



AVALIAÇÃO DA ELETRODEPOSIÇÃO DA LIGA Co-W-P RESISTENTE À CORROSÃO

Anamélia de Medeiros Dantas¹; José Leonardo Costa Raulino¹; José Anderson Machado de Oliveira¹; Mislene Pereira Lins¹; Renato Alexandre Costa de Santana¹; Ana Regina Nascimento Campos¹; Shiva Prasad¹

¹ Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Educação, Centro de Educação e Saúde – anameliadantas@yahoo.com.br

RESUMO

A liga ternária de Co-W-P foi eletrodepositada e otimizada em parâmetro operacional e de pH em relação a sua resistência a corrosão. O desenvolvimento de banhos estáveis com níveis de pH relativamente baixos e a utilização de agentes complexantes para estabilizar é crucial para obtenção de filmes de boa qualidade e para aumentar o tempo de vida do banho eletrolítico. O efeito da densidade de corrente e do pH para se obter Co-W-P, resistente à corrosão tem sido estudada no presente trabalho. A metodologia de superfície de resposta foi usada como ferramenta de otimização. Os banhos utilizados para a obtenção desta liga sem agentes complexantes eram instáveis. Películas de boa qualidade da liga de Co-W-P foram obtidas utilizando um banho eletroquímico com o agente complexante. Os revestimentos obtidos mostraram adesão e bom brilho. A caracterização e morfologia da liga foi realizada utilizando um espectrômetro de fluorescência de raio-x por energia dispersiva (EDX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). As ótimas condições de operação para a obtenção deste filme foram densidade de corrente de 6 mA/cm² e pH de 4,0. No entanto, foi observada a presença de micro nódulos e trincas na superfície da liga estudada.

Palavras-chave: Liga Co-W-P, Corrosão, Eletrodeposição, Planejamento fatorial.

1. INTRODUÇÃO

O método de eletrodeposição é grande e crescente na indústria eletrônica, esta técnica consiste na deposição de uma camada fina do revestimento sobre um substrato. Em decorrência das tendências atuais a eletrodeposição tornou-se a tecnologia de fabricação dominante em muitos sistemas atuais e continua firmemente estabelecida em outros, tais como dispositivos de micro sistema eletromecânico, dispositivo de nano sistema eletromecânico, cabeça de gravação magnética e armazenamento de dados de mídia [EINATI et al., 2005; DULAL et al., 2007]. A técnica de eletrodeposição química apresenta uma

maior vantagem sobre a técnica de deposição química, deposição por soldagem e por plasma, devido a menor temperatura de processamento, um melhor controle sobre a técnica e, assim, uma ampla gama de composições [DULAL et al., 2007; YUN et al., 2008].

Revestimentos de Co-P é conhecido por ter boas propriedades magnéticas e tem sido usado recentemente em sensores integrados e indutores [PEREZ et al., 2004; SASIKUMAR et al., 2012]. Filmes de Co-W também apresentam algumas propriedades promissoras, tais como resistência ao desgaste e a corrosão e alta dureza [DONTEN et al., 1998; SASIKUMAR et al., 2012]. Revestimentos de Co-W-P têm aplicações



promissoras, como uma camada fina sobre um substrato de cobre em dispositivos microeletrônicos para prevenir a oxidação do mesmo [HU et al., 2003; DECORPS et al., 2006; GAMBINO et al., 2006; SVERDLOV et al., 2006; SASIKUMAR et al., 2012], com isso, prevê-se que com as condições adequadas podem apresentar propriedades superiores e únicas e pode ser utilizado como revestimentos na indústria de automóveis sofisticados, foguetes, tecnologia espacial e em micro e nano sistemas.

Existem relatos na literatura sobre a fabricação de revestimentos de Co-W-P sobre o substrato de cobre por eletrodeposição a partir de solução aquosa [HU et al., 2003; GAMBINO et al., 2006; SVERDLOV et al., 2006; SASIKUMAR et al., 2012]. Tem-se afirmado que o tungstênio e fósforo não pode ser eletrodepositados individualmente a partir de eletrólito aquoso [BAIRACHNA, 2011; SASIKUMAR et al., 2012]. No entanto tungstênio e fósforo podem ser depositados em soluções aquosas contendo os metais do grupo do ferro (Fe, Co, Ni), que é denominada co-deposição induzida.

