

INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO DA SUPERFÍCIE NA ADERÊNCIA DE ELECTRODEPÓSITOS DE SULFURETOS DE FERRO

A. GOMES, M. I. DA SILVA PEREIRA, M. H. MENDONÇA, F. M. A. COSTA

CITECMAT, Departamento de Química da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Campo Grande, 1700 Lisboa, Portugal

1. Introdução

Ebonex® é a designação comercial para um material cerâmico condutor constituído por óxidos de titânio não-estequiométricos de fórmula geral Ti_xO_{2x-1} . Este material tem sido usado como eléctrodo, nomeadamente em electrodeposição de metais observando-se uma boa adesão e um elevado sobrepotencial para a evolução de hidrogénio quer em soluções ácidas quer em soluções básicas [1,2]. Estudos voltamétricos, por nós efectuados, para o sistema Ebonex® / Fe / S, mostraram que a Ebonex® tem características adequadas para ser utilizada como substrato para a deposição catódica de sulfuretos de ferro [3].

2. Detalhes experimentais

Os electrodepósitos de sulfuretos de ferro foram obtidos a partir de um banho constituído pela mistura de soluções aquosas de $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ 0.01 mol dm^{-3} e $Na_2S_2O_3$ 0.35 mol dm^{-3} + Na_2SO_4 0.75 mol dm^{-3} , na proporção de 1:3, com o pH ajustado pela adição de $H_2SO_4(\text{conc.})$ para o valor de 3. Nestas condições o ião tiosulfato é instável decompondo-se segundo a reacção:



As soluções foram preparadas a partir de reagentes AnalaR com água tridestilada e desarejadas com nitrogénio.

Para a realização dos ensaios electroquímicos utilizou-se uma célula de vidro convencional de 3 eléctrodos, sendo o eléctrodo de trabalho um disco Ebonex®, com área geométrica de 0.28 cm^2 , o de referência um eléctrodo saturado de calomelanos comercial e o secundário uma rede de platina. Antes de cada experiência a superfície do eléctrodo foi polida mecanicamente com papel abrasivo de diferente grão, lavada com água tridestilada seguida de banho ultrasónico. Todos os ensaios foram realizados à temperatura ambiente. O equipamento utilizado consistia num potencióstato EG&G PAR Model 263 e um registador XY-t Philips Model PM 8271.

3. Resultados experimentais e discussão

3.1 - Comportamento voltamétrico do sistema Ebonex® / Fe + S

A fig.1 apresenta voltamogramas cíclicos típicos obtidos com o eléctrodo de Ebonex® no banho de electrodeposição (linha a cheio) e na solução de Na_2SO_4 0.75 moldm^{-3} (linha a tracejado), num intervalo de potencial em que não ocorre a evolução de H_2 nem de O_2 . Comparando as duas curvas, observa-se que a presença de espécies electroactivas origina picos adicionais aos devidos às reacções de oxi-redução da própria superfície. O estudo detalhado do comportamento electroquímico dos sistemas Ebonex® / Fe e Ebonex® / S permitiu atribuir, à reacção de redução do S, o pico catódico observado a -0.7 V vs. ESC , ocorrendo a formação de enxofre a partir das espécies reduzidas, perto de 0.0 V [3]. A potenciais mais negativos deposita-se o ferro metálico, sendo possível observar o cruzamento de corrente, característico dos processos de nucleação. No início do varrimento anódico, o pico devido à oxidação de Fe (0) a Fe (II) pode também ser observado. A formação de sulfuretos de ferro é possível nas zonas de potencial em que coexistem as espécies reduzidas de enxofre e Fe (II), como foi verificado através de experiências realizadas a potencial constante [3].

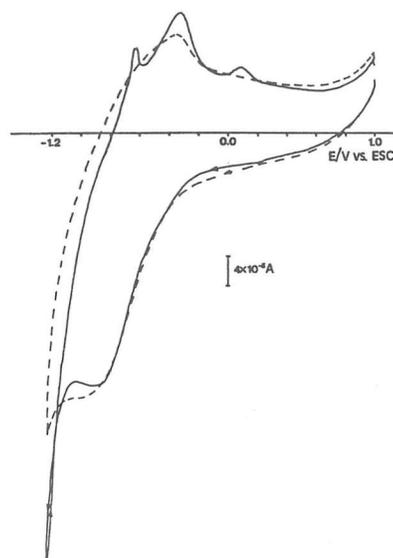


Fig. 1 - Voltamogramas cíclicos para um eléctrodo de Ebonex® no banho de electrodeposição (-----) e em Na_2SO_4 0.75 moldm^{-3} (- - - -). Velocidade de varrimento 10 mVs^{-1} . Área geométrica = 0.28 cm^2

