

# RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE ELETRODEPÓSITOS Ni-Fe OBTIDOS A PARTIR DE ELETRÓLITOS DE WATTS MODIFICADOS.

I. P. de S. A. HENRIQUES<sup>1</sup>, R. de S. CUNHA<sup>2</sup> e G. P. da SILVA<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal Rural do Semi-Árido. Departamento de Agrotecnologia e Ciências Sociais

E-mail para contato: [isabellyazevedoo@hotmail.com](mailto:isabellyazevedoo@hotmail.com)

**RESUMO** - O Níquel é um metal amplamente utilizado na indústria eletrogalvânica, principalmente por suas características de resistência à corrosão. Porém, nem sempre é viável utilizá-lo devido ao seu alto custo. Assim, tem sido buscado o desenvolvimento de materiais com características semelhantes às do Ni, sendo a técnica de eletrodeposição uma das mais empregadas neste intuito. Neste trabalho foi feito um estudo comparativo da morfologia superficial, da resistência à corrosão e de custos entre eletrodepósitos de Ni-Fe e Ni metálico. Os revestimentos foram obtidos a partir de um banho eletrolítico de Watts e dois banhos eletrolíticos de Watts modificados. As eletrodeposições foram feitas nas seguintes condições operacionais: temperatura 45 °C, densidade de corrente 300 mA.cm<sup>-2</sup>, agitação 4 rpm, pH 3 e carga aplicada de 100 C. As análises micrográficas demonstraram que, os depósitos apresentaram superfícies homogêneas, sem falhas, descontinuidades ou superposição de camadas. Entretanto, a liga mais rica em ferro Ni<sub>76,6</sub>-Fe<sub>23,4</sub> apresentou microtrincas. Os valores de potencial de corrosão e de resistência de polarização do Ni e da liga Ni<sub>76,6</sub>-Fe<sub>23,4</sub> foram considerados semelhantes. Constatou-se que ligas Ni-Fe obtidas por eletrodeposição podem apresentar resistência à corrosão semelhante ou superior a do Ni, com custo inferior, comprovando sua viabilidade como potenciais substitutos ao Ni em muitas aplicações.

## 1. INTRODUÇÃO

Os revestimentos metálicos têm sido extensivamente estudados. Dentre estes, as ligas metálicas se destacam, sendo de grande interesse para o desenvolvimento de novos materiais, nos quais buscam-se propriedades mecânicas, químicas e físicas específicas (DONTEN, CESIULIS, STOJEK, 2005; WANG *et al.*, 2000; SANTANA, 2010).

Uma das formas de obtenção mais utilizadas para a obtenção dessas ligas é pela técnica de eletrodeposição, pois esta permite a obtenção de camadas com elevada pureza e homogeneidade, sobre os mais variados tipos e formas de substratos, onde pode-se conseguir o controle de importantes propriedades.

Os eletrodepósitos de níquel são dos mais extensamente utilizados em aplicações decorativas e de engenharia; são também os mais utilizados no revestimento do cobre e suas

ligas, como camada base intermediária para o cromo decorativo. A principal aplicação do níquel é como elemento de ligas ferrosas e não-ferrosas, utilizadas praticamente em todos os seguimentos da indústria: construção de máquinas, farmacêutica, material militar, transporte, construção civil dentre outras (DA SILVA, 2001).

Em 2008 o consumo mundial de Ni foi de aproximadamente 1,31 milhão de toneladas e as previsões de especialistas é que alcance 1,5 milhão de toneladas por volta de 2015 (IBRAM, 2011). Devido às variações bruscas no valor do níquel metálico e o seu elevado preço, algumas alternativas vem sendo analisadas para a substituição deste metal em determinados casos pela indústria eletrolítica, que tem uma participação importante no consumo. Uma alternativa que vem sendo estudada é a utilização de ligas, onde se busca uma combinação de dois ou mais metais para se obter um material com características físicas e químicas que podem se assemelhar ao metal níquel ou em alguns casos apresentar um melhor desempenho do que este.