O planejamento fatorial experimental apresenta muitas vantagens sobre os métodos univariantes. Neste método os fatores são simultaneamente variados ao mesmo tempo e não um-a-um como nos métodos clássicos, permitindo observar as interações antagônicas e a sinergia envolvida nos fatores analisados. A Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) é uma coleção de técnicas matemáticas e estatísticas usada para desenvolvimento, melhoramento e otimização de processos, e pode ser usada para avaliar a significância relativa de muitos fatores que são afetados por interações complexas. O objetivo principal da MSR é determinar as condições ótimas de operação para um sistema ou determinar uma região que satisfaça as

especificações operacionais [RAVIKUMAR et al., 2007].

O presente trabalho propõe avaliar a resistência à corrosão da liga Co-W-P obtida por eletrodeposição em diferentes condições operacionais de densidade de corrente e pH do banho.

2. METODOLOGIA

2.1. Parte Experimental

O banho eletroquímico foi preparado, utilizando reagentes com alto grau de pureza analítica e com água deionizada. O banho eletroquímico utilizado na eletrodeposição da liga de Co-W-P foi constituído dos reagentes descritos na Tabela 1. O pH do banho foi ajustado adicionando-se hidróxido de amônio (NH₄OH) e/ou ácido sulfúrico (H₂SO₄). O substrato utilizado foi uma placa retangular de cobre com área superficial de 8 cm²; esta foi inicialmente polida com lixa de 400, 600 e 1200 mesh e, em seguida, foi feito o tratamento químico, mergulhando o substrato em soluções de 10% de NaOH para remover algum álcali residual e de 1% de H₂SO₄ para ativar a superfície.

Tabela 1: Composição do banho eletrolítico.

<i>Reagentes</i>	<i>Concentração</i>
Citrato de sódio	0.2 M
Sulfato de cobalto	0.1 M
Tungstato de sódio	0.01 M
Hipofosfito de sódio	0.05 M
Sacarina	2,5g/L

2.2. Eletrodeposição

A eletrodeposição foi realizada no galvanostático e rotatório sobre o substrato retangular de cobre, operando



como o catodo, que foi inserido no interior de um eletrodo cilíndrico de platina (anodo). Um potenciostato/galvanostato MQPG-01 da MICRO QUIMICA foi utilizado no controle da densidade de corrente catódica. As eletrodeposições foram realizadas usando os parâmetros operacionais descritos na Tabela 2, foi utilizada uma carga 280 Coulomb (pois ao utilizar carga superior, observou-se que o revestimento não aderiu mais a superfície, ou seja, a massa do depósito permaneceu constante), a temperatura do banho foi mantida em $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$.

Tabela 2: Valores reais e codificados das variáveis independentes (densidade de corrente e pH).

Níveis Variáveis	-1	0	1
Densidade de corrente (mA/cm ²)	2	6	10
pH	4,0	6,0	8,0

2.3. Medidas eletroquímicas de corrosão

As medidas eletroquímicas de corrosão foram realizadas em uma célula convencional de três eletrodos. Foram utilizadas as medidas de polarização potenciostática linear (PPL). Nessas medidas foi utilizado o potenciostato/galvanostato PG STAT 30 da AUTOLAB conectado ao software GPES. O eletrodo de trabalho foi o substrato de cobre revestido com a liga de Co-W-P. O eletrodo de referencia utilizado foi calomelano saturado, o contra eletrodo foi um fio em espiral de platina. Todos os testes de corrosão eletroquímica foram realizados em meio corrosivo contendo 3,5% de NaCl em solução de temperatura ambiente (aproximadamente 23°C).

