

## ESTUDO DO EFEITO DA DENSIDADE DE CORRENTE NA LIGA Ni-Co-Fe OBTIDA POR ELETRODEPOSIÇÃO

José Leonardo Costa Raulino<sup>1</sup>; Anamélia de Medeiros Dantas Raulino<sup>1</sup>; José Anderson Machado de Oliveira<sup>1</sup>; Ana Regina Nascimento Campos<sup>1</sup>; Renato Alexandre Costa de Santana<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Unidade Acadêmica de Educação - UAE, Centro de Educação e Saúde – CES – [leonardo.jcr@hotmail.com](mailto:leonardo.jcr@hotmail.com)

No presente trabalho foi avaliado o efeito da densidade de corrente na obtenção da liga Ni-Co-Fe. Neste processo todos os revestimentos foram obtidos mantendo o pH do banho igual a 7,0. Todas as condições experimentais do banho influenciaram o valor da eficiência de corrente, na espessura, microdureza e na composição química da liga. Para baixas densidade de corrente (15,50 mA/cm<sup>2</sup>), o cobalto e o ferro apresentaram seus maiores percentuais (%wt) de composição química na liga, no entanto, ficou claro que aumentou o cobalto e o ferro e conseqüentemente diminuiu o níquel. Por outro lado, para a densidade de corrente alta (114,50 mA/cm<sup>2</sup>), o níquel depositou preferencialmente em relação aos outros metais sobre o substrato de cobre. A eficiência de corrente comportou-se inversamente proporcional a densidade de corrente. No entanto, a eficiência está diretamente relacionada com a composição química do cobalto e a espessura do revestimento. Contudo, observamos que numa eficiência de corrente baixa, temos como resultado uma composição rica em níquel. A microdureza dos revestimentos apresentou-se de maneira aleatória, não estabelecendo relações diretas com aumento ou diminuição da densidade de corrente. Logo, seu maior valor de microdureza (546,00 vickers) foi observado numa densidade de corrente intermediária (65,00 mA/cm<sup>2</sup>). Contudo, foi observado nas análises de DRX que não houve variações no comportamento cristalino dos revestimentos de Ni-Co-Fe obtidos na eletrodeposição, de modo que, a estrutura dos depósitos mantém-se cristalina durante o processo.

Palavras-chave: ligas Ni-Co-Fe, Densidade de corrente, Eletrodeposição

---

### INTRODUÇÃO

Atualmente uma das principais ações de destruição, prejuízos e deterioração do meio qual está inserido estão diretamente relacionados com os processos corrosivos. Nos metais, a corrosão manifesta-se em diferentes meios, porém o que ela ocorre com maior frequência é o aquoso. Assim, técnicas eletroquímicas podem ser utilizadas na avaliação, no controle e na investigação da corrosão de metais e suas ligas que sofrem diferentes tipos de ataque corrosivo (GENTIL, 1996; JONES, 1996). A eletrodeposição consiste em um dos métodos mais apreciáveis de deposição metálica para a síntese comercial de películas protetoras. Este é um processo de deposição de uma camada metálica interposta ou sobreposta de forma desejável sobre uma superfície, por meio da eletrólise (SANTANA, 2007).

No processo de obtenção de revestimentos metálicos por eletrodeposição uma das principais variáveis operacionais é a densidade de corrente, definida como a razão entre a

corrente elétrica fornecida ao sistema e a área do eletrodo em questão (SANTANA, 2007). Na eletrodeposição, para cada tipo de banho e condições de operação são fixadas faixas de densidade de corrente, tanto catódica, quanto anódica (SANTANA et al., 2003). Um aumento na densidade de corrente, portanto, será seguido principalmente, por um aumento na taxa de deposição do metal menos nobre, fenômeno este conhecido como codeposição anômala (BRENNER, 1963).

Segundo BRENNER (1963), embora as ligas de metais do grupo do ferro tendo importantes propriedades úteis é na última década que suas aplicações começou a atrair muito interesse, e isso é justificado devido a grande variedade de aplicações dessa liga no campo tecnológico. As ligas obtidas por esses metais decorrem de propriedades relevantes e com consideráveis aplicações no setor tecnológico eletrônico, como, propriedades magnéticas necessárias para a fabricação de sistemas com baixa coercividade e elevada magnetização de saturação (SANTANA et al., 2012; KOCKAR et al., 2013; RESALI et al., 2013). Contudo, sabe-se especificamente, que as ligas de Ni-Co-Fe possui propriedades eletrocatalíticas para produção de hidrogênio, propriedades magnéticas, alta dureza, resistência ao impacto, ductilidade, resistência a corrosão e possui baixa dilatação térmica.

