

OBTENÇÃO DE REVESTIMENTOS DE Ni-Co-Fe PELO PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO

Santana, Renato Alexandre Costa de, e-mail: renato_acs@yahoo.com¹
Silva, Leonardo Gomes da; Lima, e-mail: leonardo-afonso@hotmail.com²
José Suellyton Ermeson de; e-mail: suellyton@gmail.com²
Campos, Ana Regina Nascimento; arncampos@ufcg.edu.br²
Silva, Paulo Sergio Gomes da; Silva, e-mail: paulosgs@ufcg.edu.br²
Gecilio Pereira da; e-mail: geciliops@ufcg.edu.br²
Prasad, Shiva, e-mail: prasad@deq.ufcg.edu.br³

¹Departamento de Química Analítica e Físico-Química, UFC;

²Unidade de Educação, CES/UFCCG; Unidade de Educação, CES/UFCCG;

³Unidade Acadêmica de Engenharia Química, UFCG,

Resumo: O estudo para obtenção das ligas Ni-Co-Fe vêm sendo desenvolvidos nos últimos anos e é considerado um dos métodos mais efetivos para melhorar as propriedades químicas e físicas de superfícies metálicas. A eletrodeposição é um método alternativo para a produção de tais revestimentos. As ligas Ni-Co-Fe possui propriedades magnéticas e possui baixa dilatação térmica. Este trabalho teve como objetivo obter revestimentos de Ni-Co-Fe e de otimizar os parâmetros de operação (densidade de corrente e temperatura do banho eletrolítico) pelo processo de eletrodeposição, de modo a obter ligas resistentes à corrosão. O banho eletroquímico utilizado para a eletrodeposição dos revestimentos de Ni-Co-Fe foi constituído dos seguintes reagentes químicos: sulfato de níquel, sulfato de cobalto, sulfato de ferro e ácido bórico. Para a otimização dos parâmetros de operação foi empregado um planejamento fatorial completo 2² com dois experimentos no ponto central, totalizando 6 experimentos. O pH do banho foi mantido constante em 3,4. Para realização dos ensaios eletroquímicos, utilizou-se uma célula eletroquímica composta de três eletrodos empregando uma solução de NaCl de concentração 0,1 M. O eletrodo de calomelano saturado foi utilizado como eletrodo de referência, um eletrodo de platina como contra eletrodo e um eletrodo de cobre revestido com a liga Ni-Co-Fe como eletrodo de trabalho. A técnica de polarização potenciodinâmica linear foi utilizada para determinar os potenciais de corrosão e resistência à polarização dos revestimentos de Ni-Co-Fe, em meio NaCl 0,1 M. O revestimento que obteve a melhor resistência à corrosão foi obtido com menor densidade (10 mA/cm²) e menor temperatura (30 °C), obtendo uma resistência de polarização (R_p) de $7,873 \times 10^4$ Ohm e um potencial de corrosão (E_{Corr}) de -0.208V. Foi observada a presença de nódulos esféricos na superfície dos revestimentos que obteve melhor comportamento contra a corrosão. Os revestimentos depositados eram brilhantes e aderentes ao substrato de cobre.

Palavras-chave: Eletrodeposição de Ni-Co-Fe; Corrosão; Planejamento Experimental

1. INTRODUÇÃO

Para proteção contra corrosão atmosférica, os revestimentos utilizados são aplicados por eletrodeposição, imersão a quente e deposição por aspersão térmica. Entre os métodos citados o mais utilizado é a eletrodeposição que consiste em depositar uma fina camada protetora sobre a superfície de um substrato (Santana et al., 2006) entre os revestimentos mais comuns estão os de cobre, níquel e cromo. Uma das aplicações industriais mais importantes da eletrodeposição é o revestimento com a finalidade de inibir as corrosões metálicas, que ocorre na superfície do metal e na sua estrutura sob a influência do meio ambiente (Atilla et al., 2009).

Ligas que contêm Ni, Co e Fe são de grande interesse por apresentar alta condutividade térmica, resistência à corrosão e propriedades magnéticas (Zhu et al., 2007; Tekmena et al. 2010). Eletrodeposição de materiais de elevado momento magnético é uma alternativa viável aos métodos de produção física devido à flexibilidade da eletrodeposição na padronizada da superfícies de substratos que podem ser cobertas com uma liga de composição pré-definida a baixo custo (Grioriev et al., 2007; Plata-Torres et al., 2007)

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 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.

