

CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA E MORFOLÓGICA DE LIGAS NI-FE OBTIDAS EM SOLUÇÕES DE SULFATO

Ana Isabel de Carvalho Santana¹

Susana Losada Díaz²

Oswaldo Esteves Barcia³

Oscar Rosa Mattos⁴

Resumo

O comportamento de ligas NiFe é objeto de intensa investigação devido ao grande número de aplicações desses materiais no meio industrial. A eletrodeposição é um dos processos mais utilizados para produção dessas ligas devido ao seu baixo custo e sua capacidade de recobrir geometrias complexas. Variáveis do processo, como pH, densidade de corrente e composição do banho, podem afetar a cinética de deposição da liga bem como a morfologia e a estrutura dos depósitos obtidos. O objetivo do presente trabalho é estudar o efeito do pH sobre a cinética de deposição, composição e morfologia dos filmes. Os resultados das curvas de polarização e análise química mostram duas regiões: a primeira refletindo a redução de H⁺. Com aumento da polarização a corrente passa a variar fortemente com o potencial e a redução metálica ocorre com boa eficiência. A morfologia dos filmes varia com o pH da solução. Em pH 5, os depósitos são homogêneos e compactos. Para menores valores de pH (pH 1), são observadas trincas ao longo da superfície.

Palavras-chave: Ligas níquel-ferro; Efeito do pH; Eletrodeposição.

ELECTROCHEMICAL AND MORPHOLOGICAL CHARACTERIZATION OF NI-FE ALLOYS OBTAINED FROM SULFATE SOLUTIONS

Abstract

The behavior of NiFe alloys has been the object of intense research due to its wide industrial application. Electrodeposition is one of the most used processes for producing these alloy films owing to its low cost and capability to recover complex geometries. Parameters of the process such as pH, current density, and bath composition can affect the kinetic of deposition as well as the morphology and structure of the resulting deposits. The aim of the present work is to study the effect of pH solution on the deposition kinetics, composition and morphology of the films. The polarization curves and chemical analysis show two major regions. The first one reflects the H⁺ reduction. Increasing polarization makes the current to vary sharply with potential. High efficiency on metal electrodeposition is observed in this part of the curves. The morphology of the films changes according to the pH solution. At pH 5 the deposits are smooth and compact. At lower pH (pH 1) cracks are observed throughout the surface.

Key words: NiFe alloys; pH effect; Electrodeposition.

¹Químico DSc., Professor Adjunto COTPEMEP, Universidade Universitário Estadual da Zona Oeste – UEZO, Rua Manuel Caldeira de Alvarenga, 1203, Campo Grande, Cep 23070-200, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. E-mail: anasantana@uezo.rj.gov.br

²Engenheiro Químico DSc., Pesquisadora LNDC, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – PEMM, Laboratório de Ensaio Não-Destrutivos e Corrosão – LNDC, Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, CP 68505, Cep 21945-970, Cidade Universitária, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. E-mail: susana@metalmat.ufrj.br

³Químico DSc., Professor, Departamento Físico-Química, Instituto de Química – IQ, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, CT Bloco A, sala 408, Cidade Universitária, Cep 21941-909, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. E-mail: barcia@metalmat.ufrj.br

⁴Engenheiro Metalúrgico e de Materiais DSc., Professor Titular LNDC, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – PEMM, Laboratório de Ensaio Não-Destrutivos e Corrosão – LNDC, Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, CP 68505, Cep 21945-970, Cidade Universitária, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. E-mail: omattos@metalmat.ufrj.br

I 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. As ligas Ni-Fe são amplamente utilizadas na indústria eletrônica como matéria prima para produção de memória de computadores, gravação/armazenamento de dados.⁽¹⁻³⁾ A eletrodeposição é um método vantajoso de obtenção desses revestimentos, pois fornece depósitos de grande pureza, alta eficiência e uma boa relação custo/benefício, além de apresentar a capacidade de revestir objetos com geometria complicada. Esse processo também permite um razoável controle das principais variáveis que o influenciam. Parâmetros como pH, composição do eletrólito, temperatura e densidade de corrente podem afetar a cinética do processo de eletrodeposição, assim como a composição, estrutura e morfologia dos depósitos.^(4,5)