A eletrodeposição de ligas é tecnicamente um processo mais complicado comparado às deposições de metais individuais, pois esse requer um controle mais rigoroso do banho eletrolítico e condições de deposição, associado a um acompanhamento metuculoso dos parâmetros operacionais (GAMBURG; ZANGARI, 2011).

A eletrodeposição simultânea de dois ou mais metais sem considerar a natureza física do depósito é uma questão relativamente simples, sendo necessário, apenas para um banho de eletrolítico de sais metálicos mistos e uma densidade de corrente suficientemente alta. Uma condição prévia e inquestionável para depositar dois ou mais metais a partir de uma solução aquosa, obviamente, é de que pelo menos um dos metais deposite individualmente a partir de seu banho eletrolítico (BRENNER, 1963). Além da composição do eletrólito e densidade de corrente, parâmetros como pH, temperatura, agitação podem afetar a cinética do processo de eletrodeposição, assim como a composição, estrutura e morfologia dos depósitos (SANTANA et al., 2012).

Esse trabalho teve como objetivo a obtenção e caracterização de revestimentos metálicos de Ni-Co-Fe avaliando a densidade de corrente num banho eletrolítico de pH neutro (pH = 7,0) para obter ligas resistentes à corrosão.

## METODOLOGIA

### *Parte Experimental*

O banho eletroquímico utilizado na eletrodeposição da liga de Ni-Co-Fe foi constituído pelos seguintes reagentes: citrato de sódio 0,35 M, sulfato de cobalto 0,1 M, sulfato de níquel 0,15 M, sulfato de ferro 0,05 M, ácido bórico 0,4 M. O pH do banho será ajustado adicionando-se hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH) ou ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). A composição química do banho está apresentada na Tabela 1.

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

Reagentes	Concentração/M	Formula molecular	Função
Citrato de Sódio	0,35	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Na <sub>3</sub> O <sub>7</sub> .2H <sub>2</sub> O	Complexante
Sulfato de Níquel	0,15	NiSO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O	Fonte de níquel
Sulfato de Cobalto	0,10	CoSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	Fonte de Cobalto
Sulfato de Ferro	0,05	Fe(NH <sub>4</sub> )(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .12H <sub>2</sub> O	Fonte de ferro
Ácido Bórico	0,40	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	Estabilizador

O substrato utilizado foi uma placa quadrática de cobre com área superficial de 8cm<sup>2</sup>. Esta foi inicialmente polida com lixa de granulação 400, 600 e 1200 mesh e, em seguida, foi feito um tratamento químico, mergulhando esse substrato (eletrodo de trabalho) em soluções de 10% de NaOH para remover algum álcali residual e de 1% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para ativar a superfície.

### *Ensaio de Eletrodeposição*

A eletrodeposição foi realizada no galvanostato e rotatório sobre o substrato quadrático de cobre, operando como catodo, o qual foi inserido no interior de um eletrodo cilíndrico de platina (anodo). Um potenciostato/galvanostato MQPG-01 da MICRO QUÍMICA 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 controle de rotação catódica. Os revestimentos foram obtidos utilizando os seguintes parâmetros: pH constante e equivalente a 7,0, rotação catódica constante em 30rpm, temperatura do banho de 70°C ± 2°C e variação da

densidade de corrente de 15,50mA/cm<sup>2</sup>, 65,00mA/cm<sup>2</sup> e 114,50mA/cm<sup>2</sup>.

#### *Composição química, Espessura do revestimento e Eficiência de corrente.*

As análises de composição e espessura dos revestimentos foram realizadas utilizando um espectrômetro de fluorescência por Energia Dispersiva de Raios-X (SHIMADZU EDX-720).

