



ESTUDO DA ELETRODEPOSIÇÃO DA LIGA Ni-Co-Fe NA PRESENÇA DO COMPLEXANTE CITRATO DE SÓDIO

José Leonardo Costa Raulino¹; Anamélia de Medeiros Dantas¹; 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 – leonardo.jcr@hotmail.com

RESUMO

O desenvolvimento de banhos estavéis com níveis de pH relativamente elevados 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. Foi estudado efeito da densidade de corrente e do pH do banho para se obter ligas de Ni-Co-Fe pelo processo de eletrodeposição, na presença do agente complexante citrato de sódio. A metodologia de superfície de resposta foi usada como ferramenta de otimização. Películas ou revestimentos de boa qualidade das ligas de Ni-Co-Fe foram obtidas utilizando um banho eletroquímico com o agente complexante. Os revestimentos obtidos tiveram adesão e bom brilho. As condições ótimas de operação para a obtenção deste filme foram densidade de corrente de 30 mA/cm² e pH 8,5. Foi observada a presença de micro nódulos na superfície das ligas estudadas, a composição química do melhor revestimento foi Ni_{73,9}Co_{10,2}Fe_{15,9}, com uma eficiência catódica de 85%.

Palavras-chave: Ligas Ni-Co-Fe, Eletrodeposição, Corrosão, Metodologia de superfície de resposta.

1. INTRODUÇÃO

A eletrodeposição de ligas metálicas, a partir de metais do grupo do Fe (Ni, Co e Fe), para a produção de revestimentos e de novos materiais é justificada pela grande variedade de aplicações dessas ligas no campo tecnológico, devido as suas propriedades magnéticas, estabilidade, ductilidade e resistência à corrosão. A eletrodeposição simultânea de metais do grupo do ferro, entre eles a liga Ni-Co-Fe é caracterizada por um fenômeno conhecido por codeposição anômala, onde o metal menos nobre se deposita preferencialmente ao metal mais nobre, na maioria das condições de deposição (BRENNER, 1963).

Os revestimentos de superfície são frequentemente utilizados como camadas de proteção para diminuir o desgaste de modo a aumentar o tempo de vida dos dispositivos (SU, *et. al.*, 2012). Esses revestimentos, além de constituírem uma importante forma de preservação à corrosão metálica, principalmente a atmosférica pode melhorar as propriedades físico-química do material (SANTANA, *et. al.*, 2007). A eletrodeposição constitui-se em um dos métodos mais utilizados para a obtenção de revestimentos metálicos. Entretanto, essa técnica é bastante útil para a preparação do revestimento superficial de proteção no substrato metálico que contém as ligas ou películas heterogêneas de diferentes metais (GENTIL, 1996).



As ligas do grupo do ferro têm gerado considerável interesse devido as suas propriedades magnéticas. A eletrodeposição da liga ternária Ni-Co-Fe a partir de soluções aquosas de citrato vem sendo investigada (TEKMENA, *et. al.*, 2010; ZHU *et. al.*, 2007). Sabe-se que as ligas de Ni-Co-Fe possui propriedades eletrocatalíticas para produção de hidrogênio, propriedades magnéticas, alta dureza, resistência ao impacto, ductibilidade, resistência à corrosão e possui baixa dilatação térmica. Essa liga tem aplicações na fabricação de cabeças e fitas magnéticas, na indústria de petróleo (revestimento de peças metálicas de tamanhos diferentes para inibir a corrosão) entre outras.

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. Métodos univariantes são incapazes de medir estas interações e por esta razão não são efetivos como técnicas de otimização. A Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) é uma coleção de técnicas matemáticas e estatísticas usada para o 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).

Este trabalho teve como objetivo a obtenção e caracterização de revestimentos metálicos de Ni-Co-Fe avaliando o efeito da densidade de corrente e do pH do banho para obter ligas resistentes a corrosão.