A eletrodeposição simultânea de metais do grupo do ferro, entre eles a liga Ni-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.⁽⁶⁾ Embora esse fenômeno tenha sido amplamente investigado, o mecanismo da codeposição de níquel e ferro ainda não foi completamente compreendido. Entre as hipóteses encontradas na literatura a mais difundida, e também alvo das principais controvérsias, é a proposta de Dahms e Croll.⁽⁷⁾ Nela os autores sugerem que a adsorção do hidróxido do metal menos nobre ($\text{Fe}(\text{OH})_2$), resultante do aumento do pH devido à evolução de hidrogênio, inibiria a redução do metal mais nobre (Ni), enquanto promoveria uma maior redução de ferro. No entanto, outros estudos sugerem que a codeposição anômala poderia ocorrer sem o aumento do pH. Matlosz⁽⁸⁾ afirma que o comportamento anômalo se deve a uma competição entre os intermediários de níquel e ferro adsorvidos na superfície do eletrodo. Nesse modelo o metal mais nobre é inibido devido a uma adsorção preferencial de uma espécie intermediária de ferro.

Partindo do conhecimento prévio do comportamento individual de cada um dos metais componentes da liga NiFe, obtidos em nosso laboratório,^(9,10) este trabalho tem como proposta investigar o efeito do pH sobre a cinética do processo de codeposição anômala da liga, assim como o seu efeito sobre a morfologia dos depósitos por meio de curvas de polarização, microscopia eletrônica de varredura e análise química dos filmes obtidos.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

As soluções eletrolíticas utilizadas neste trabalho consistiram de soluções de sais de sulfato simples (ferro e níquel) preparados com água bidestilada, reagentes de grau analítico e sem adição de nenhuma outra subs-

tância ou aditivo, como mostrado na Tabela I. Nessas soluções, a concentração de Ni^{2+} foi mantida constante em 0,6 M, enquanto que a concentração de Fe^{2+} variou entre os valores de 1,89 M, 0,63 M e 0,2 M. Tais concentrações resultaram numa Linha de Referência de Composição (LRC) de 25%, 50% e 75%, respectivamente.

Tabela I. Composição das soluções eletrolíticas

Solução	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (mol/L)	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (mol/L)	Ni^{2+} (g/L)	Fe^{2+} (g/L)	LRC ^(*) (%)
1	0,60	1,89	35,2	105,7	25
2	0,60	0,63	35,2	35,2	50
3	0,60	0,21	35,2	11,7	75

(*)LRC = $\left(\frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}] + [\text{Fe}^{2+}]} \times 100\right)$

Para o estudo da influência do pH da solução, o eletrólito 2 (LRC=50%) foi escolhido variando-se o pH da solução de 3 a 1, através de pequenas adições de H_2SO_4 . Todos os experimentos foram realizados na ausência de oxigênio através de borbulhamento de N_2 , a 25°C. Em todos os ensaios, adicionou-se pó de ferro metálico ao fundo da célula, a fim de evitar a oxidação dos íons ferrosos. Os ensaios foram realizados com o uso de uma célula a três eletrodos. Como eletrodo de trabalho, utilizou-se um eletrodo de disco rotatório (EDR) de platina (0,2 cm²) a uma velocidade de rotação de 1.000 RPM. O eletrodo de referência foi o de sulfato saturado (ESS) e o contra-eletrodo uma grade circular de platina (300 cm²).