A eficiência de corrente (EC) é definida como a porcentagem da corrente total que é utilizada na deposição do metal, levando em consideração à massa do depósito que é a diferença entre a massa do substrato antes da eletrodeposição e depois da eletrodeposição com uma precisão de 0,1mg, a eficiência é calculada de acordo a Equação (1).

$$EC = \frac{\text{massa do depósito}}{\text{massa teórica (da Lei de Faraday)}} \times 100 \quad (1)$$

$$EC = \frac{w}{\frac{EWxIxt}{F}} = \frac{wF}{It} \sum \frac{c_i n_i}{M_i} \times 100$$

Onde w é a massa medida do depósito (g), t é o tempo de deposição (s), I é a corrente aplicada (A), EW é o equivalente peso da liga (g equiv<sup>-1</sup>), c<sub>i</sub> é fração peso do elemento na liga depositada, n<sub>i</sub> é o número de elétrons transferidos por átomo de cada metal, M<sub>i</sub> é a massa atômica dos elementos (g mol<sup>-1</sup>) e F é a constante Faraday (96485 C mol<sup>-1</sup>) (ZANG, 2010; SANTANA et al., 2013).

#### *Difratometria de Raios-X (DRX)*

A difratometria de Raios-X é uma técnica utilizada para determinar as estruturas cristalinas ou amorfa de um material. Para analisar a fase cristalográfica da liga Ni-Co-Fe foi usado um difratômetro de Raios-X (SHIMADZU XRD – 6100 com radiação CuKα, λ=1,54056 Å em 30 keV e 30 mA).

## **RESULTADO E DISCUSSÃO**

#### *Composição química e Espessura*

Os dados apresentados na Tabela 2 foram obtidos por Energia Dispersiva de Raios-X (EDX), onde é possível observar uma variação

gradativa na composição da liga Ni-Co-Fe, especificamente, com relação ao percentual de níquel (wt%), pois à medida que a densidade de corrente aumenta, ocorre uma elevação significativa na sua composição e conseqüentemente, uma diminuição nos percentuais (wt%) de cobalto e ferro. Analogamente, observa-se que a espessura do revestimento é inversamente proporcional a densidade de corrente, quanto maior a densidade, menor foi a espessura do revestimento, observa-se ainda que a espessura dos revestimentos tem uma relação direta com o teor de cobalto na liga, ou seja, quanto maior o teor de cobalto maior foi a espessura do depósito nos parâmetros estudados, comprovando assim a sua relação direta.

Tabela 2. Resultado de composição química e espessura da liga Ni-Co-Fe

Experimento	$J$ (mA/cm <sup>2</sup> )	Ni (wt%)	Co (wt%)	Fe (wt%)	Espessura(μm)
01	15.50	55.8	30.6	13.6	13.93
02	65.00	76.2	14.9	8.9	10.81
03	114.50	80.8	11.8	7.4	8.41

$J$  = Densidade de corrente

Na figura 1, observa-se a representação gráfica da composição química da liga Ni-Co-Fe obtida por eletrodeposição em função da variação da densidade de corrente (mA/cm<sup>2</sup>). Logo, pode-se observar que, quando aumenta a densidade de corrente, o metal preferencialmente depositado é o níquel, o que mostra a relação direta entre a densidade de corrente e o teor de níquel na liga, o inverso ocorre para o cobalto e o ferro, pois quanto maior a densidade de corrente menor é o teor de ambos os metais (Co, Fe) isso ocorre devido o processo ser uma eletrodeposição anômala em que nas densidades de correntes mais baixas irá apresentar os maiores teores dos metais menos nobres nesse caso o cobalto e o ferro, como é observado na Figura 1, esse mesmo comportamento foi observado por (YANG, 2015), pode-se observar que para densidades de correntes acima de 60 mA/cm<sup>2</sup> há um favorecimento do níquel e para densidades inferiores a 60 mA/cm<sup>2</sup> há um impedimento na redução do níquel e um beneficiamento para a redução do cobalto e ferro.

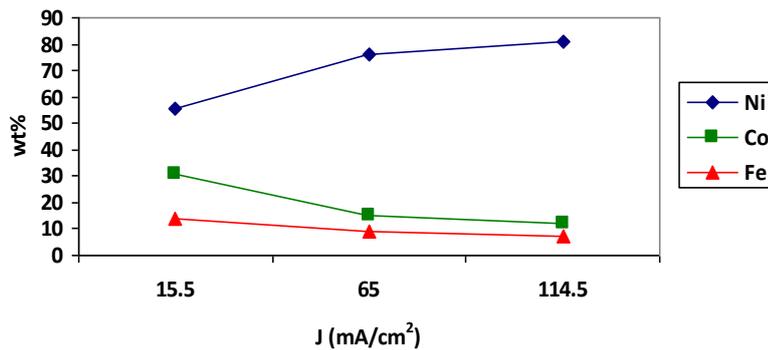


Figura 1. Relação da composição química da liga com a densidade de corrente *Eficiência e Microdureza*

Na Tabela 3 é possível observar os resultados de eficiência de corrente catódica e microdureza referente à eletrodeposição da liga Ni-Co-Fe. Assim, foi possível observar que, com o aumento da densidade de corrente, ocorre uma diminuição da eficiência de corrente catódica do processo. Comportamento esse, que encontra-se representada na Figura 2.