2.4. Composição e morfologia

A composição e morfologia do revestimento foram realizadas utilizando um espectrômetro de fluorescência de Raios-X por energia dispersiva (SHIMADZU EDX-720) para a determinação da composição do revestimento metálico e a espessura do mesmo. Foi também realizado ensaios de MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura, TESCAN, modelo VEGA 3SBH). Com este ensaio pode se observar a morfologia dos depósitos obtidos, quanto ao surgimento de trincas e nódulos.

2.5. Eficiência de corrente catódica

Em um processo de eletrodeposição, é esperado que a corrente aplicada fosse utilizada por completo para a deposição do material de interesse. Como nesse processo ocorrem reações em paralelo com a deposição do metal como exemplo a redução do hidrogênio, dessa forma é difícil obter 100% de eficiência.

A eficiência de corrente (EC) é definida como a porcentagem da corrente total que é utilizada na deposição do metal, levando em consideração a massa do depósito que é a diferença entre a massa do substrato antes da eletrodeposição e depois da eletrodeposição, a eficiência é calculada de acordo a equação de eficiência (1).

$$EC = \frac{\text{massa do depósito}}{\text{massa teórica (da Lei de Faraday)}} \times 100 \quad [1]$$

$$EC = \frac{w}{\frac{EW \times I \times t}{F}} = \frac{wF}{It} \sum \frac{c_i n_i}{M_i} \times 100$$

onde w é a massa medida do depósito (g), t é o tempo de deposição (s), I é a corrente aplicada (A), EW é o equivalente peso da liga (g equiv⁻¹), c_i é fração peso do elemento na liga depositada, n_i é o número de elétrons transferidos por átomo de cada metal, M_i é a massa



atômica dos elementos (g mol^{-1}) e F é a constante Faraday (96485 C mol^{-1}).

2.6. Planejamento fatorial

Na análise experimental foi utilizada a metodologia de superfície de resposta (MSR) para analisar a influência das variáveis independentes nas variáveis de respostas. O comportamento do sistema foi representado utilizando um planejamento fatorial de 3^2 . Esse planejamento é utilizado quando se quer observar como a resposta (resistência à corrosão) dependerá das interações dos dois fatores (densidade de corrente e pH) e ainda a interação entre os níveis inferiores (-1), superiores (1) e central (0).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de resistência à corrosão (potencial de corrosão, resistência de polarização e corrente de corrosão) foram tratados com o auxílio da matriz fatorial 3^2 utilizada para a otimização dos parâmetros operacionais da liga Co-W-P e são mostradas na Tabela 3. Cada matriz experimental tem um total de 10 experimentos.

Tabela 3: Variáveis, níveis, valores de potencial de corrosão, resistência de polarização para o planejamento fatorial 3^2 .

Exp	j (mA/ cm ²)	pH	E_{corr} (V)	R_p (Ohm)	I_{corr} (A)
1	-1 (2)	-1 (4.0)	-0.26	16952.0	2.38E-7
2	-1 (2)	0 (6.0)	-0.67	5445.6	1.18E-6
3	-1 (2)	1 (8.0)	-0.69	7750.0	8.99E-7
4	0 (6)	-1 (4.0)	-0.38	18183.0	3.43E-7
5	0 (6)	0 (6.0)	-0.92	1004.8	4.34E-6
6	0 (6)	1 (8.0)	-0.80	1003.3	6.54E-6

7	1 (10)	-1 (4.0)	-0.91	974.74	9.29E-6
8	1 (10)	0 (6.0)	-0.79	910.93	6.60E-6
9	1 (10)	1 (8.0)	-0.78	1718.7	7.59E-6
10	0 (6)	0 (6.0)	-0.92	935.49	9.35E-6

j : densidade de corrente.

Os resultados foram submetidos a uma análise de regressão não linear múltipla para se obter os graus de cada parâmetro. Estimativas dos coeficientes com níveis mais altos que 95% ($P < 0,05$) foram incluídas em destaque no modelo final [SANTANA et al., 2007]. A resistência de polarização (R_p) pode ser representada na forma de função dos fatores independentes por um modelo matemático de 2ª ordem.

A análise de variância dos dados demonstrou a significância estatística do modelo, justificando assim o uso do modelo de 2ª ordem para o estudo estatístico. A avaliação estatística foi determinada pelo teste de Fisher para análise de variância, Tabela 4, e apresentou um R^2 igual 0.98.