As curvas de polarização catódica foram obtidas em controle potenciostático através de uma interface eletroquímica Autolab (modelo PGSTAT30). A partir do potencial a circuito aberto, iniciou-se uma varredura de potencial em degraus de 30 mV no sentido catódico. Após tempos de aproximadamente 5 minutos, eram então registrados os valores de corrente estacionária, correspondentes a cada variação de 30 mV. A composição das ligas foi investigada mediante a remoção dos depósitos obtidos em uma mistura ácida $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ e as soluções resultantes analisadas por absorção atômica. O rendimento de deposição metálica e a proporção de ferro e de níquel nas ligas foram calculados pela lei de Faraday.

A morfologia da superfície das ligas depositadas foi avaliada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura Zeiss, modelo MA-25 operando a 20 kV. Para tal, depósitos de Ni-Fe foram obtidos galvanostaticamente sobre o EDR de platina a uma velocidade de rotação de 1.000 RPM. Os valores de corrente aplicados foram selecionados das curvas de polarização. Os tempos de deposição foram definidos como função dos valores de corrente correspondentes, de forma a permitir a obtenção de depósitos homogêneos.

3 RESULTADOS

A influência da concentração de íons Fe^{2+} na solução eletrolítica é apresentada na Figura 1, para soluções em pH 2. Nesses ensaios, a concentração de íons Ni^{2+} foi mantida constante e a concentração de íons Fe^{2+} variou conforme indicado na Tabela 1. Observa-se a presença de duas regiões distintas nas curvas de polarização. Na primeira região (região I), a corrente varia lentamente com o potencial e não se mostra significativamente afetada pela variação na concentração dos íons Fe^{2+} na solução. Além disso, nessa região a redução de hidrogênio predomina sobre a redução dos íons Fe^{2+} e Ni^{2+} . A região II inicia quando a corrente começa a variar fortemente com o potencial. Nessa região, a deposição metálica ocorre com alta eficiência e mostra-se susceptível à variação da concentração de íons Fe^{2+} na solução. Para potenciais $E > -1,4\text{V}$, a corrente é pouco dependente da concentração de Fe^{2+} . Por outro lado, para potenciais $E < -1,4\text{V}$ (mais catódicos) as correntes aumentam com o aumento da concentração de Fe^{2+} , o que provoca um deslocamento dessa região das curvas para potenciais menos catódicos.

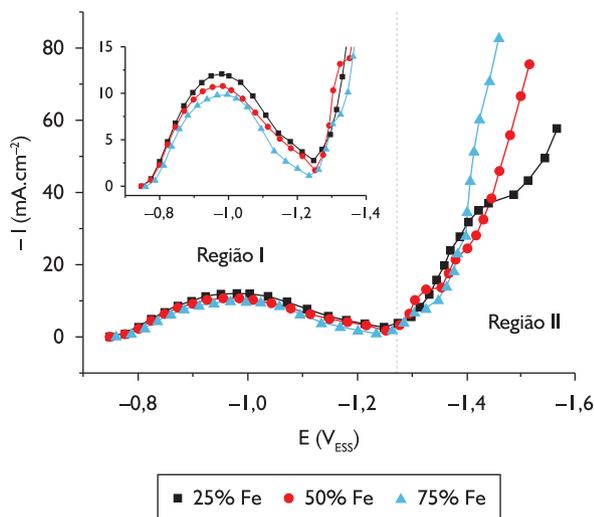


Figura 1. Curvas de polarização catódicas potencioestáticas obtidas em diferentes composições de soluções de NiFe, pH=2: (▲) 75% Fe; (●) 50% Fe; (■) 25% Fe.

O efeito do pH foi investigado na solução 2 (LRC = 50%) e pode ser observado pelas curvas de polarização mostradas na Figura 2. Assim como na Figura 1, podem ser verificadas duas regiões distintas, independentemente do pH da solução. Ambas as regiões da curva mostram-se fortemente dependentes do pH. Na região I nota-se um considerável aumento nos valores de densidade de corrente, à medida que o pH diminui.

