



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE**  
**CENTRO DE EDUCAÇÃO E SAÚDE**  
**UNIDADE ACADÊMICA DE BIOLOGIA E QUÍMICA**

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO pH NA LIGA NiFe E DE SUA PROPRIEDADE  
POR DMA**

**ANALICE DA COSTA CASTRO CUNHA**

**CUITÉ - PB**

**2016**

ANALICE DA COSTA CASTRO CUNHA

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO pH NA LIGA NiFe E DE SUA PROPRIEDADE  
POR DMA**

Monografia apresentada ao Curso de Licenciatura em Química da Universidade Federal de Campina Grande para obtenção do Grau de Licenciada em Química.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Sérgio Gomes da Silva

CUITÉ - PB

2016

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA NA FONTE  
Responsabilidade Msc. Jesiel Ferreira Gomes – CRB 15 – 256

C972e      Cunha, Analice da Costa Castro.

Estudo da influencia do pH na liga NiFe e de sua propriedade por DMA. / Analice da Costa Castro Cunha. – Cuité: CES, 2016.

53 fl.

Monografia (Curso de Licenciatura em Química) – Centro de Educação e Saúde / UFCG, 2016.

Orientadora: Paulo Sérgio Gomes da Silva.

1. Eletroposição NiFe.    2. Banho de Watts.    3. Ajuste de pH  
I. Título.

Biblioteca do CES - UFCG

CDU 543.644.2

# **ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO pH NA LIGA NiFe E DE SUA PROPRIEDADE POR DMA**

Monografia apresentada ao Curso de Licenciatura em Química da Universidade Federal de Campina Grande para obtenção do grau de Licenciada em Química.

Aprovada em \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

## **BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Paulo Sérgio Gomes da Silva  
Orientador, UFCG

---

Prof. Dr. José Carlos de Freitas de Paula  
Professor, UFCG

---

Prof. Dr. Renato Alexandre Costa de Santana  
Professor, UFCG

## Dedicatória

Dedico este trabalho aos meus pais Aluizio C.de Castro e Maria do Socorro da C. Castro, e em especial ao meu esposo José Valdeir da Cunha pelo apoio e compreensão no decorrer do curso e ao meu filho Kaio Levy da C. Cunha.

“Ora a fé é o firme fundamento das coisas que se esperam,  
E a prova das coisas que não se vêem.  
Pois as coisas que o olho não viu, e o ouvido não ouviu,  
E não subiram ao coração do homem, são as que Deus  
Preparou para aqueles que o amam.”

“Hebreus 11:1 e I Coríntios 2:9”

## AGRADECIMENTO

A Deus por me conceder o dom da vida e da sabedoria

Meus sinceros agradecimentos a todos os meus familiares que de uma forma direta e indireta contribuíram com a minha vitória.

Meus pais ALUIZIO CORDEIRO DE CASTRO e MARIA DO SOCORRO DA COSTA CASTRO, por todo apoio em minha jornada.

A minha vovó Ana Cabral de Lima Costa

Em especial meu esposo JOSÉ VALDEIR DA CUNHA e ao meu filho KAIO LEVY DA COSTA CUNHA

Aos colegas de curso: Juniely Soares, Jaqueline Martins, Lily Cristiane, dentre outras.

Ao professor Dr. Marciano Henrique de Lucena Neto por todo apoio e incentivo.

À Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), Centro de Educação e Saúde (CES) e o Laboratório de Eletroquímica e Corrosão (LEC).

Ao Laboratório Multidisciplinar de Materiais e Estruturas Ativas (LAMMEA) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG) em Campina grande – PB.

Aos meus professores do decorrer do curso.

Aos professores Dr. Renato Alexandre Costa de Santana e o Dr. José Carlos Freitas de Paula, por participarem da banca avaliadora deste trabalho.

Ao professor Dr. Paulo Sérgio Gomes da Silva, pela orientação e dedicação.

Ao colega de laboratório Anderson pelo ensinamento

## RESUMO

As ligas metálicas do grupo do ferro (Fe) obtidas através da eletrodeposição, apresentam propriedades como: dureza, força, alta estabilidade térmica e uma maior resistência a corrosão. Apesar do Ni ser um metal amplamente utilizado em diversas áreas da indústria, principalmente com suas características contra a corrosão, nem sempre é viável utilizá-lo em seu estado puro devido a seu custo elevado. Assim, faz-se necessário a união do mesmo com um metal menos nobre, como é o caso do ferro (Fe) utilizado neste presente trabalho, formando portanto a liga NiFe. As soluções utilizadas para a obtenção de depósitos foram preparadas a partir de  $\text{NiSO}_4$  e  $\text{FeSO}_4$  e banho de watts. O pH da solução foi ajustado para 4 e 5, para esse ajustamento foi adicionado hidróxido de sódio (NaOH). 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. Os eletrodeposições corresponderam a um maior teor de Fe, caracterizando assim como anômala. Os testes de corrosão em meio a NaCl 3,0 M apresentaram um potencial mais positivo no eletrodeposito em pH 4, assim como na resistência a polarização. As análises por MEV/EDX mostram que os eletrodeposições com pH 5 apresentaram morfologias com trincas e com grãos bem menores, do que os que foram obtidos em pH 3 e 4, como descrito na literatura. Pela Análise Dinâmica-Mecânica (DMA) o eletrodeposito NiFe 200 C, apresentou maior força de inflexão.