Tabela 4: Resultado da ANOVA para resistência a corrosão.

Fontes	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	F	P
(1) j L+Q	1.2E+8	2	6.0E+7	2.5E+4	0.004
(2) pH L+Q	1.7E+8	2	8.7E+7	3.6E+4	0.003
Interação entre 1 e 2	1.1E+8	4	2.7E+7	1.1E+4	0.007
Erro residual	2.4E+3	1	2.4E+3		
Soma total	4.1E+8	9			

j : Densidade de corrente

Para eletrodepositar a liga de Co-W-P deve-se adicionar um agente



complexante, como ex., o citrato de sódio. A concentração apropriada do citrato de sódio no banho melhora a solubilidade dos íons metálicos e a capacidade tamponante do banho, proporcionando um depósito com maior aderência e brilho.

O efeito da densidade de corrente foi avaliado em um intervalo de 2mA/cm² a 10mA/cm², essa faixa de densidade de corrente foi escolhida após alguns testes preliminares onde foi observado que em densidades maiores que 10mA/cm³ e menores que 70mA/cm³ apareceu apenas traços de tungstênio no revestimento. A análise de regressão dos dados experimentais na faixa de estudo mostrou que a densidade foi uma variável significativa no processo de eletrodeposição, para um nível de confiança de 95% equação 2.

$$R_p = 970.145 - 2.27 \cdot 10^3 \cdot x + 2.21 \cdot 10^3 \cdot x^2 - 8.6 \cdot 10^3 \cdot y + 8.62 \cdot 10^3 \cdot y^2 + 2.49 \cdot 10^3 \cdot x \cdot y - 3.2 \cdot 10^3 \cdot x^2 \cdot y^2 + 6.47 \cdot 10^3 \cdot x^2 \cdot y - 4.9 \cdot 10^3 \cdot x^2 \cdot y^2 + 0. \quad [2]$$

Onde, (x) é a densidade de corrente, (B) é o pH, (x²) é a densidade de corrente quadrática, (y²) é o pH quadrático, (xy) é a interação entre a densidade de corrente e pH.

A Figura 1 mostra o comportamento da densidade de corrente versus o pH. À medida que o pH diminui as melhores resistências à corrosão são encontradas, esse comportamento foi observado também na densidade de corrente, com ela entre 2 e 6mA/cm² foram obtidos os maiores valores de resistência. Na Figura 2 podemos observar que o menor valor de corrente de corrosão está no pH 4,0 e em densidade de corrente 6mA/cm² justificando assim, os maiores valores de resistência de polarização nesse ponto.

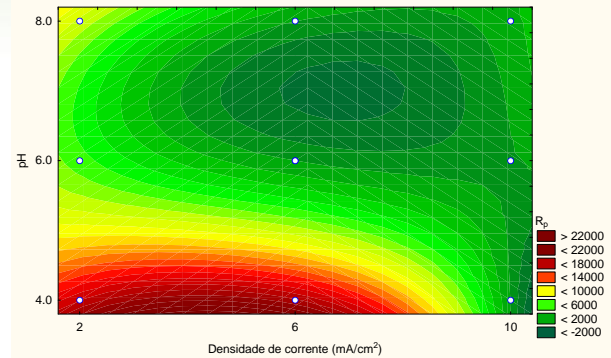


Figura 1: Gráfico de contorno da resistência à corrosão sob a influência da densidade de corrente vs. pH.

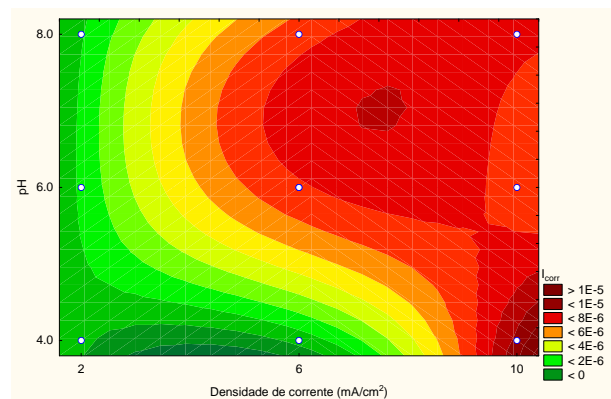


Figura 2: Gráfico de contorno da corrente de corrosão sob influência da densidade de corrente e pH.