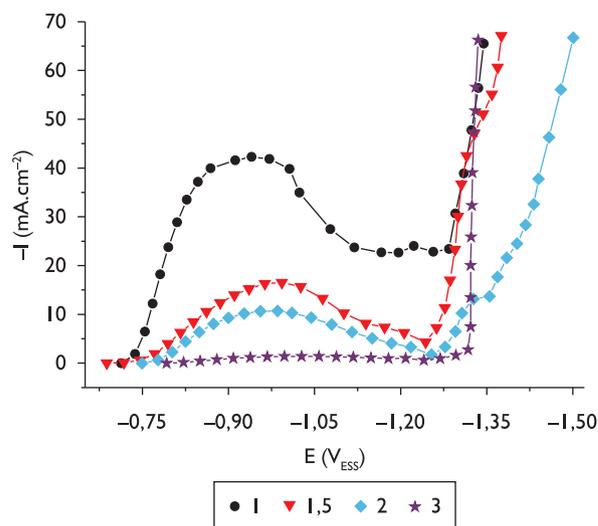


Figura 2. Curvas de polarização potencioestáticas obtidas em solução de NiSO_4 0,6M + FeSO_4 0,6M em diferentes valores de pH: (●) 1; (▼) 1,5; (◆) 2 e (★) 3.

Observa-se, também, na Figura 2, que, com aumento do pH de 1 para 2, existe uma tendência da região II das curvas em deslocar-se para potenciais mais catódicos, sugerindo um desfavorecimento da deposição da liga. Contudo, a curva obtida em pH 3 não segue a tendência mostrada pelas demais curvas e desloca-se para potenciais menos catódicos.

A composição das ligas em função do pH foi avaliada pela análise química dos depósitos obtidos em pontos específicos das curvas de polarização, conforme mostrado na Figura 3. Os depósitos foram produzidos em modo potencioestático, na região I, e galvanostático, na região II, das curvas de polarização, em tempos ajustados para obtenção de cerca de 2,0 mg de depósito metálico. As Tabelas 2 e 3 apresentam a composição dos depósitos e o rendimento de deposição metálica obtidos na solução com 50% de Fe^{2+} em pH 1,5 e 3,0, respectivamente. É importante mencionar que as composições de depósitos obtidas a pH 1 e 2 são bastante semelhantes àsquelas obtidas a pH 1,5 e mostradas na Tabela 2.

Os resultados na Figura 3 e os valores das Tabelas 2 e 3 mostram que o pH da solução possui uma forte influência sobre a composição da liga. Observa-se que o teor de ferro na liga aumenta com o aumento do pH. Além disso, verifica-se que, para pH 3, todos os depósitos obtidos apresentam características anômalas, ou seja, possuem teores de $\text{Fe} > 50\%$. Outro aspecto a ser observado é que os depósitos obtidos na região I da curva para todos os pH estudados mostraram uma baixa eficiência da redução metálica, comprovando que, nessa região, a redução de hidrogênio prevalece sobre a redução de íons Fe^{2+} e Ni^{2+} .