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 Ni-Co-Fe foi constituído pelos reagentes descritos na Tabela 1. O pH do banho foi ajustado adicionando-se hidróxido de amônio (NH_4OH) e/ou ácido sulfúrico (H_2SO_4). O substrato utilizado foi uma placa retangular de cobre com área superficial de 8 cm^2 ; 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 H_2SO_4 para ativar a superfície.

Tabela 1: Composição química do banho para eletrodeposição da liga Ni-Co-Fe.

Reagentes	Concentração/ M
Sulfato de Cobalto	0,10
Sulfato de Níquel	0,15
Citrato de Sódio	0,35
Sulfato de Ferro	0,05
Ácido Bórico	0,40

2.2. Ensaio de 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 corrente elétrica. Um termostato MTA KUTESZ MD2 foi utilizado no controle da temperatura do banho eletrolítico e um eletrodo rotatório EG & G PARC 616 foi utilizado no controle de rotação catódica. As eletrodeposições foram realizadas usando os seguintes parâmetros: densidade de



corrente catódica de 15,50mA/cm², 30mA/cm², 65mA/cm², 100mA/cm² e 114,50mA/cm², pH de 4.88, 5.50, 7.00, 8.5 e 9.12, com rotação catódica constante em 30rpm e temperatura do banho de 70° C ± 2°C.

2.3. Ensaio de Corrosão

As medidas eletroquímicas de corrosão foram realizadas em uma célula convencional de três eletrodos. Foram utilizadas as medidas de polarização potenciodinâmica linear (PPL). Nessas medidas foi utilizado o potenciostato/galvanostato PG STAT 30 da AUTOLAB conectado ao software NOVA. O eletrodo de trabalho foi o substrato de cobre revestido com a liga de Ni-Co-Fe. O eletrodo de referencia utilizado foi o eletrodo de calomelano saturado (ECS). O contra eletrodo foi um fio de platina em espiral. Todos os teste de corrosão eletroquímica foram realizados em meio corrosivo contendo 3,5% de NaCl em solução de temperatura ambiente (aproximadamente 25°C).

2.4. Composição química 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 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), TESCAN, modelo VEGA 3SBH com Detector de EDS a seco da Oxford modelo X-ACT IE150.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As duas variáveis estudadas (densidade de corrente e pH) foram

submetidas a um planejamento fatorial 2² + 2 pontos centrais (PC) + estrela. Os resultados de resistência à corrosão (potencial de corrosão, resistência de polarização e corrente de corrosão) foram avaliados com auxílio da matriz fatorial utilizada para encontrar os valores ótimos das variáveis em estudo. Na Tabela 2 é mostrado a matriz de planejamento com os valores das variáveis de entrada codificados e reais e suas respostas.

Tabela 2: Variáveis, níveis codificados e reais e resultados referentes ao potencial de corrosão, resistência à polarização, corrente de corrosão para o planejamento fatorial 2².

Ex p	j (mA/cm ²)	pH	E _{corr} (V)	R _p (Ohm)	I _{corr} (A)
01	-1 (30)	-1(5,5)	-0,54	3276.7	1.4*10 ⁻⁵
02	1(100)	-1(5,5)	-0,38	14328	1.9*10 ⁻⁶
03	-1(30)	1(8,5)	-0,18	37715	5.4*10 ⁻⁷
04	1(100)	1(8,5)	-0,24	21579	3.1*10 ⁻⁶
05	0(65)	-1,41 (4,88)	-0,50	2816.9	1.8*10 ⁻⁵
06	0(65)	1,41 (9,12)	-0,22	10192	3.3*10 ⁻⁶
07	-1,41 (15,5)	0(7,0)	-0,31	18243	2.2*10 ⁻⁶
08	1,41 (114,5)	0(7,0)	-0,28	9214.4	5.3*10 ⁻⁶
09	0(65)	0(7,0)	-0,27	9105.2	1.4*10 ⁻⁶
10	0(65)	0(7,0)	-0,19	6412.9	1.0*10 ⁻⁵

j = Densidade de corrente

Os resultados foram submetidos a uma análise de regressão não-linear múltipla para obterem-se os graus de confiabilidade de cada parâmetro. Estimativas dos coeficientes com níveis mais altos que 95% (P < 0,05) foram incluídas no modelo final (SANTANA, *et. al.*, 2007).