3.2. Composição e morfologia dos revestimentos

Os resultados de EDX exibidos na tabela 4 mostram que a uma tendência sobre a concentração do sulfato de cobalto, ou seja, com uma maior concentração de sulfato de cobalto nota-se que a uma diminuição no teor de átomos de fósforo e um pequeno aumento no teor de átomos de tungstênio, isso por que essa deposição é induzida e os elementos fósforo e tungstênio ficam competindo, ou seja, quanto mais fósforo menos tungstênio e vice-versa. A melhor eficiência catódica foi o experimento que apresentou menor corrente de corrosão e maior resistência de polarização.



Tabela 5: Composição química da liga de Co-W após obtidos no EDX.

E xp	j	pH	Co (wt%)	W (wt%)	P (wt%)
1	-1 (2)	-1 (4.0)	74.4	2.8	22.8
2	-1 (2)	0 (6.0)	94.0	1.1	4.9
3	-1 (2)	1 (8.0)	91.8	3.2	5.0
4	0 (6)	-1 (4.0)	83.1	1.2	15.7
5	0 (6)	0 (6.0)	91.8	3.1	5.1
6	0 (6)	1 (8.0)	90.6	3.4	6.0
7	1 (10)	-1 (4.0)	91.6	1.2	7.2
8	1 (10)	0 (6.0)	90.9	3.3	5.8
9	1 (10)	1 (8.0)	90.2	3.8	6.0
10	0 (6)	0 (6.0)	91.8	3.1	5.1

As Figuras 3 e Figura 4 mostram respectivamente a morfologia do revestimento que apresentou menor resistência à corrosão e o que apresentou melhor resistência à corrosão.

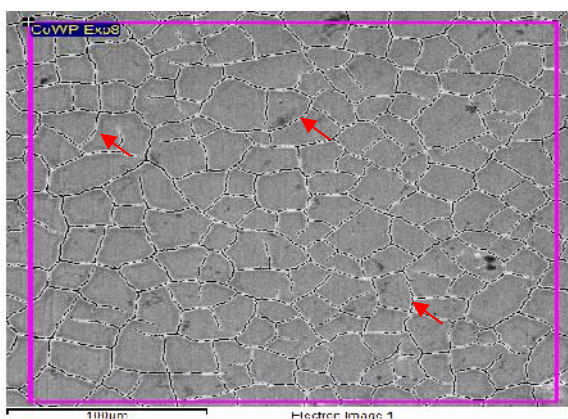


Figura 3: Pior revestimento (Exp.08), com ampliação de 500X.

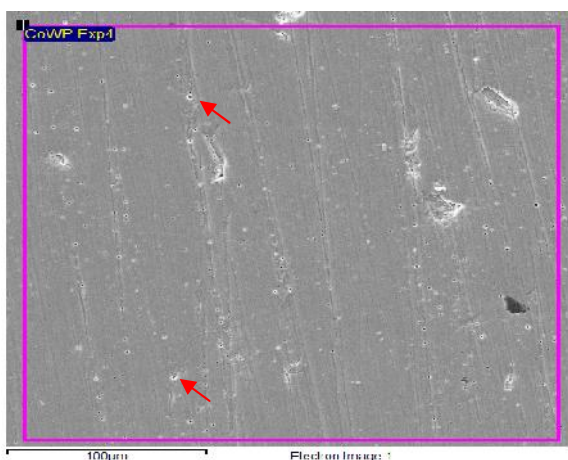


Figura 4: Melhor revestimento (Exp. 04), com ampliação 500X.

Na Figura 3 observamos uma superfície não uniforme e o surgimento de muitas trincas isso ocorre devido à tensão interna provocada pelo alto teor do cobalto. Já na Figura 4 podemos observar uma superfície mais uniforme e com o surgimento de pequenos nódulos (indicados), isso ocorreu por que o teor do cobalto diminuiu.