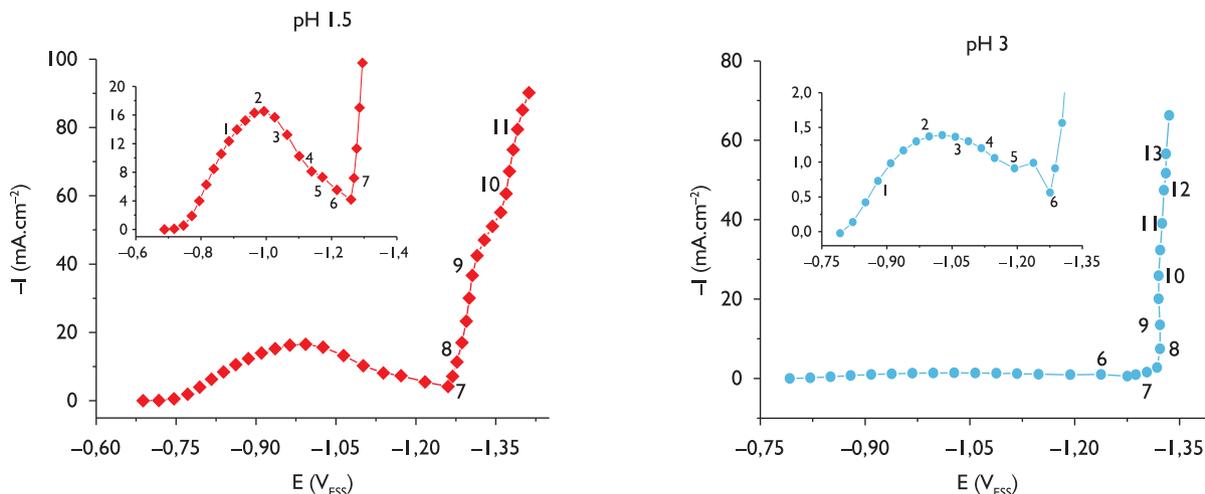


Figura 3. Pontos indicados sobre a curva de polarização, para obtenção da composição química. Solução com pH 1,5 (a) e 3,0 (b). (LRC = 50%).

Tabela 2. Composição da liga Ni-Fe obtida nos pontos indicados sobre a curva de polarização, mostrada na Figura 3a, pH 1,5

Região da curva	Ponto marcado na curva	Teor de Fe (%)	Teor de Ni (%)	Rendimento (%)
I	1	61,5	38,5	2,1
	2	66,7	33,3	0,8
	3	63,0	37,7	0,8
	4	57,7	42,3	1,8
	5	47,6	52,4	2,4
	6	43,2	56,8	1,3
II	7	28,0	72,0	1,8
	8	64,0	36,0	6,6
	9	63,9	36,1	6,1
	10	80,3	19,7	6,4
	11	80,4	19,6	13,1

Tabela 3. Composição da liga Ni-Fe obtida nos pontos indicados sobre a curva de polarização, mostrada na Figura 3b, pH 3

Região da curva	Ponto marcado na curva	Teor de Fe (%)	Teor de Ni (%)	Rendimento (%)
I	1	83,7	16,3	10,9
	2	81,5	18,5	10,3
	3	78,4	21,6	7,8
	4	52,2	47,8	3,1
	5	58,1	41,9	27,9
	6	80,4	19,6	25,6
II	7	88,7	11,3	48,0
	8	86,4	13,6	88,7
	9	83,4	16,6	74,6
	10	83,7	16,3	82,7
	11	83,1	16,9	85,4
	12	83,2	16,8	85,0
	13	83,2	16,8	84,9

A morfologia dos depósitos de liga NiFe obtidos em função do pH foi avaliada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura. Os depósitos foram obtidos em uma densidade de corrente média de -70 mA.cm^{-2} e estão apresentados na Figura 4.

Pode-se observar que o efeito do pH da solução sobre a morfologia dos depósitos é pronunciado. Verifica-se que, em pH 1, a cobertura do eletrodo é heterogênea e as micrografias mostram a presença de núcleos esféricos e de trincas ao longo da superfície. Em pH 2 ainda se nota a presença dos núcleos esféricos, mas observa-se uma maior homogeneidade e uma menor quantidade de trincas. Em pH 5, a superfície apresenta-se mais homogênea, compacta e não se verifica a presença das trincas observadas nos pH anteriores. Nessa condição de pH, os depósitos obtidos também apresentaram uma melhor aderência.