Este trabalho tem por objetivo fazer um estudo comparativo da resistência à corrosão entre eletrodepósitos de Ni-Fe e Ni metálico, na forma de revestimentos sobre cobre, buscando dar uma contribuição para o desenvolvimento desses materiais. Outras características como composição, microestrutura e custos também foram analisadas, no intuito de obter informações adicionais relativas às potencialidades desses materiais como alternativas aos revestimentos de Ni.

## **2. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **2.1 Preparo das Soluções**

As soluções utilizadas nas eletrodeposições de Ni consistiram de eletrólitos de watts, os quais foram preparados com  $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  e  $\text{H}_3\text{BO}_3$  nas concentrações 280, 90 e 45 g/L respectivamente. Para a obtenção das ligas de Ni-Fe foram utilizados dois eletrólitos de watts modificados pela adição de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ , obtendo-se relações de concentração entre íons  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$  de 90:10% e de 85:15%. Na preparação de todos os eletrólitos foi empregada água destilada. (IKG QUÍMICA, 2005).

### **2.2. Ajuste de pH**

Foi utilizado um pHmetro modelo mPA-210, MS TECNOPON EQUIPAMENTOS ESPECIAIS LTDA® para medir o pH das soluções. Os ajustes desejados (pH=3,0) foram feitos utilizando soluções aquosas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  50% v.v. ou NaOH 50% m.v.

### **2.3. Eletrodeposição**

No processo de eletrodeposição foram utilizados como eletrodos de trabalho, discos circulares de cobre embutido em resina epóxi com área geométrica exposta de aproximadamente  $1,0 \text{ cm}^2$  e como eletrodo auxiliar, uma placa de platina com área geométrica de  $2,0 \text{ cm}^2$ . A eletrodeposição de Ni e das ligas Ni-Fe foi feita em uma célula convencional de vidro Pyrex® de 100 mL, com formato cilíndrico de um compartimento. Antes de iniciar a eletrodeposição os eletrodos de trabalho eram polidos com papel de carbetto de silício em granulação decrescente de 600 a 1200, sendo submetidos a desengraxe químico em solução de

NaOH (10% m.v.) e ativação ácida com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (10% v.v.), intermediadas por lavagens com água destilada. Estes eram levados à estufa ( $\sim 60^\circ\text{C}$ ) para secagem e pesados em balança analítica.

As eletrodeposições foram realizadas em modo potenciostático, nas seguintes condições de operação: temperatura de  $45^\circ\text{C}$ , voltagem de 3,5 V, densidade de corrente de  $100\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , agitação com barra magnética a 4 rpm e carga aplicada de 100 C. O tempo necessário para cada eletrodeposição foi estabelecido de acordo com a Lei de Faraday.

Após a eletrodeposição, os eletrodos revestidos foram colocados em uma estufa ( $\sim 60^\circ\text{C}$ ). Em seguida, eram pesados para determinação da massa depositada e acondicionados em dessecador (400 mmHg).

## **2.4 . Caracterizações**

As morfologias superficiais dos eletrodepósitos de Ni e das ligas Ni-Fe foram analisadas utilizando-se um Microscópio Metalográfico Quimis®, modelo XJP-6, câmera de captura (MC-D1300), e software Micro Image Analyses Software. As micrografias foram obtidas sem que as amostras passassem por qualquer tipo de tratamento anterior, como polimento ou ataque químico superficial.

## **2.5. Composição das Ligas**

As análises de composição química das ligas foram feitas por Energia Dispersiva de Raios-X (EDX), utilizando-se um espectrômetro de fluorescência de raios X, Shimadzu® modelo EDX-720.

## **2.6. Ensaios de corrosão**

Os ensaios eletroquímicos de corrosão foram feitos em meio de  $\text{NaCl}$   $0,1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , utilizando uma célula eletroquímica composta de três eletrodos: calomelano saturado ( $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ), como eletrodo de referência, placa de platina, como contra eletrodo, e um eletrodo de cobre revestido com Ni ou com as ligas Ni-Fe, para cada caso, como eletrodo de trabalho. Foram empregadas as técnicas de Polarização Potenciodinâmica Linear (PLP) e Espectroscopia Impedância Eletroquímica (EIE). Para isso, foi utilizado um postentostato/galvanostato Autolab PG STATE 30®, e para a coleta dos dados e tratamento dos resultados foi utilizado um computador com software GPES, para as medidas de PLP, e FRA2, para as medidas de EIE.