As superfícies de resposta foram geradas usando o software Statistica para estudar os efeitos dos parâmetros e suas interações sobre o potencial de corrosão, resistência de polarização e corrente de corrosão. Os resultados foram analisados utilizando a interação das variáveis independentes (densidade de corrente e pH) e são apresentados nas Figuras 1, 2 e 3.

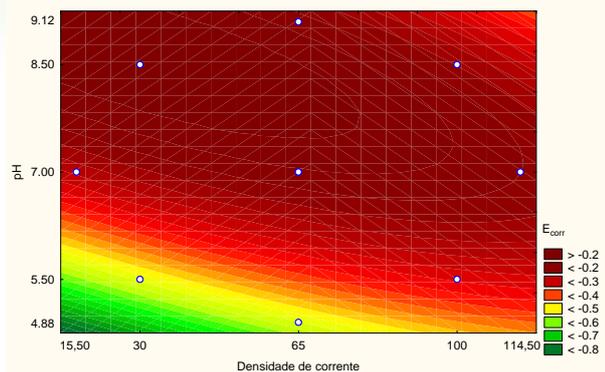


Figura 1: Superfície de resposta do potencial de corrosão sob a influência da densidade e pH.

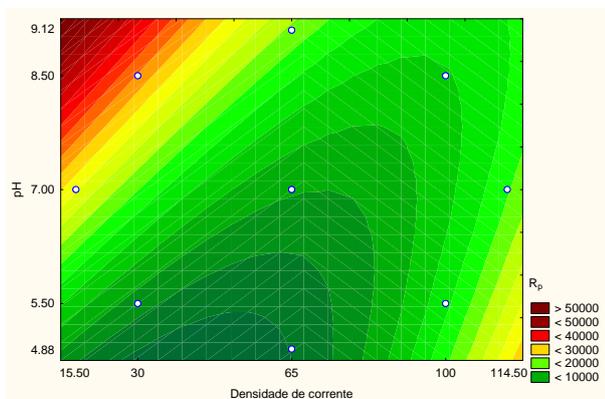


Figura 2: Superfície de resposta da resistência de polarização sob a influência da densidade e pH.

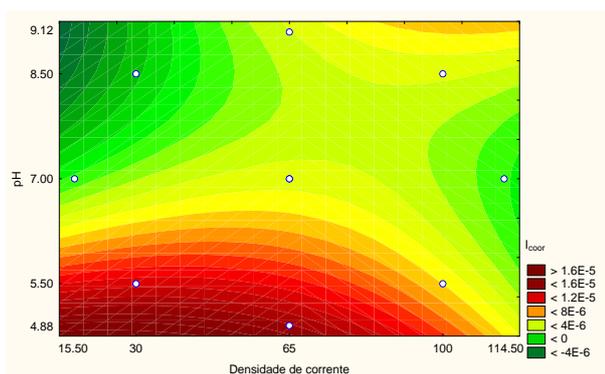


Figura 3: Superfície de resposta da corrente de corrosão sob a influência da densidade e pH.

De acordo com as Figuras 1, 2 e 3 foi observado que a interação entre a densidade de corrente e pH foram significativos. Os melhores resultados

obtidos de E_{corr} , R_p e I_{corr} foram com menor densidade e pH nos níveis mais altos, o que pode ser observado e confirmado nos resultados da ANOVA dos respectivos parâmetros.