4 DISCUSSÃO

A influência dos íons ferrosos sobre a deposição da liga é mostrada na Figura 1. Observa-se que, na região I, predomina a redução de hidrogênio e na região II a

redução metálica ocorre com boa eficiência. A presença de ambas as regiões também é observada em trabalhos anteriormente realizados por Diaz et al.,^(10,11) para a eletrodeposição de ferro e ZnFe, e por Santana et al.,⁽⁹⁾ para a eletrodeposição de níquel. Observa-se que os íons Fe^{2+} apresentam influência apenas em potenciais mais catódicos, a partir de $E = -1,4 \text{ V}$. Com o aumento da concentração de íons Fe^{2+} , parte da região II é deslocada para potenciais menos catódicos. Para $E > -1,4$ não há uma influência significativa.

O pH da solução influencia fortemente ambas as regiões das curvas de polarização (Figura 2). Na região I, onde prevalece a redução de hidrogênio, a densidade de corrente aumenta com a diminuição do pH. Esses resultados são corroborados por trabalhos anteriores.⁽⁹⁻¹¹⁾ Na região II, com o aumento do pH, percebe-se uma tendência geral na diminuição da corrente e um deslocamento dessa parte das curvas para potenciais mais catódicos. Esse comportamento pode estar associado à cinética da eletrodeposição de Ni. Contudo, é preciso

