liga mostra transformação martensítica ao redor de 8 °C.

Tabela 1 – Soluções eletrolíticas utilizadas nas medidas eletroquímicas.

Composição					
Solução	Volume de HNO ₃	Concentração de HNO ₃	Volume de Metanol	Volume de Etilenoglicol	Concentração de Etilenoglicol
1	1 – 23 mL	0,20 - 3,80 mol/L	115 mL	---	---
2	5 mL	0,80 - 0,94 mol/L	115 mL	1 - 20 mL	0 - 2,6 mol/L

A **figura 1** mostra as curvas de polarização a 25°C para o eletrodo em estado estacionário, em diferentes concentrações de HNO₃ (**solução eletrolítica 1**, da **Tabela 1**). Verifica-se que há um aumento da corrente com o aumento da concentração do ácido nítrico, uma vez que se aumenta o número de íons em solução para transporte de cargas, diminui a resistência e principalmente porque diminui o pH da solução, o que favorece a dissolução da liga e de seus produtos de dissolução e também evita a formação de filmes passivos. Há também um deslocamento dos picos de oxidação e patamares de corrente para valores de potencial menos positivos para o eletrodo estacionário porque diminui o pH do meio e aumenta a agressividade, facilitando a dissolução da liga, o que acontece em menores potenciais.

Em ensaios com eletrodo a 1000 rpm, verifica-se que as curvas têm um aspecto parecido ao das obtidas com eletrodo estacionário, porém, há um aumento significativo na corrente anódica, o que é esperado, uma vez que se facilita o transporte de espécies oxidadas para fora do eletrodo e de íons H⁺ solvatados para a superfície do eletrodo.

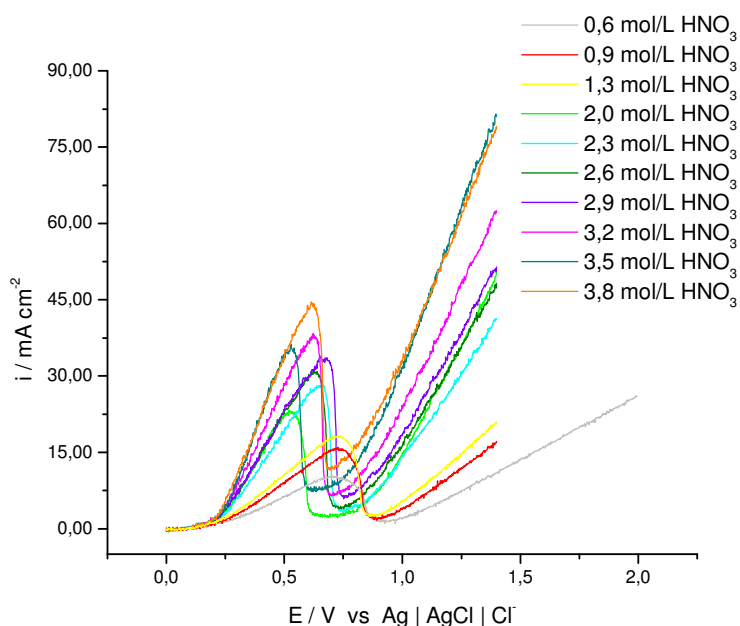


Figura 1. Curva de polarização anódica da liga de Cu-Zn-Al para a **solução eletrolítica 1** da **Tabela 1**, na temperatura de 25°C, no intervalo de potenciais –0,015 < E_{oc} < 2,0 V, a 10 mV s⁻¹ com eletrodo estacionário.

A **figura 2** mostra as curvas de polarização obtidas a 25°C para o eletrodo estacionário, com adição de 5,0 mL de HNO₃, variando-se a concentração de Etilenoglicol (**solução eletrolítica 2**, da **Tabela 1**) para estudar o efeito da viscosidade sobre a corrente limite. Observa-se (a) tanto em pequenos quanto em grandes adições de etilenoglicol a formação de um patamar de corrente entre 1,2 e 1,6 V e (b) um aumento apenas no pico de oxidação conforme aumenta o volume do etilenoglicol na

solução. Esse experimento permite avaliar o efeito da viscosidade sobre a corrente de pico e do patamar, bem como o intervalo de potencial em que ocorre o patamar com rotação do eletrodo.