## **3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Visualmente todos os depósitos obtidos apresentaram aspecto semibrilhante, recobrimdo toda a extensão do substrato, não foram observados defeitos, como falhas, rugosidades ou formação de material pulverulento.

As análises de EDX nos depósitos, confirmaram a formação de dois sistemas de ligas Ni-Fe, e verificou-se que o aumento da concentração iônica de ferro na solução conduziu ao aumento do teor do elemento na liga. As composições químicas e o valor relativo das ligas, levando-se em consideração apenas os teores metálicos nas ligas são mostradas na Tabela 1.

Constatou-se uma diferença expressiva de preço do Ni ( $\approx$ US\$ 24.105,00/100kg) em relação ao Fe,  $\approx$  R\$ 140/100 kg (IBRAM 2010).

Tabela 1 – Composição química das ligas de Ni-Fe e análise básica de preços

Depósito	Ni (%)	Fe (%)	Representação	Preço/1000kg (R\$)
Ni	100	-	Ni	24.105,00
Ni-Fe 10%	87,2	12,8	Ni <sub>87,2</sub> Fe <sub>12,8</sub>	21.037,48
Ni-Fe 15%	76,6	23,4	Ni <sub>76,6</sub> Fe <sub>23,4</sub>	18.497,19

Fonte: EDX-720 / IBRAM (2010).

### 3.1. Morfologia das Ligas

As micrografias superficiais do revestimento de níquel e das ligas Ni<sub>77,5</sub>Fe<sub>22,5</sub> e Ni<sub>63,7</sub>Fe<sub>36,3</sub> são mostradas na Figuras 1. A micrografia 1A referente ao Ni mostra uma superfície homogênea, isenta de defeitos, como falhas, descontinuidades, trincas ou superposição de camadas, com tendências nodulares e porosidade típica de depósitos obtidos de eletrólitos sem aditivos específicos para nivelamento e brilho e em densidades de corrente elevadas.

A Figura 1B revela que a liga Ni<sub>87,2</sub>Fe<sub>12,8</sub> apresenta-se homogênea, isenta de descontinuidades, trincas e superposição de camadas. Verifica-se a presença de nódulos e o aspecto compacto típicos de ligas de metais do grupo do ferro.

A Figura 1C, referente à Ni<sub>76,6</sub>Fe<sub>23,4</sub> mostra que esta apresenta um aspecto semelhante à da liga Ni<sub>87,2</sub>Fe<sub>12,8</sub>, no que se refere à presença de nódulos e aspecto compacto, porém, exibe microtrincas. Geralmente essas ocorrências estão associadas às tensões internas (“stress”) decorrentes de imperfeições cristalinas geradas durante a formação da liga, em parte devido a características intrínsecas dos próprios constituintes, e potencializados pela intensa evolução de hidrogênio durante o processo de eletrodeposição que pode causar distorções na rede.

De acordo com Robotin *et al.* (2013), a ocorrência supracitada pode estar relacionada também ao pH. Em seu trabalho, ele observou que em pH 4 os depósitos obtidos não eram uniformes e apresentaram fissuras na superfície. Ainda de acordo com esse autor, a presença de microfissuras, pode ser explicada pela transferência de carga rápida e a dificuldade de formação e arranjo na superfície de grãos de níquel. Resultados semelhantes também são citados por Strecková (2006) e Orinatková (2006).

Adicionalmente, a ocorrência de microestrutura nodular tem sido associada à coalescência de nódulos menores nas ligas obtidas em densidades de corrente elevadas.