3.2 Electrodeposição de películas de sulfuretos de ferro

Os electrodepósitos preparados a potencial constante apresentam fraca aderência e a sua caracterização por difracção de RX mostrou serem constituídos por uma mistura de

diferentes fases de sulfuretos de ferro (Fe_xS_y) [3]. Com o objectivo de melhorar a qualidade dos electrodepósitos recorreu-se à electrólise pulsada. O perfil de potencial aplicado ao sistema, consiste numa onda quadrada periódica de potencial caracterizada por quatro variáveis: potencial anódico (E_a), duração do impulso anódico (t_a), potencial catódico (E_c) e duração do impulso catódico (t_c). A escolha dos valores de E_a e E_c foi efectuada com base nos estudos voltamétricos, efectuados para o sistema Ebonex® / Fe + S, e tomam os valores de $+0.28 \text{ V}$ e $-1.25 \text{ V vs E.S.C.}$, respectivamente. Para a duração dos impulsos anódico e catódico escolheu-se 1 segundo. A perturbação de potencial é aplicada durante 4 horas, observando-se após este período, partículas negras, nas proximidades do eléctrodo de trabalho.

Na fig. 2 apresentam-se micrografias da superfície do eléctrodo obtidas antes e após 4 horas de polarização. Como se pode observar as fotografias não apresentam diferenças significativas, indicando que a cobertura do eléctrodo pelo electrodepósito é muito pequena. Estes resultados mostram que apesar da superfície ser rugosa e apresentar um elevado número de microporos, a aderência do depósito ao eléctrodo é muito pequena.

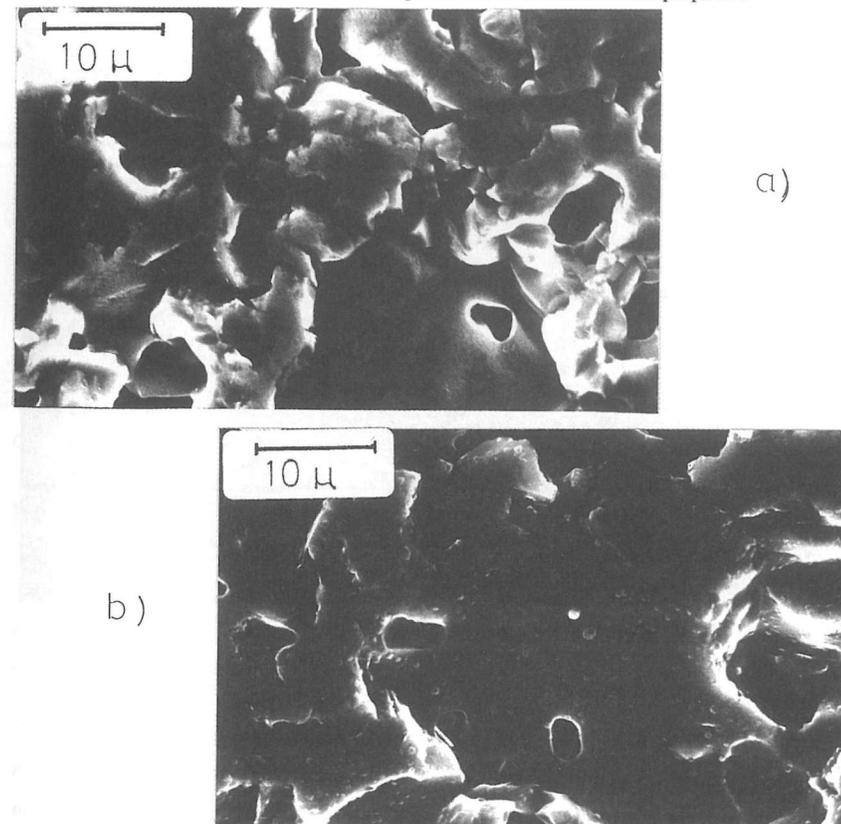


Fig. 2 - Micrografias da superfície da Ebonex®, antes (a) e após a polarização (b).