Palavras-chave: Eletrodeposição NiFe, Banho de watts, Ajuste de pH

## ABSTRACT

The alloys of the iron group (Fe) obtained by electrodeposition, have properties as: hardness, strength, high thermal stability and more corrosion resistance. Although the Ni is a metal widely used in many areas of industry, especially with its characteristics of corrosion resistance is not always possible to use it in pure state, because its high cost. Therefore, it's necessary an alloy with a less noble metal, like as iron (Fe) used in this work, so to make a NiFe alloy. The solutions used to obtain these deposits were prepared from NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O and FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O Watts-bath. The pH of the solution was adjusted to, 4 and 5 and for this adjustment was added sodium hydroxide (NaOH). The process variables such as pH, current density and the bath composition, may affect the alloy deposition kinetics, the morphology and structure of the deposits obtained. The electrodeposited match a higher Fe content characterized as anomalous. The corrosion test amid NaCl 3,0M it presents a potential more positive in the electrodeposition pH 4, as well as polarization resistance. The analyzes for MEV/EDX show that electrodeposited with pH 5 presented morphologies with cracks and grain much smaller obtained in 3 and 4, as described in the literature. By the Analysis Dynamic-Mechanical (DMA), the electrodeposition NiFe 200C presented compelling inflection.

Key Word: Electroplating NiFe, watts bath,

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Tipos de solicitações mais usuais em lâminas. (a) Cantilever, (b) Flexão em três pontos e (c) Tração uniaxial. ....	32
Figura 2: Eletrodo de trabalho (substrato de cobre) .....	36
Figura 3: Eletrodos de trabalho e contra eletrodo (eletrodo de platina)....	36
Figura 4: Sistema esquemático do sistema experimental utilizado.....	37
Figura 5: Analisador Dinâmico-Mecânico Q 800.....	38
Figura 6: Imagens superficiais do substrato depois do depósito.....	40
Figura 7: Morfologia obtida por MEV da liga NiFe- a) 100x e b) 2000x em pH=3.....	41
Figura 8: Morfologia obtida por MEV da liga NiFe - a) 100x e b) 2000x em pH=4 .....	42
Figura 9: Morfologia obtida por MEV da liga NiFe - a) 100x, b) 2000x e c) 5000x em pH=5 .....	42
Figura 10: Composição percentual da liga NiFe.....	44
Figura 11: Gráfico de EDS/EDX do eletrodepósitos NiFe pH=3 .....	44
Figura 12: Gráfico de EDS/EDX do eletrodepósitos NiFe pH=4.....	45
Figura 13: Gráfico de EDS/EDX do eletrodepósitos NiFe pH=5.....	45
Figura 14: Curvas de PPL do eletrodepósito NiFe obtidos em diferentes pH. ....	46
Figura 15: Espectro de Impedância Eletroquímica.....	47
Figura 16: Gráfico de temperatura por DMA das ligas NiFe e do substrato.....	50
Figura 17: Gráficos de força de deslocamento por DMA das ligas NiFe e do substrato de cobre a) , b), e c) .....	50
Figura 18: Gráficos de força de stress por DMA das ligas NiFe e do substrato de cobre. a) e b) .....	51

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1: Composição do banho de Watts.....</b>	<b>33</b>
<b>Tabela 2: Composição da solução com substituição de 30% do Ni por Fe .....</b>	<b>34</b>
<b>Tabela 3: Condições de preparo dos banhos eletrolíticos.....</b>	<b>39</b>
<b>Tabela 4: Eficiência das amostras determinadas através da lei de Faraday.....</b>	<b>48</b>
<b>Tabela 5: Valores de temperatura, força de deslocamento e força de inflexão.....</b>	<b>52</b>

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>14</b>
<b>2. OBJETIVOS GERAL.....</b>	<b>16</b>
<b>2.1 Objetivos Específicos .....</b>	<b>17</b>
<b>3. REFERENCIAL TEÓRICO .....</b>	<b>17</b>
<b>3.1 ELETRODEPOSIÇÃO DE LIGAS METÁLICAS.....</b>	<b>17</b>
<b>3.1.1 Codeposição normal.....</b>	<b>18</b>
<b>3.1.2 Codeposição anormal.....</b>	<b>18</b>
<b>3.1.3 Codeposição Regular .....</b>	<b>18</b>
<b>3.1.4 Codeposição Anômala.....</b>	<b>19</b>
<b>3.1.5 Eletrodeposição galvanostática .....</b>	<b>19</b>
<b>3.2 Eletrodeposição do Ni.....</b>	<b>19</b>
<b>3.3 Eletrodeposição do Fe .....</b>	<b>21</b>
<b>3.4 Eletrodeposição de NiFe.....</b>	<b>21</b>
<b>3.5 Fatores que influenciam a eletrodeposição da liga NiFe.....</b>	<b>22</b>
<b>3.6 Propriedades da liga NiFe e sua importância .....</b>	<b>23</b>
<b>3.7 Principais aplicações .....</b>	<b>24</b>
<b>3.8 Corrosão .....</b>	<b>25</b>
<b>3.8.1 Inibidores de corrosão.....</b>	<b>26</b>
<b>3.8.2 Modificações das propriedades dos metais .....</b>	<b>26</b>
<b>3.8.4 Revestimentos metálicos .....</b>	<b>27</b>
<b>3.8.5 Revestimentos não metálicos.....</b>	<b>27</b>