O trabalho presente propõe a otimização dos parâmetros operacionais: densidade de corrente catódica e temperatura do banho eletrolítico, para eletrodeposição da liga de Ni-Co-Fe, em função da sua resistência à corrosão utilizando a metodologia de planejamento experimental.

2. EXPERIMENTAL

Na preparação do banho eletroquímico foram empregados reagentes com elevado grau de pureza analítica, que foram preparados com água bidestilada e, em seguida deionizada. O banho eletroquímico utilizado na eletrodeposição da liga de Ni-Co-Fe foi constituído dos seguintes reagentes: sulfato de níquel 0,01 M, sulfato de cobalto 0,005 M, sulfato de ferro e ácido bórico. O pH do banho que foi mantido constante em 3,9, este foi ajustado adicionando-se hidróxido de sódio ou ácido sulfúrico.

Para a otimização do processo de eletrodeposição da liga de Ni-Co-Fe, foi utilizado um planejamento fatorial completo 2^2 , com 2 experimentos no ponto central totalizando 6 experimentos, em triplicata. Estes experimentos foram avaliados quantitativamente quanto a influência das variáveis de entrada (densidade de corrente e temperatura) sobre a eficiência de deposição e potencial de corrosão do sistema, bem como suas possíveis interações com a realização mínima de experimentos (Barros Neto *et al.*, 1995). Os experimentos foram realizados em ordem aleatória, para evitar o erro sistemático, variando-se simultaneamente a densidade de corrente, temperatura do banho e o pH do banho. Cada variável independente foi investigada para um nível alto (+1) e um baixo (-1). Os experimentos do ponto central (0) foram incluídos na matriz e na análise estatística, para identificar o efeito de cada variável em função da eficiência de deposição e do potencial de corrosão. Para a análise da regressão dos dados experimentais foi utilizado o software estatístico.

A eletrodeposição foi realizada sobre a superfície de um substrato de cobre com área superficial de 8 cm^2 . O anodo utilizado foi uma malha cilíndrica de platina. No processo de eletrodeposição foi utilizado para o controle da densidade de corrente, um potenciostato /galvanostato PGSTAT 30 Autolab e um Software PGES, a temperatura do sistema foi controlada por um termostato MTA KUTESZ MD2, a agitação mecânica foi conferida na forma de rotação catódica, mediante o uso de um eletrodo rotativo EG&G PARC 616. Os cálculos da eficiência de deposição foram realizados utilizando a Lei de Faraday.

Para análise de corrosão foi utilizado um potenciostato/galvanostato Autolab PG STATE 30, para as medidas de polarização potenciodinâmica foram realizados com velocidade de varredura de 1 mV/s . Foi usado como eletrodo de referência um eletrodo calomelano saturado em um meio corrosivo de $0,1 \text{ M}$ de NaCl.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O estudo dos efeitos principais lineares e de interação sobre a eficiência de deposição do sistema foi realizado por meio da metodologia de superfícies de resposta. Através das superfícies de respostas, fez-se uma busca por inspeção para encontrar o ponto de melhor eficiência de deposição da liga de Ni-Co-Fe. Com o intuito de otimizar os parâmetros operacionais (densidade de corrente e temperatura), realizou-se um planejamento fatorial completo 2^2 com 2 elementos no ponto central.

A Tabela (1) mostra as variáveis utilizadas no planejamento fatorial, suas codificações e os níveis reais para cada variável e na Tabela (2) é apresentado a matriz do planejamento utilizado no processo de otimização dos parâmetros operacionais do sistema de eletrodeposição.

Tabela 1. Níveis reais e codificados das variáveis do planejamento fatorial 2^2 .

Variáveis	Níveis		
	-1	0	1
Densidade (mA/cm^2)	10	40	70
Temperatura $^{\circ}\text{C}$	30	55	80

Tabela 2. Matriz do planejamento fatorial 2².