A Figura 4, 5, 6 e 7 mostram a análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) correspondente aos revestimentos das ligas Ni-Co-Fe utilizando citrato de sódio como agente complexante em diferentes pH. A superfície exibe o aparecimento de micro nódulos em formato de couve-flor para o experimento em pH 4,88 (Figura 6) com um tamanho de partícula $2\mu\text{m}$ a imagem mostra também que o revestimento é uniforme sem o aparecimento de arranhões originado no polimento mecânico. Já nas Figuras 4, 5 e 7, as quais corresponde aos pHs 5,5, 8,5 e 7,0 respectivamente, a superfície exibe aparecimento de morfologia em formato de agulha, essas imagens apresentam tamanho de partículas de $2\mu\text{m}$. Assim, observa-se que a morfologia da superfície modifica à medida que o pH é alterado. Além disso, a ausência de fissuras indica que o revestimento não teve uma hidrogenação significativa (ARGAÑARAZ, *et. al.*, 2012).

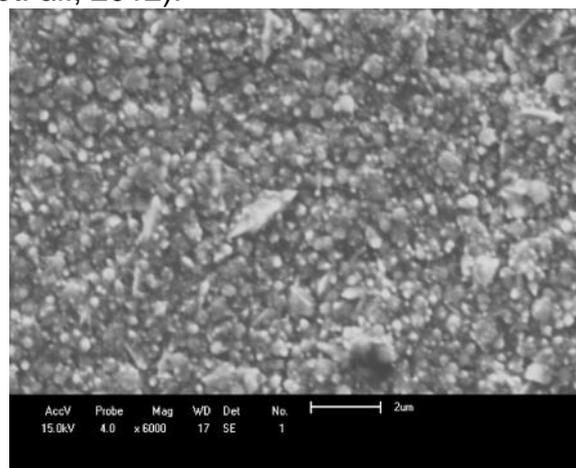


Figura 4: Microscopia eletrônica de varredura (MEV), pH 5,5 com ampliação de 6000x

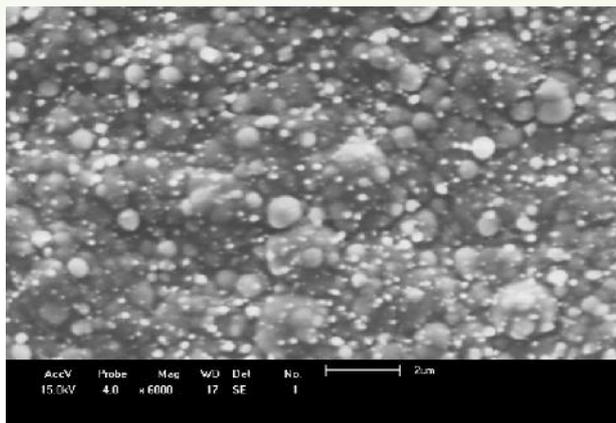


Figura 5: Microscopia eletrônica de varredura (MEV), pH 8,5 com ampliação de 6000x.

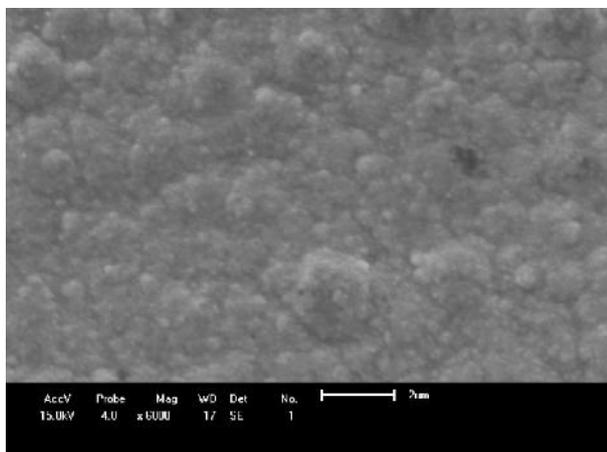


Figura 6: Microscopia eletrônica de varredura (MEV), pH 4,88 com ampliação de 6000x.