4. CONCLUSÕES

A partir da análise do planejamento fatorial e dos estudos realizados foi possível constatar/identificar os melhores resultados de eletrodeposição das ligas Co-W-P nos níveis (valores) de densidade de corrente mais baixos (2 e principalmente 6 mA/cm²) e pH ácido 4,0. Assim, foi possível a obtenção de revestimentos nobres que apresentou boa aderência e brilho.

O revestimento com maior resistência à corrosão (Experimento 4) apresentou uma composição química com teor de tungstênio 1.2 wt%, um teor de cobalto 83.1 wt% e um teor de fósforo 15.7 e o revestimento com menor resistência à corrosão apresentou uma composição química com teor de tungstênio 3.3 wt%, um teor de cobalto 90.9 wt% e um teor de fósforo 5.8 wt%.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BAIRACHNA, T. Electrodeposition of NiW, NiWMo and NiMo alloy thin films and NiW nanowires. , 2011. Disponível em: <http://iris.lib.neu.edu/chemical_eng_theses/12/>. .
- DECORPS, T.; HAUMESSER, P. H.; OLIVIER, S.; et al. Electroless deposition of CoWP: Material characterization and process optimization on 300 mm wafers. **Microelectronic Engineering**, v. 83, p. 2082–2087, 2006.



DONTEN, M.; GROMULSKI, T.; STOJEK, Z. The interface between metallic substrates and layers of electrodeposited Co-W amorphous alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 279, p. 272–278, 1998.

DULAL, S. M. S. I.; YUN, H. J.; SHIN, C. B.; KIM, C. K. Electrodeposition of CoWP film. III. Effect of pH and temperature. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 934–943, 2007.

EINATI, H.; BOGUSH, V.; SVERDLOV, Y.; ROSENBERG, Y.; SHACHAM-DIAMAND, Y. The effect of tungsten and boron on the Cu barrier and oxidation properties of thin electroless cobalt-tungsten-boron films. **Microelectronic Engineering**, v. 82, p. 623–628, 2005.

GAMBINO, J.; WYNNE, J.; GILL, J.; et al. Self-aligned metal capping layers for copper interconnects using electroless plating. **Microelectronic Engineering**, v. 83, p. 2059–2067, 2006.

HU, C. K.; GIGNAC, L.; ROSENBERG, R.; et al. Reduced Cu interface diffusion by CoWP surface coating. **Microelectronic Engineering**, v. 70, p. 406–411, 2003.

PEREZ, L.; AROCA, C.; SÁNCHEZ, P.; LÓPEZ, E.; SÁNCHEZ, M. C. Planar fluxgate sensor with an electrodeposited amorphous core. **Sensors and Actuators, A: Physical**, v. 109, p. 208–211, 2004.

RAVIKUMAR, K.; KRISHNAN, S.; RAMALINGAM, S.; BALU, K. Optimization of process variables by the application of response surface methodology for dye removal using a novel adsorbent. **Dyes and Pigments**, p. 66–74, 2007.

SANTANA, R. A. C.; CAMPOS, A. R. N. Otimização do banho eletrolítico da liga

Fe-W-B resistente à corrosão. , v. 30, n. 2, p. 360–365, 2007.

SASIKUMAR, D.; THANGARAJ, N.; GANESAN, S.; TAMILARASAN, K. Effect of temperature and additives on electrodeposited CoWP magnetic thin film. **Chalcogenide Letters**, v. 9, n. 1, p. 11–17, 2012.

SVERDLOV, Y.; BOGUSH, V.; SHACHAM-DIAMAND, Y. Microstructure and material properties of electroless CoWP films obtained from sulfamate solutions. **Microelectronic Engineering**, v. 83, p. 2243–2247, 2006.

YUN, H. J.; DULAL, S. M. S. I.; SHIN, C. B.; KIM, C. K. Characterisation of electrodeposited Co-W-P amorphous coatings on carbon steel. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 370–375, 2008.