Tabela 3. Valores de eficiência de catódica e microdureza da liga Ni-Co-Fe

Experimento	J (mA/cm <sup>2</sup> )	Eficiência (%)	Microdureza (Vickers)
Ni <sub>55,8</sub> Co <sub>30,6</sub> Fe <sub>13,6</sub>	15.50	72.93	497.67
Ni <sub>76,2</sub> Co <sub>14,9</sub> Fe <sub>8,9</sub>	65.00	64.50	546.00
Ni <sub>80,8</sub> Co <sub>11,8</sub> Fe <sub>7,4</sub>	114.50	52.90	499.67

**J = Densidade de corrente**

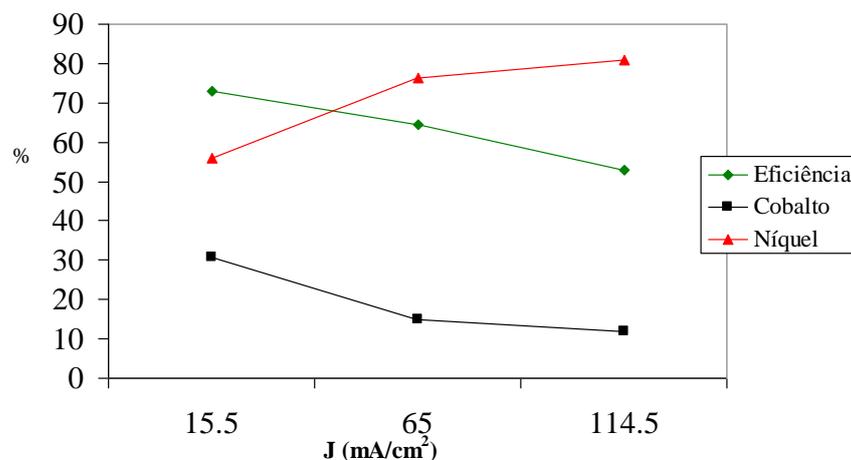
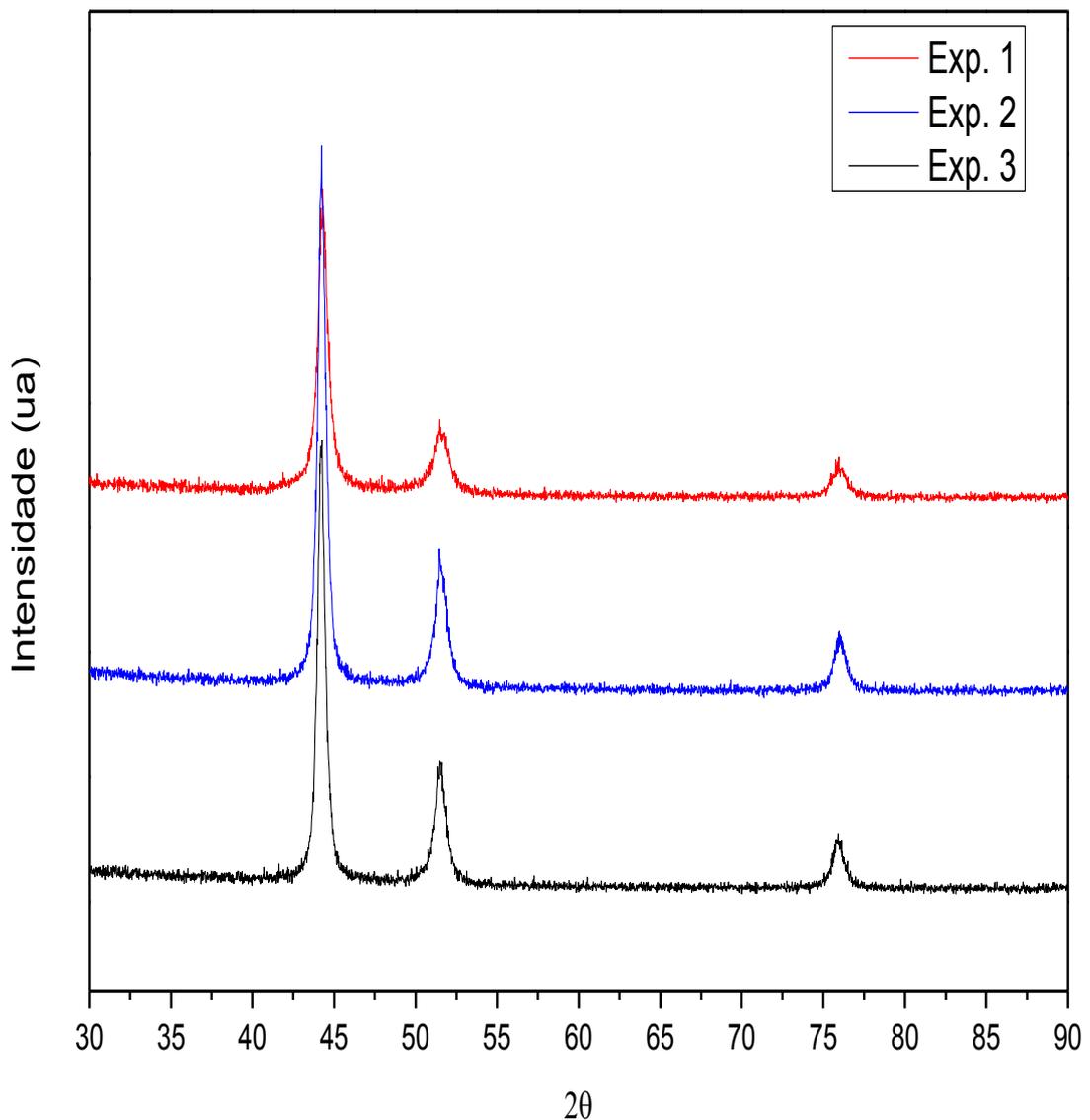