Foram feitos ensaios de eletropolimento numa solução $0,189 \text{ mol L}^{-1}$ de HNO_3 com $0,150 \text{ mol L}^{-1}$ de Etilenoglicol. A temperatura de trabalho foi de 25° , com eletrodo estacionário e potencial fixo de $0,9 \text{ V}$. Para 4 minutos foi verificado um melhor acabamento da superfície da liga como pode ser visto nas **figuras 3c e 4c**. Para 2 minutos de polimento eletrolítico verificou-se uma superfície com acabamento razoável, porém, com possível enriquecimento de cobre na liga, conforme sugere a diferença na coloração da liga (**figuras 3a e 4a**). Já em 3 minutos de eletropolimento notou-se uma superfície com aspecto rugoso e com áreas escuras como se pode verificar nas **figuras 3b e 4b**.

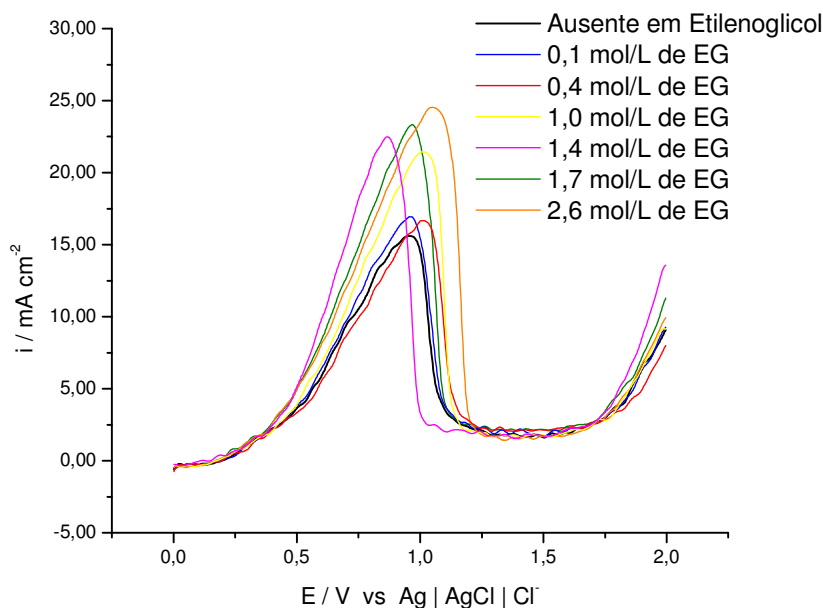


Figura 2. Curva de polarização anódica da liga de Cu-Zn-Al obtidas para a **solução eletrolítica 2** da **Tabela 1**, na temperatura de 25°C , no intervalo de potenciais $-0,015 < E_{oc} < 2,0 \text{ V}$ a 10 mV s^{-1} com eletrodo estacionário.