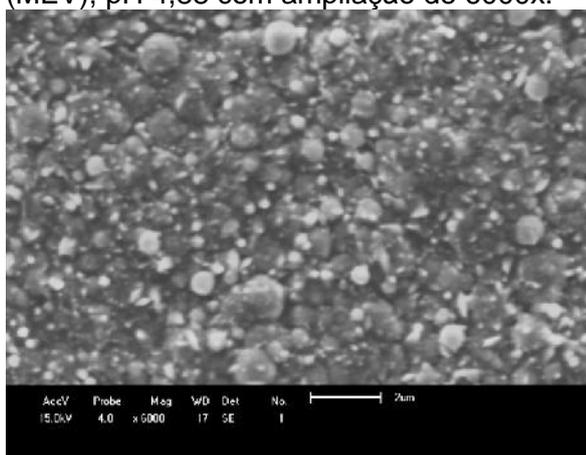


Figura 7: Microscopia eletrônica de varredura (MEV), pH 7,0 com ampliação de 6000x.

Os dados do EDX na Tabela 9 mostram que o melhor revestimento tem uma composição de 73,9 wt% de níquel (Ni), 15,9 wt% de Ferro (Fe), 10,2 wt% de

cobalto (Co) e uma espessura de 19,97 μm .

Tabela 3: EDX, valores da composição química da liga Ni-Co-Fe.

Exp.	J (mA/cm ²)	pH	Ni (%wt)	Fe (%wt)	Co (%wt)
01	-1	-1	24	22	54
02	1	-1	40	15	45
03	-1	1	74	16	10
04	1	1	78	13	9
05	0	1,41	23	23	54
06	0	1,41	68	18	14
07	-1,41	0	56	13	31
08	1,41	0	81	7	12
09	0	0	76	9	15
10	0	0	82	5	13

4. CONCLUSÕES

A partir da análise do planejamento fatorial e dos estudos realizados foi possível constatar/identificar as melhores resultados de densidade de corrente e pH para eletrodeposição das ligas Ni-Co-Fe.

O melhores valores de resistência a corrosão foram obtidos com de densidade de corrente mais baixos (15,5 e principalmente 30 mA/cm²) e pH alcalino 8,5 com uma composição química do de 74 wt% de Níquel, 16wt% de Ferro e 10 wt% de Cobalto, com uma eficiência catódica de 85%.

Observou-se que com a variação de pH houve uma variação na morfologia dos revestimentos e o surgimento de micro nódulo tanto no formato de couve-flor, assim como uma morfologia no formato de agulha.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARGAÑARAZ M. P. Q.; RIBOTTA S. B.; FOLQUER M. E.; ZELAYA E.; LLORENTE C.; LÓPEZ J. R.; BENÍTEZ G.; RUBERT A.; GASSA L. M.; VELA M.E.; SALVAREZZA R.C.; The Chemistry



and Structure of Nickel-Tungsten Coatings Obtained by Pulse Galvanostatic Electrodeposition; ***Electrochimica Acta***, 72, 30, 87-93 (2012).

BRENNER, A.; Electrodeposition of alloys: principles and practice. New York: Academic Press, 1963. 2v.

GENTIL. V., **Corrosão**, 3ª edição, livros técnicos e científicos Editora, Rio de Janeiro, 1996

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**, 72, p.66-74, 2007.

SANTANA, R.A.C.; CAMPOS, A.R.N.; PRASAD, S.; **Quim. Nova**, 2007. 360, 365.

SU. F., LIU. C., HUANG. P., Effect of complexing agents and pH on microstructure and tribological properties of Co-W coatings produced by double pulse electrodeposition, **Applied Surface Science**, n. 258, p. 6550-6557, 2012.

TEKMENA, C.; TSUNEKAWA, Y.; NAKANISHI, H. "Electrospinning of carbon nanofiber supported Fe/Co/Ni ternary alloy nanoparticles", **Journal of Materials Processing Technology**, Vol. 210, pp. 451–455, 2010.

ZHU, J. H.; GENG, S. J.; BALLARD, D. A., "Evaluation of several lowthermal expansion Fe–Co–Ni alloys as interconnect for reduced-temperature solid oxide fuel cell", **International Journal of Hydrogen Energy**, Vol. 32, pp. 3682 – 3688, 2007.