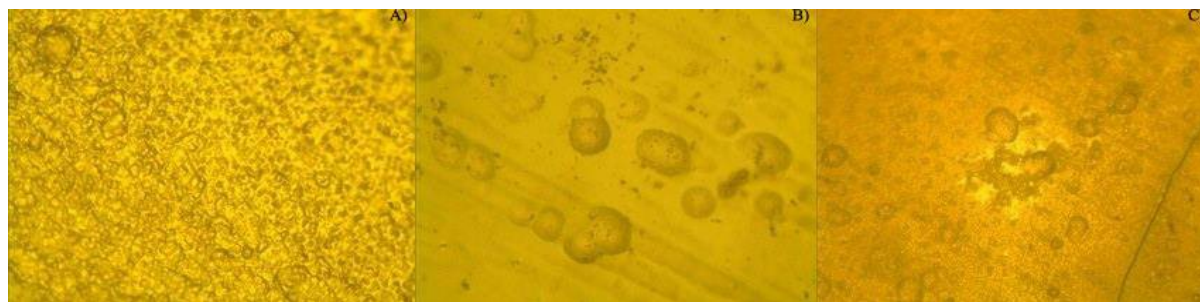


Figura 1 - Morfologia dos depósitos com aumento de 400 vezes (A) de Ni (B)  $\text{Ni}_{87,2}\text{Fe}_{12,8}$  (C)  $\text{Ni}_{76,6}\text{Fe}_{23,4}$ .

### 3.2. Polarização Potenciodinâmica Linear

As curvas de polarização linear potenciodinâmicas do Ni e das ligas estudadas são mostradas na Figura 2.

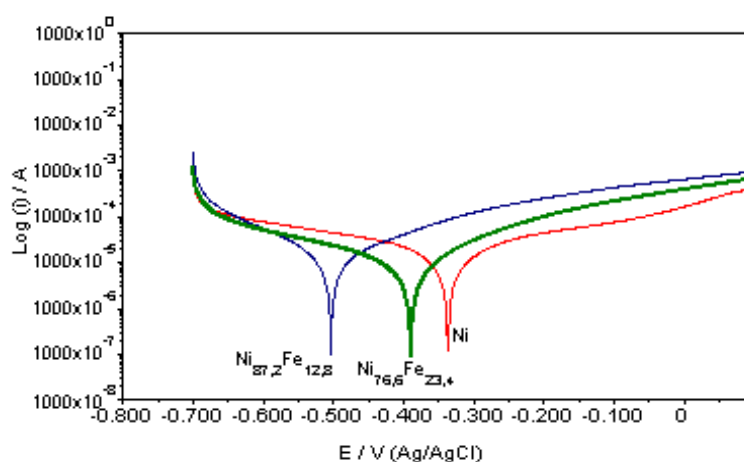


Figura 2 – Curvas de PLP das ligas.

Através desta técnica foram determinados os potenciais de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) e as resistências de polarização ( $R_p$ ) dos depósitos (Tabela 2).

Tabela 2 – Potenciais de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) e resistências de polarização ( $R_p$ )

Depósito	$E_{\text{corr}}/\text{V}$	$R_p/\Omega$
Ni	- 0,33	$7,79 \times 10^2$
$\text{Ni}_{87,2}\text{Fe}_{12,8}$	- 0,50	$5,64 \times 10^2$
$\text{Ni}_{76,6}\text{Fe}_{23,4}$	-0,39	$8,97 \times 10^2$

Fonte: Postentiosato/galvanostato Autolab PG STATE 30®.

Os dados da Tabela 2 e as curvas PLP (Figura 2), mostram que ambas as ligas apresentam

caráter menos nobre que Ni. A liga, mais rica em ferro, exibe  $E_{\text{corr}}$  e  $R_p$  aos da liga  $\text{Ni}_{87,2}\text{Fe}_{12,8}$ . Observa-se ainda que o valor de  $R_p$  da liga  $\text{Ni}_{76,6}\text{Fe}_{23,4}$  é superior à do Ni, indicando uma cinética de corrosão mais lenta.

### 3.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Os diagramas de Impedância Eletroquímica (Figura 3,4,5), mostram que o depósito de Ni e a liga  $\text{Ni}_{76,6}\text{Fe}_{23,4}$  apresentam valores de resistência total muito próximos, enquanto que a liga  $\text{Ni}_{87,2}\text{Fe}_{12,8}$  exibe um valor inferior. No diagrama do níquel ocorre a formação de dois arcos capacitivos, indicando dois processos de transferência de carga. A formação do primeiro arco foi associado ao início da corrosão com formação de um filme de passivação e o segundo à ruptura desse filme.