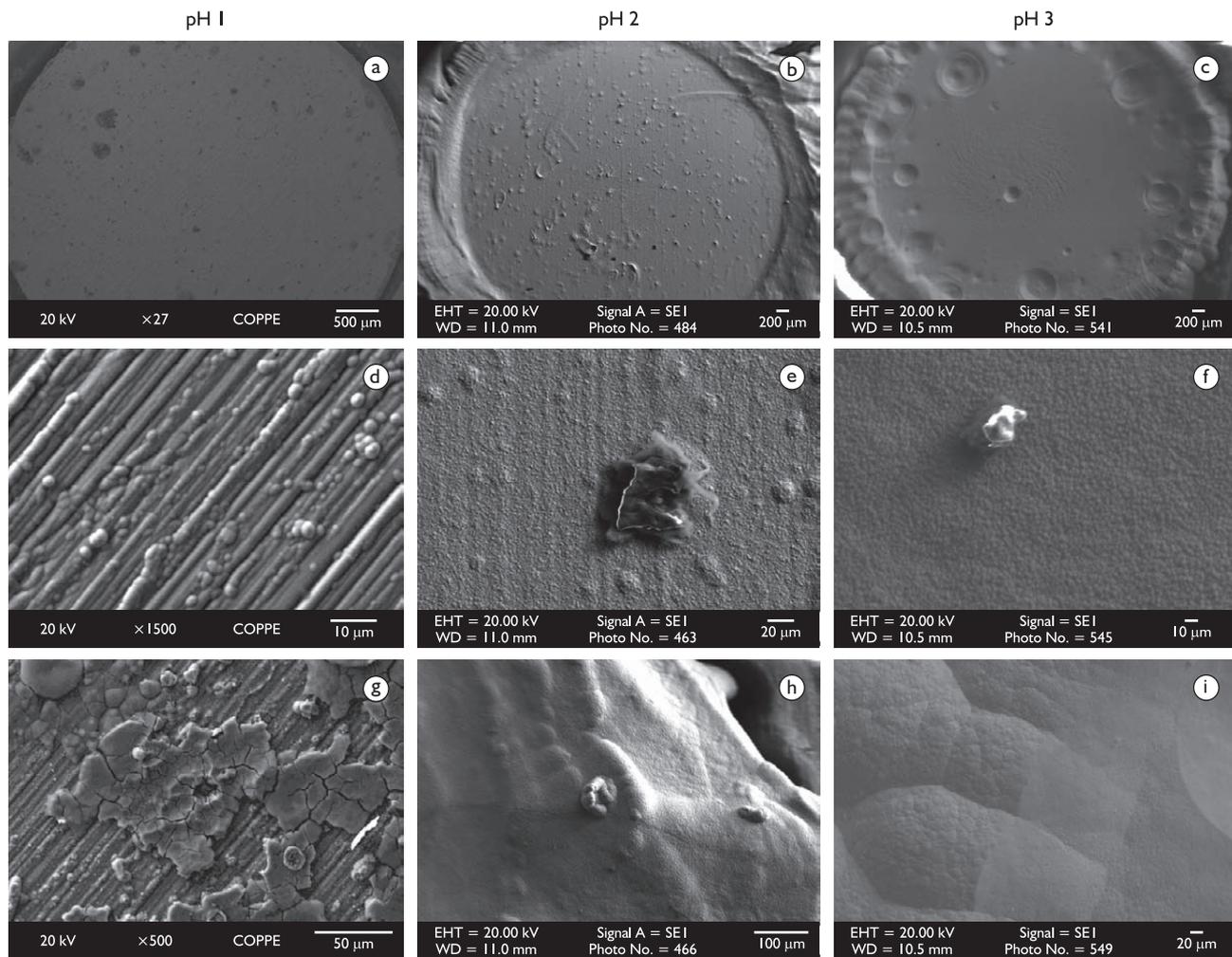


Figura 4. Morfologia dos depósitos de liga Ni-Fe obtidos na solução em diferentes valores de pH. As Figuras 4(a) a 4(f) foram obtidas na região central do eletrodo, com diferentes aumentos: 40 X (a), (b) e (c), e 1.000 X (d), (e) e (f). As Figuras 4 (g), (h) e (i)) foram registradas na borda do eletrodo com aumento de 500 X.

investigar a deposição da liga em pH mais alto (>3) a fim de verificar se a diminuição da taxa de deposição metálica de níquel com o aumento do pH, verificada por Santana et al.,⁽⁹⁾ interfere na cinética de eletrodeposição da liga Ni-Fe.

A composição das ligas em função do pH foi obtida pela análise química por absorção atômica dos depósitos obtidos. Como era esperado, na região I das curvas de polarização, a eficiência da deposição metálica é baixa, principalmente para os filmes obtidos em pH 1,5, onde a influência da redução de hidrogênio é maior. As eletrodeposições a partir da solução em pH 1 e 2 apresentam um comportamento semelhante ao pH 1,5. Por outro lado, os depósitos obtidos em pH 3 apresentam um rendimento mais significativo nessa região que os demais pH. Além disso, todos os depósitos obtidos em pH 3 apresentam uma maior concentração de ferro, como pode ser visto na Tabela 3. Isso sugere que nesse pH predomina o comportamento anômalo da liga Ni-Fe. Esses resultados são corroborados por Díaz et al.⁽¹¹⁾

que observam o mesmo efeito do pH durante a cod deposição de uma liga Zn-Fe. Os autores sugerem que o deslocamento das curvas, e a menor proporção de ferro estariam relacionados com uma ativação da deposição do metal menos nobre, caracterizando um comportamento anômalo. Este resultado também estaria de acordo com o obtido por Dahms and Croll⁽⁷⁾, que indicam que o comportamento anômalo é observado na eletrodeposição de ligas que contêm metais susceptíveis a hidrólise (Ni, Fe, Co, Zn).

A morfologia dos depósitos obtidos em função do pH (1, 2 e 5) encontra-se na Figura 4. Os filmes depositados em pH 5 possuem uma morfologia mais homogênea, compacta e aderente do que os obtidos em menores pH. Os depósitos obtidos em pH mais baixo, sobretudo em pH 1, apresentam a formação de núcleos esféricos; contudo, essa cobertura é bem menos homogênea. Esse comportamento legitima com a composição química onde se observa que, quanto menor o pH, menor a eficiência da deposição metálica.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho investiga-se o efeito do pH sobre a cinética, a composição e a morfologia dos depósitos de NiFe. Verifica-se que as curvas de polarização apresentam duas regiões distintas, independente do pH da solução. Na primeira região a redução de hidrogênio predomina sobre a redução de ferro e níquel, e a eficiência metálica é baixa. Com o aumento da polarização ocorre um súbito aumento de corrente, (região II) e a redução metálica começa a ocorrer com uma maior eficiência. Na região I observa-se que as correntes aumentam à medida que o pH diminui, enquanto que a região II segue uma tendência em deslocar-se para potenciais mais catódicos com o aumento do pH. Observa-se que o aumento do pH favorece a codeposição anômala, enquanto que a diminuição do pH da solução acarreta uma maior quantidade de níquel nos depósitos, mas a eficiência da deposição metálica diminui.