Figura 2. Relação entre eficiência catódica, teor de cobalto e ferro no revestimento sobre a influência da densidade de corrente.

Segundo a literatura, a relação da eficiência de corrente com a densidade de corrente pode está associada com a evolução e desprendimento de hidrogênio durante o processo eletroquímico (YANG, 2011). Como observado na Figura 2 com o aumento no teor de níquel a uma diminuição da eficiência catódica.

#### *Cristalografia – Difractometria de Raios-X*

Na Figura 3 observa-se a relação da composição química e o difratograma da liga Ni-Co-Fe. Logo, observamos que no banho eletrolítico de pH constante, considerando as condições estabelecidas durante a eletrodeposição não houve variação no difratograma dos revestimento, mantendo-se o comportamento cristalino dos depósitos. O difratograma dos experimentos 3 ( $\text{Ni}_{80,8}\text{Co}_{11,8}\text{Fe}_{7,4}$ ) e 2 ( $\text{Ni}_{76,2}\text{Co}_{14,9}\text{Fe}_{8,9}$ ) que são obtidos em densidade de corrente de  $114,5 \text{ mA/cm}^2$  e  $65,00 \text{ mA/cm}^2$  respectivamente. Por outro lado, observa-se uma pequena variação no segundo e terceiro pico no difratograma que pode está associado a uma mudança da fase cristalina do experimento 1 ( $\text{Ni}_{55,8}\text{Co}_{30,6}\text{Fe}_{13,6}$ ) que tem uma densidade de corrente  $15,5 \text{ mA/cm}^2$ , essa relação pode ser explicada pelo o aumento do níquel no revestimento e esse aumento faz com que ocorra uma reorganização na cristalografia da liga.



**Figura 3.** DRX da liga Ni-Co-Fe: exp. 01 ( $\text{Ni}_{55,8}\text{Co}_{30,6}\text{Fe}_{13,6}$ ) tem densidade de corrente  $15,5 \text{ mA/cm}^2$ , exp. 2 ( $\text{Ni}_{76,2}\text{Co}_{14,9}\text{Fe}_{8,9}$ ) tem densidade de  $65 \text{ mA/cm}^2$  e o exp. 3 ( $\text{Ni}_{80,8}\text{Co}_{11,8}\text{Fe}_{7,4}$ ) tem densidade de  $114,4 \text{ mA/cm}^2$ .