Os diagramas das ligas indicam que essas também tendem a formar o segundo arco capacitivo, sugerindo mecanismos de corrosão semelhantes aos do Ni. Os resultados estão em concordância com os obtidos nas curvas PLP e confirmam que a liga  $\text{Ni}_{76,6}\text{Fe}_{23,4}$  exibe resistência corrosão comparável ou mesmo ligeiramente superior à do Ni. Assim, possivelmente a formação do filme de passivação foi eficiente para promover uma barreira interposta entre a liga e o meio corrosivo capaz de minimizar efeitos negativos da ocorrência de microtrincas na mesma.

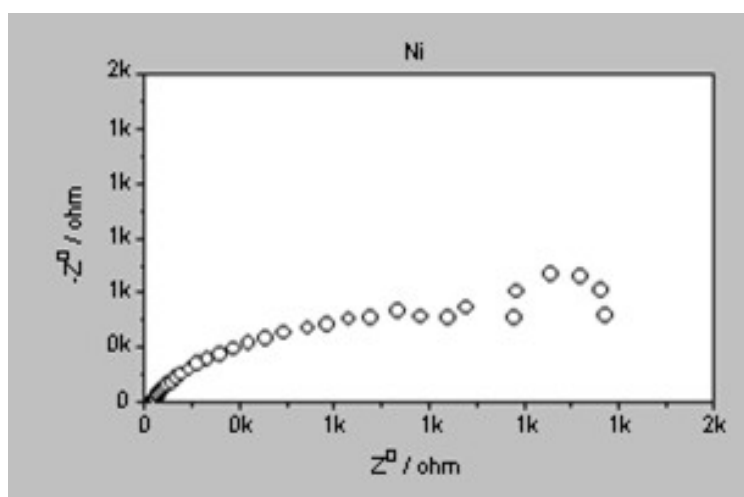


Figura 3 – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica do Ni.

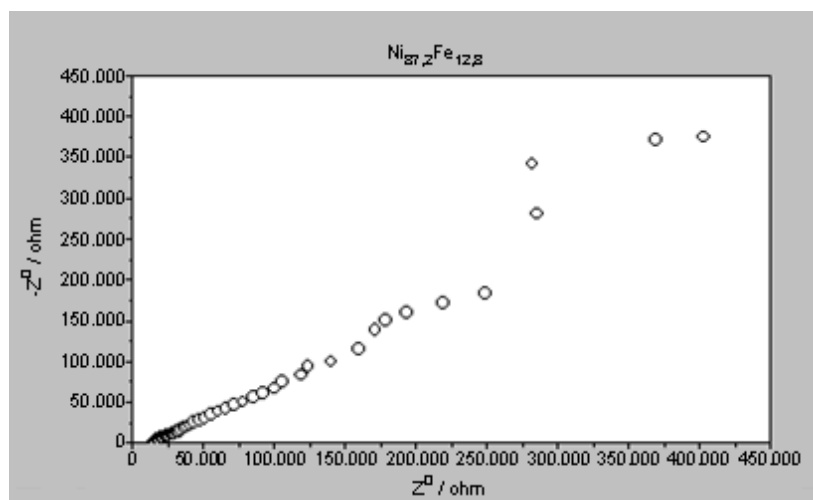


Figura 4– Espectroscopia de Impedância Eletroquímica da liga  $\text{Ni}_{87,2}\text{Fe}_{12,8}$ .

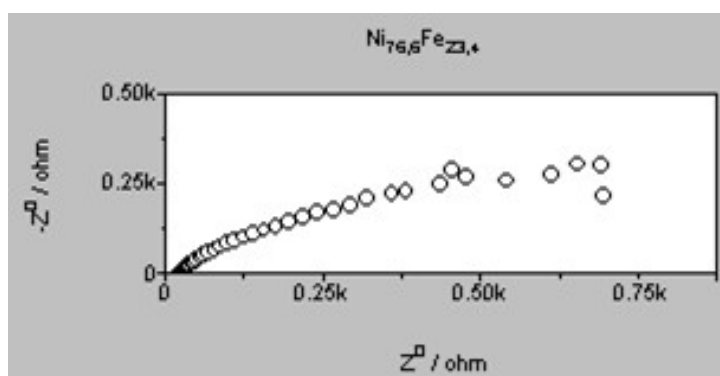


Figura 5 – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica da liga  $\text{Ni}_{76,6}\text{Fe}_{23,4}$ .