3.3 Tratamento da superfície do eléctrodo

Admitindo que a fraca aderência dos electrodepósitos de sulfuretos de ferro pode dever-se à preparação da superfície da Ebonex[®], modificações no tratamento do substrato, foram introduzidas nomeadamente, ataque químico da superfície com H₂SO₄(conc.) ; tratamento electroquímico da superfície, através de multiciclos entre 0.0 e -1.1 V vs. ESC; aumento da rugosidade da superfície e aumento da rugosidade da superfície seguida por ataque químico com H₂SO₄(conc.). A eficácia dos diferentes métodos foi averiguada recorrendo às técnicas de redissolução oxidativa e microscopia electrónica de varrimento.

A aplicação da primeira técnica permitiu concluir que o aumento da rugosidade é o método mais eficaz para melhorar a aderência dos filmes, o que foi confirmado pelos estudos por microscopia electrónica de varrimento. Na fig. 3 apresenta-se uma micrografia onde é possível observar a superfície do electrodo, totalmente coberta.

A partir dos resultados obtidos neste trabalho é possível concluir que o factor de rugosidade da superfície da Ebonex[®], é um parâmetro crítico na aderência dos electrodepósitos de sulfuretos de ferro.

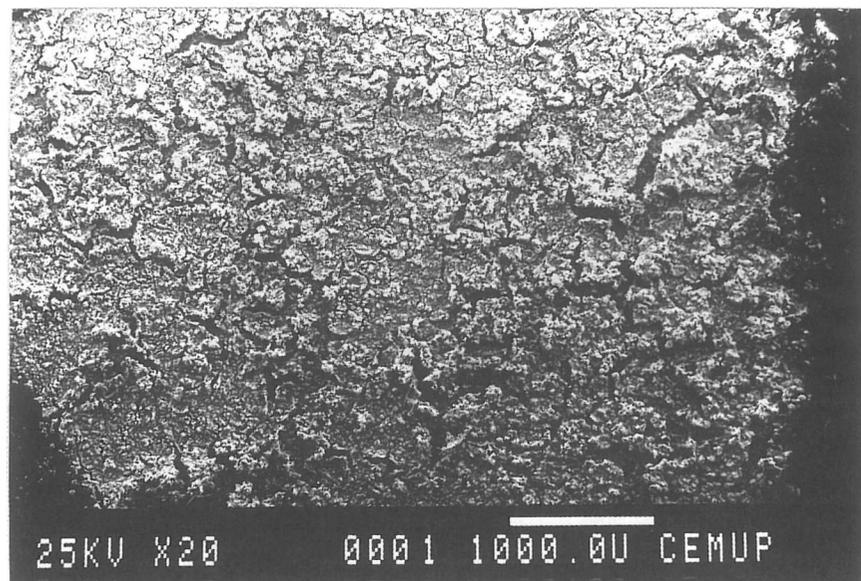


Fig. 3 - Micrografia da superfície da Ebonex[®], coberta por um filme de sulfuretos de ferro .

4. Referências

- [1] R. René Miller-Folk, R. E. Noffle and D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem.* **274** (1989) 257.
- [2] J. E. Graves, D. Pletcher, R. L. Clarke, F. C. Walsh, *J. Appl. Electrochem.* **21** (1991) 848
- [3] A. Gomes, M.I. da Silva Pereira, M.H. Mendonça, F.M.A. Costa, *J. Appl. Electrochem* (*in press*)

ELECTRODEPOSITION OF COPPER ON ZAMAK

T.F. Otero* & J.R. Jiménez

*Laboratorio de Electroquímica. Facultad de Químicas.

Apdo 1072. San Sebastián. SPAIN.

Departamento de I+D. Egoki, S. Coop. Ltda.

Apdo 171. 20305 Irún. SPAIN.

Abstract

The present work is a study on the electrodeposition of Copper on Zamak 5 from alkaline copper solution. The effects of time and current density on thick and cathodic current efficiency have been studied by gravimetric methods.

Introduction

Electrodeposition of metal coatings for decoration and/or corrosion protection continued as an essential segment of metal finishing and kept pace with needs¹.

In this way economic materials have been utilized for substrate. These materials are very reagents, therefore there are many troubles in the process of electrodeposition. One of these materials is Zamak, alloy with 94% Zn, 4% Al, 1% Cu as well as Mg, Pb, Fe, Sn and Cd.

The requirements of consumers force to improve the quality of metal finishing.

Experimental

Electrodeposition was studied using a Zamak ring of 2 cm² area as working electrode. The substrate was prepared according to following industrial methods²:

- a) Direct electrocleaning for 2 minutes in a 6% detergent solution.
- b) Reverse electrocleaning for 10 s in a 6% detergent solution.
- c) Washing with distilled water.
- d) Acid dipping in 1% H₂SO₄ solution until bubbling.