Exp.	Densidade (mA/cm ²)	Temperatura (°C)	E _{Corr} (V)	R _p (Ohm)
1	10	30	-0.271	69760
2	10	80	-0.382	20020
3	70	30	-0.263	37710
4	70	80	-0.252	43550
5	40	55	-0.269	58910
6	40	55	-0.252	57820

Considerando que um valor de probabilidade de 95% de confiança é satisfatório, foi possível estabelecer um modelo de 1º ordem (Eqs. 1 e 2), onde x é a densidade de corrente, y é a temperatura e xy é a interação entre a densidade de corrente e temperatura apresentando como resposta o efeito das variáveis de entrada, potencial de corrente e resistência de polarização, cujos valores dos coeficientes foram obtidos pelo programa STATISTICA 5.0 .

$$E_{\text{Corr}} = \mathbf{-0,281} - 0,345x + 0,025y - 0,030xy \quad (1)$$

$$R_p = \mathbf{4796} - 2130x - 10975y - 13895xy \quad (2)$$

A análise de variância e de regressão demonstrou a significância estatística do modelo, justificando o emprego do modelo linear para análise estatística. A análise estatística mostrou que o modelo matemático adotado não é preditivo porém, mostra um bom coeficiente de correlação. Os valores em negrito da Equação (1) correspondem aos efeitos significativos das variáveis estudadas.

3.1. Efeito da densidade de corrente

Foi avaliado o efeito da densidade de corrente numa faixa de 10 à 70 mA/cm². A Figura (1) mostra o comportamento da variação da densidade de corrente tendo como resposta o potencial de corrosão. Foi observado que com o aumento da densidade de corrente favorece a obtenção de depósitos com potenciais de corrosão mais positivos. Esse comportamento pode estar associado a filmes metálicos com a maior concentração dos metais menos nobres.

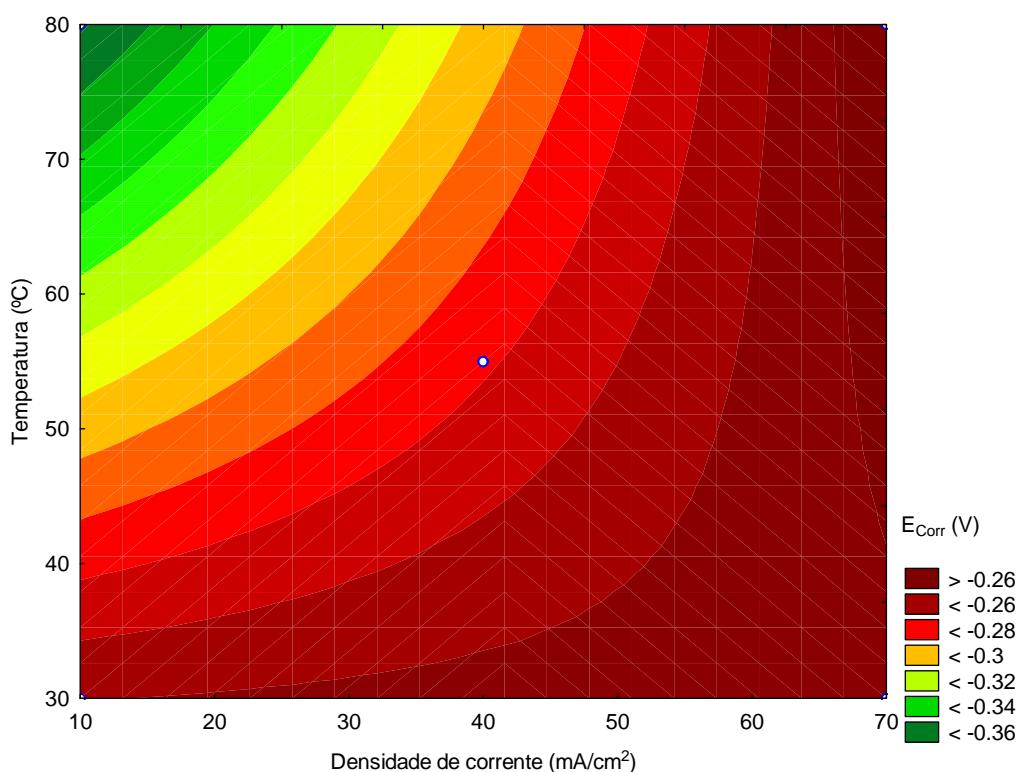


Figura 1. Superfície de contorno da densidade de corrente vs. velocidade temperatura tendo como resposta o potencial de corrosão.

Com a diminuição da densidade de corrente foi obtidos os depósitos filmes metálicos com os melhores valores de resistência de polarização. A resistência a corrosão aumenta com a diminuição da densidade de corrente. Esse comportamento pode estar associado ao maior percentagem em massa de níquel nos filmes obtidos.