## 4. CONCLUSÃO

Este estudo confirmou a viabilidade da síntese de ligas de Ni-Fe pelo processo de eletrodeposição.

Tendências à formação de microestruturas nodulares nos depósitos de Ni também estão presentes nas ligas.

A liga  $\text{Ni}_{76,6}\text{Fe}_{23,4}$ , mais rica em ferro, apesar de apresentar microtrincas superficiais, possivelmente decorrentes de tensões internas, exibiu resistência à corrosão comparável à do Ni. A presença dessas microtrincas não foi inesperada uma vez que o eletrólito não continha aditivos específicos para melhorar essas características dos depósitos. Possivelmente as ligas e o Ni apresentam mecanismos de corrosão semelhantes, com formação de filme de passivação.

Os dados obtidos nestes experimentos indicam que a liga  $\text{Ni}_{76,6}\text{Fe}_{23,4}$  é uma potencial alternativa para substituir eletrodepósitos de Ni no aspecto resistência à corrosão, nas condições avaliadas.



A possibilidade de substituição do Ni por ligas de Ni-Fe como revestimento, tem um impacto significativo de custos financeiros.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- DA SILVA, C. S. Departamento Nacional de Produção de Mineral. **Balanço Mineral de Níquel 2001**. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/balancomineral2001/niquel.pdf>>. Acesso em 08 de novembro de 2012.
- DONTEN, M.; CESIULIS, H.; STOJEK, Z. **Electrodeposition of amorphous/nanocrystalline and polycrystalline Ni-Mo alloys from pyrophosphate baths**. *Electrochimica Acta*, v.50, n.5, p. 1405-1412, 2005.
- IKG QUÍMICA; GALTRON. **NickelPlating 2005**. Disponível em: <<http://www.supercromonordeste.com.br/Produtos/Niquel/BNI08-%20Nickel%20Plating.doc>>. Acesso em 27 de dezembro de 2012.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO. **Informações e análises da economia mineral brasileira**. 6<sup>a</sup> edição. Disponível em: <<http://www.ibram.org.br/sites/1300/1382/00001669.pdf>>. Acesso em 08 de novembro de 2012.
- ORINÁKOVÁ, R.; STRECKOVÁ, M.; TMKOVÁ, L.; ROZIC, R.; GALOVÁ, M.. **Comparision of chloride and sulphate electrolytes in nickel electrodeposition on a paraffin impregnated graphite electrode**. *J. Electroanal. Chem.*, v. 594, p. 121-130, 2006.
- ROBOTIN, B.; COMAN, V.; ILEA, P.. **Nickel recovery from electronic waste II Electrodeposition of Ni and Ni-Fe alloys from diluted sulfate solutions**. *Waste Management*, v. 33, p. 2381-2389, 2013.
- SANTANA, A. I. de C. **Estudo cinético da eletrodeposição da liga NiFe em soluções de sulfato**. Rio de Janeiro, 2010. 159 p. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia Metalúrgica e de materiais).
- STRECKOVÁ, M.; ORINÁKOVÁ, R.; ROZIC, R.; TMKOVÁ, L.; GALOVÁ, M.. **A study of nickel electrodeposition on paraffin-impregnated graphite electrode**. *Helv. Chim.*, v.89, p. 622-634, 2006.
- WANG, L.; ZHAO, L.; HUANG, G.; YUAN, X.; ZHANG, B.; ZHANG, J.. **Composition, structure and corrosion characteristics of Ni-Fe-P and Ni-Fe-P-B alloy deposits prepared by electroless plating**. *Surface and coatings & technology*, v.126, n.2, p. 272-278, 2000.