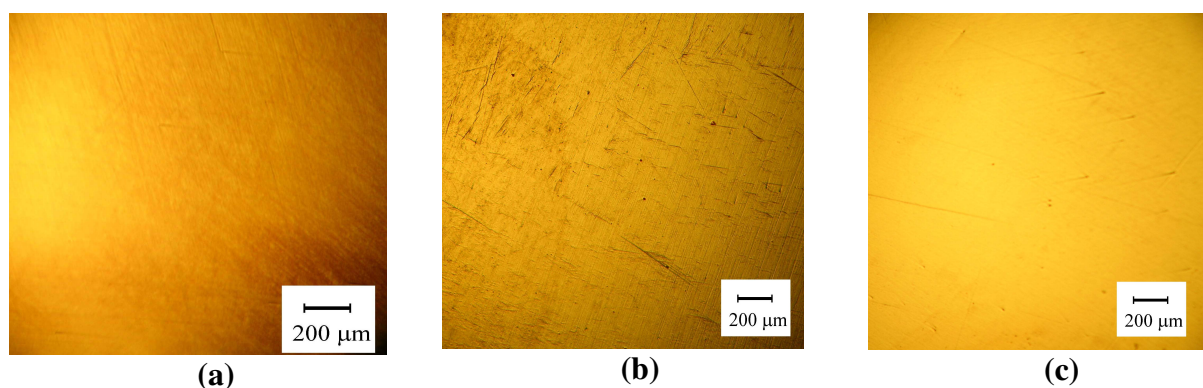


Figura 3. Micrografias ópticas da superfície da liga Cu-Zn-Al após 2 minutos (a), 3 minutos (b) e 4 minutos de eletropolimento (c). Amplificação: 50 X.

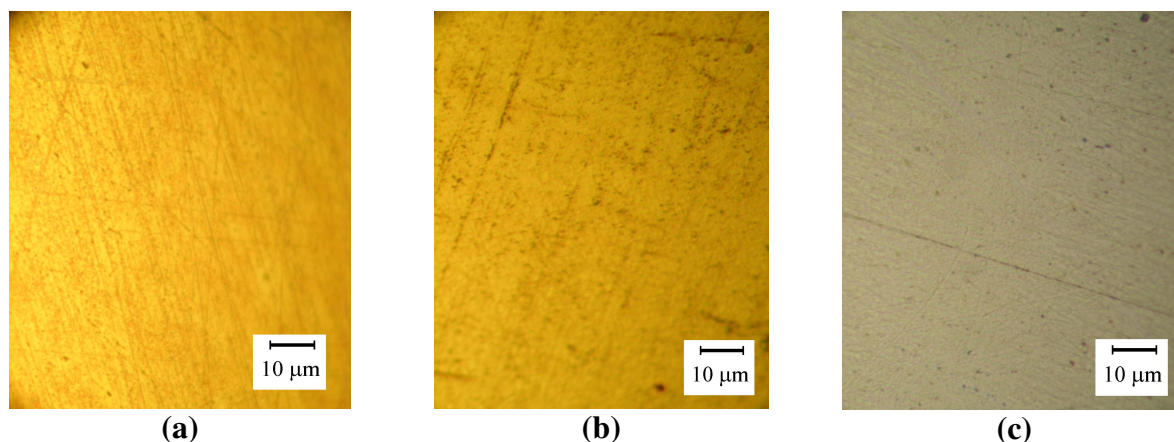


Figura 4. Micrografias ópticas da superfície da liga Cu-Zn-Al após 2 minutos (a), 3 minutos (b) e 4 minutos de eletropolimento (c). Amplificação: 1000 X.

Nos estudos das curvas de polarização variando-se a concentração de HNO_3 os melhores resultados foram obtidos para concentrações do ácido entre 0,9 e 2,0 mol L^{-1} , onde o patamar de corrente e a densidade de corrente são relativamente altos e favoráveis ao eletropolimento tanto com eletrodo estacionário quanto a 1000 rpm. Nos estudos da influência da concentração de etilenoglicol em solução ácida, as curvas de polarização indicaram (a) um comportamento muito semelhante para concentrações até 0,4 mol/L, (b) a corrente do pico anódico aumenta e os picos anódicos se deslocam para valores mais positivos de potencial conforme a concentração aumenta. O aumento da corrente indica uma maior dissolução da liga tanto para o eletrodo estacionário quanto a 1000 rpm.

Para o polimento eletrolítico da liga, os melhores resultados foram obtidos com aplicação de um potencial fixo de 0,9 V por 4 minutos, a 25° C, com eletrodo estacionário em uma solução 0,189 mol/L de HNO_3 com 0,150 mol/L de Etilenoglicol.

Referências Bibliográficas

1. BLANCO, M., BARELLI, N., BENEDETTI, A. V. e FLOR, S.W.A. “Desenvolvimento de um dispositivo para obtenção de monocristais de ligas a base de cobre” *Química Nova*, 26, 757-762, 2003.
2. COUTINHO, T.A. “*Metalografia de não ferrosos – Análise e Prática*”, Ed. Edgard Blucher

Bolsa: CNPq / PIBIC