## CONCLUSÃO

De acordo com as análises realizadas (EDX) durante a caracterização da liga Ni-Co-Fe obtida por eletrodeposição, foi possível observar a influencia da densidade de corrente sobre um banho eletrolítico de pH 7,00. Portanto, os maiores percentuais de composição química observados entre os metais com o aumento da densidade de corrente foi o do níquel. Logo, nessas condições, o níquel depositou

preferencialmente em relação aos metais cobalto e ferro. Entretanto, o revestimento com maior espessura (13.93 $\mu$ m) e eficiência de corrente (72.93%) foi identificada na menor densidade de corrente estudada, além disso, foi observado que a espessura do revestimento está associada diretamente com a composição de cobalto na liga. Entretanto, nas análises de DRX não houve variações no difratograma dos revestimentos de Ni-Co-Fe obtidos na eletrodeposição, logo é possível concluir que a densidade de corrente não apresentou influências na estrutura dos depósitos, mantendo-se cristalina durante o processo.

## AGRADECIMENTOS

A CAPES pelo financiamento do projeto e pela concessão da bolsa de Mestrado. Laboratório de Eletroquímica e Corrosão (LEC) onde o trabalho foi desenvolvido.

## REFERÊNCIA

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

DANTAS, A.M.; SANTOS, J.E.L.; ALVES, J.J.N.; CAMPOS, A.R.N.; PRASAD, S., Otimização das condições de operação para eletrodeposição da liga Ni-W usando a metodologia de superfície de resposta. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 3, p. 148-154, 2013.

GANBURG, Y.D.; ZANGARI, G., Theory and practice of metal electrodeposition., **Chemistry & Biodiversity**, v. 1, p. 1829-1841, 2011.

GENTIL, V., **Corrosão**, Livros técnicos e científicos Editora, 3ª edição, p. 373, 1996, Rio de Janeiro.

JONES, D.A. **Principles and prevention of corrosion.**, Prentice-Hall do Brasil, Ltda, 2ª edição, p. 583, 1996, Rio de Janeiro.

KOCKAR, H.; DEMIRBAS, O.; KURU, H.; ALPER, M. Differences observed in properties of ternary Ni-Co-Fe films electrodeposited at low and high pH. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 24, n. 6, p. 1961-1965, 2013.

RESALI, N.A.; HYIE, K.M.; BERHAN, M.N.; SALLEH, Z.; KASOLANG, S. Cobalt-nickel-iron Nanoparticles Coated on Stainless Steel Substrate. **Procedia Engineering**, v. 68, p. 30-36, 2013.

SANTANA, A.I.D.C.; DIAZ, S.L.; BARCIA, O.E.; MATTOS, O.R., Caracterização eletroquímica e morfológica de ligas Ni-Fe obtidas em

(83) 3322.3222

contato@conapesc.com.br

[www.conapesc.com.br](http://www.conapesc.com.br)

soluções de sulfatos. **Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração**, v.9, p. 42-47, 2012

SANTANA, R.A.C. Otimização do processo de eletrodeposição das ligas Co-Mo e Ni-Co-Mo para mitigar o efeito da corrosão. Tese de doutorado (Universidade Federal da Campina Grande), p. 1-87, 2007.

SANTANA, R.A.C.; CAMPOS, A.R.N.; PRASAD, S.; Otimização do banho eletrolítico da liga Fe-W-B resistente corrosão. **Química Nova**, v. 30, p. 360-365, 2007.

SANTANA, R.A.C.; PRASAD, S.; SANTANA, F.S.M. Revestimento eletrolítico com uma liga amorfa de Ni-W-B, resistente à corrosão e ao desgaste. **Eclética Química**, v. 28, p. 69-76, 2003.

YANG, Y.; DENG, B.; WEN, Z., Preparation of Ni-Co alloy foils by eletrodeposition, **Advances in Chemical Engineering and Science**, v. 1, p. 27-32, 2011.

YANG, Y., Preparation of Fe-Co-Ni ternary alloy with Electrodeposition, **International Journal of Electrochemical science**, v. 10, p. 5164-5175, 2015

ZANG, Y., Investigation into currenty efficiency for pulse electrochemical machining of nickel., Dissertation of master, (University of Nebraska), p. 4, 2010.