A morfologia dos depósitos mostra que, em pH mais elevados, os filmes possuem uma superfície mais

homogênea, compacta e aderente. Com a diminuição do pH, ocorre uma diminuição da homogeneidade e observam-se filmes com núcleos esféricos e trincas ao longo da superfície.

Mediante os resultados obtidos pode-se afirmar que o pH da solução tem uma forte influência sobre a eletrodeposição da liga NiFe, tanto no que se refere à cinética do processo quanto na morfologia e composição dos filmes. Contudo, é necessária uma cuidadosa investigação da evolução do pH interfacial com a densidade de corrente a fim de se verificar a ocorrência de um aumento de pH na interface do eletrodo. Investigações em soluções em valores pH mais elevados também são necessárias para melhor caracterizar essa influência.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FUJB, à CAPES, ao CNPq e à FAPERJ pelo apoio recebido.

REFERÊNCIAS

- EBRAHIMI, F.; HONGQI, L. Grain growth in electrodeposited nanocrystalline fcc Ni-Fe alloys. *Scripta Materialia*, v. 55, n. 3, p. 263-6, Ago. 2006.
- BENTO, F. R.; MASCARO, L. H. Electrocrystallisation of Fe-Ni alloys from chloride electrolytes. *Surface & Coatings Technology*, v. 201, n. 3-4, p. 1752-6, Oct. 2006. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.02.055>
- BALACHANDRAN, R. et al. Effects of ultrasonic field in pulse electrodeposition on NiFe film on Cu substrate. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 481, n. 1-2, p. 336-9, July 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.02.129>
- GANGASINGH, D.; TALBOT, J.B. Anomalous electrodeposition of nickel-iron. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 138, n.12, p. 3605-11, Dec. 1991. <http://dx.doi.org/10.1149/1.2085466>
- KIELING, V.C. Parameters influencing the electrodeposition of Ni-Fe alloys. *Surface and Coatings Technology*, v. 96, n. 2-3, p. 135-139, Nov. 1997. [http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972\(97\)00078-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972(97)00078-9)
- BRENNER, A. *Electrodeposition of alloys: principles and practice*. New York: Academic Press, 1963. 2v.
- DAHMS, H.; CROLL, I. M. The anomalous codeposition of iron-nickel alloys. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 112, n. 8, p. 771-5, Ago. 1965.
- MATLOSZ, M. Competitive adsorption effects in the electrodeposition of Fe-Ni alloys. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 140, n. 8, p. 2272-9, Ago. 1993.
- SANTANA, A.I.C. et al. A kinetic study on nickel electrodeposition from sulfate acid solutions. I. Experimental results and reaction path. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 156, n. 8, p. D326-30, June 2009. <http://dx.doi.org/10.1149/1.3147263>
- DÍAZ, S. L. et al. Electrodeposition of iron in sulphate solutions. *Electrochimica Acta*, v. 53, n. 25, p. 7426-35, Oct. 2008. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2008.01.015>
- DÍAZ, S. L. et al. ZnFe anomalous electrodeposition: stationeries and local pH measurements. *Electrochimica Acta*, v. 47, n. 25, p. 4091-100, Sept. 2002. [http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00416-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00416-4)

Recebido em: 15/02/2011

Aceito em: 11/01/2012