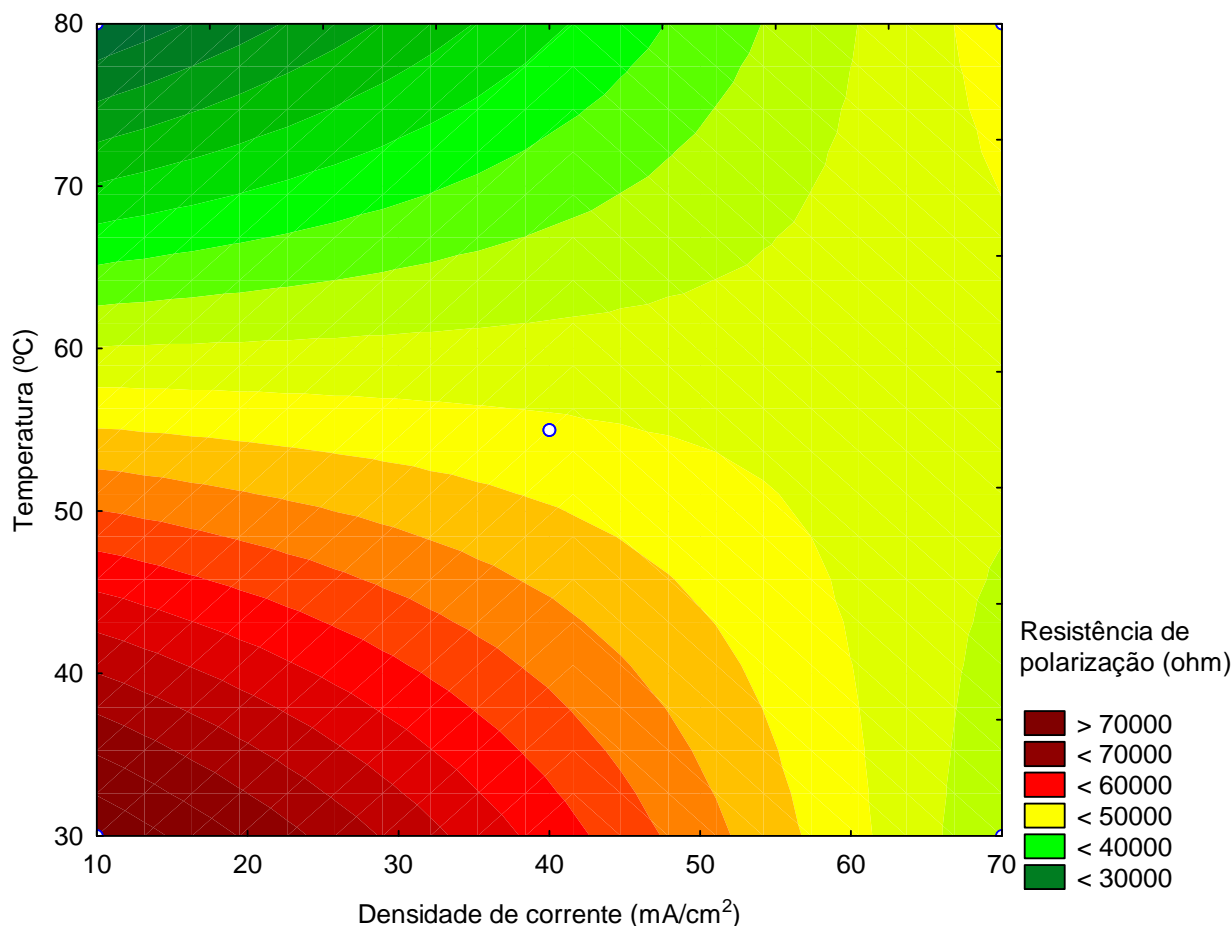


Figura 2. Superfície de contorno da densidade de corrente vs. velocidade temperatura tendo como resposta a resistência de polarização.

3.2. Efeito da temperatura

O estudo da temperatura foi realizado em um intervalo entre de 30-70 °C. O valor ótimo encontrado para o potencial de corrosão foi de 70 °C. Nesta temperatura foi obtido filme metálico com potencial de corrosão mais positiva (Figura 1). O valor ótimo encontrado para a resistência de polarização foi de 30 °C, nesta temperatura foram obtidos os melhores depósitos e com maior resistência a corrosão (Figura 2). Este comportamento pode estar associado maior percentagem em massa de níquel no filme obtido.

4. CONCLUSÃO

Foram obtidas ligas de Ni-Co-Fe de boa qualidade pelo processo de eletrodeposição. Valores altos de densidade de corrente influenciaram tanto no conteúdo de tungstênio na liga como no aumento de microrrachaduras. Temperaturas menores favorece a obtenção de ligas com melhor comportamento anti-corrosivos.

5. REFERÊNCIAS

- Attila C.; Kálmán V.; Tóth-Kádár E.; László P., 2009, "Spontaneous near-substrate composition modulation in electrodeposited Fe-Co-Ni alloys, *Electrochemistry Communications*, Vol. 11, pp. 1289-1291.
- Barros Neto B., Scarminio J.S., Bruns R.E., 1995, "Planejamento e otimização de experimentos". São Paulo: *Editora Unicamp*.
- Grigoriev, E.G.; Rosliakov, A.V., 2007, "Electro-discharge compaction of WC-Co and W-Ni-Fe-Co composite materials", *Journal of Materials Processing Technology* Vol. 191, pp. 182-184.
- Plata-Torres, M.; Torres-Huerta, A.M.; Domínguez-Crespo, M.A.; Arce-Estrada, E.M.; Ramírez-Rodríguez, C., 2007, "Electrochemical performance of crystalline Ni-Co-Mo-Fe electrode obtained by mechanical alloying on the oxygen evolution reaction", *International Journal of Hydrogen Energy* V. 32, pp. 4142 - 4152.
- Santana, R.A.C.; Prasad, S.; Campos, A.R.N.; Araújo, F.O.; Silva, G.P.; Lima-Neto, P., 2006, "Electrodeposition and Corrosion Behaviour of a Ni-W-B Amorphous Alloy". *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 36, pp.105-113.
- Tekmena, C.; Tsunekawa, Y.; Nakanishi, H. 2010, "Electrospinning of carbon nanofiber supported Fe/Co/Ni ternary alloy nanoparticles", *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 210, pp. 451-455.
- Zhu, J.H.; Geng, S.J.; Ballard, D.A., 2007, "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.

COATINGS OBTAINMENT OF Ni-Co-Fe ELECTRODEPOSITION PROCESS

Santana, Renato Alexandre Costa de, e-mail: renato_acs@yahoo.com¹
Silva, Leonardo Gomes da; Lima, e-mail: leonardo-afonso@hotmail.com²
José Suellytton Ermeson de; e-mail: suelytton@gmail.com²
Campos, Ana Regina Nascimento; arncampos@ufcg.edu.br²
Silva, Paulo Sergio Gomes da; Silva, e-mail: paulosgs@ufcg.edu.br²
Gecilio Pereira da; e-mail: geciliops@ufcg.edu.br²
Prasad, Shiva, e-mail: prasad@deq.ufcg.edu.br³

¹Departamento de Química Analítica e Físico-Química, UFC;

²Unidade de Educação, CES/UFCEG; Unidade de Educação, CES/UFCEG;

³Unidade Acadêmica de Engenharia Química, UFCEG,

Abstract: The study to obtain the alloy Ni-Co-Fe have been developed in recent years and is considered one of the most effective methods to improve the chemical and physical properties of metal surfaces. Electroplating is an alternative method for the production of such coatings. Alloys Ni-Co-Fe has magnetic properties and has low thermal expansion. This study aimed to obtain coatings of Ni-Co-Fe and optimize operating parameters (current density and temperature of the electrolytic bath) by the electrodeposition process in order to obtain corrosion resistant alloys. The electrochemical bath used for electrodeposition coatings of Ni-Co-Fe consisted of the following chemical reagents: nickel sulfate, cobalt sulfate, iron sulfate and boric acid. For the optimization of operating parameters was used a factorial design with two complete 2² experiments on the center, totaling 6 experiments. The pH of the bath was kept constant at 3.4. To achieve the electrochemical experiments, we used an electrochemical cell composed of three electrodes using a solution of NaCl concentration 0.1 M. The saturated calomel electrode was used as reference electrode, a platinum electrode as counter electrode and a copper electrode coated with the alloy Ni-Co-Fe working electrode. The technique of linear potentiodynamic polarization was used to determine the corrosion potential and polarization resistance of the coatings of Ni-Co-Fe, amid NaCl 0.1 M. The coating which received the best corrosion resistance was obtained with lower density (10 mA/cm²) and lower temperature (30 °C), obtaining a polarization resistance (Rp) of 7.873 x 10⁴ ohms and a corrosion potential (E_{Corr}) of -0.208V. We observed the presence of spherical nodules on the surface of the coatings showed the best performance against corrosion. The coatings deposited were bright and adherent to the substrate copper.

Keywords: Electrodeposition of Ni-Co-Fe; Corrosion; Experimental Designs