3.8.6	Proteção Cátodica.....	28
3.8.7	Proteção anódica .....	28
3.8	FINALIDADES DE ALGUNS REVESTIMENTOS.....	29
3.9	EFICIÊNCIA DE CORRENTE .....	29
3.10	PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS METAIS.....	29
3.10.1	Análise Dinâmico-Mecânica (DMA) .....	31
4.	METODOLOGIA .....	32
4.1.1	Procedimentos experimentais .....	32
4.1.1	Preparo dos eletrólitos.....	32
4.1.2	Parâmetros operacionais.....	33
4.2	PREPARAÇÕES DO SUBSTRATO (eletrodo de trabalho) .....	34
4.2.1	Tratamento mecânico para o substrato de cobre.....	34
4.2.2	Tratamento químico para o substrato de cobre.....	34
4.3	SISTEMA DE ELETRODEPOSIÇÃO. ....	35
4.4	ESTUDO DE CORROSÃO. ....	36
4.5	DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS .....	37
4.5.1	Análise Dinâmico-Mecânica (DMA).....	37
4.6	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	38
4.6.1	Morfologia do revestimento NiFe digitalizada.....	38
4.6.2	Morfologia do revestimento NiFe por MEV .....	39
4.7	ESTUDO DE CORROSÃO DO REVESTIMENTO NiFe.....	45
4.7.1	Polarização Potenciodinâmica Linear(PPL). ....	45

<b>4.7.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).</b> .....	<b>46</b>
<b>4.8 EFICIÊNCIA DE CORRENTE</b> .....	<b>47</b>
<b>4.8.1 Lei de Faraday</b> .....	<b>47</b>
<b>4.9 Analise Dinâmico-Mecânica (DMA)</b> .....	<b>48</b>
<b>5. CONCLUSÃO.</b> .....	<b>52</b>
<b>6. REFERÊNCIA</b> .....	<b>53</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A possibilidade de deposição simultânea de dois ou mais metais a partir de uma solução aquosa é a base para a eletrodeposição de ligas. Liga é o produto resultante da incorporação de um ou mais elementos (metálicos ou não) a um metal, efetuado com o objetivo de modificar alguma de suas propriedades ou atribuir-lhe propriedades novas. As propriedades de ligas eletrodepositadas são de particular interesse, pois a maior parte das ligas possui propriedades características mais interessantes para dadas aplicações do que os eletrodepósitos de seus constituintes (SANTANA, et. al. 2003).

As ligas metálicas que são eletrodepositadas a partir do grupo do Fe (Ni, Co e Fe) que são utilizadas para a produção de revestimentos e de novos metais, se dão pela grande variedade de aplicações da mesma no campo tecnológico, devido suas propriedades magnéticas, estabilidade, ductilidade e resistência á corrosão. Dentre essas ligas destacam-se as de Ni-Fe, onde tem uma utilidade bastante ampla na indústria eletrônica como matéria prima na fabricação de memória e computadores, gravação e armazenamentos de dados. (SANTANA, 2012).

Segundo Gentil (2007), um dos grandes problemas enfrentados frequentemente no campo industrial, como nas indústrias químicas, petroquímicas, naval, na construção civil, dentre outras, são os desgastes por meio da corrosão.

O processo de corrosão se define como sendo a deterioração que é causada por meio de interações entre o material e seu meio operacional. Isso afeta diretamente a vida útil dos materiais, desgastando, modificando as suas estruturas, tornando o material inadequado para a aplicação designada. (GENTIL, 2007).

Devido tantas perdas econômicas nas indústrias causadas pela corrosão, Gentil (2007), sugere a procura de tratamentos que possa minimizar esse processo.

Dentre os tratamentos contra a corrosão, Spada (2007) e Henriques (2014), destacam a produção de revestimentos metálicos, onde os mesmos

podem ter propriedades similares ao metal, com isso podendo proteger os metais que sofrem com tais problemas. Tal revestimento pode ser construído de um metal nobre ou através de uma combinação com outro metal, sobre a superfície de substratos, com diversas aplicações, além da proteção contra corrosão, o endurecimento de superfícies, resistência térmica, como também extensamente utilizado em aplicações decorativas e da engenharia.

Existem vários métodos para a aplicação de tais revestimentos metálicos, dentre as mais frequentes destaca-se a eletrodeposição para a produção de diversas ligas, podendo proporcionar depósitos com grande grau de pureza, alta eficiência e de baixo custo, podendo revestir objetos com diferentes geometrias. (SANTANA, 2010).

A eletrodeposição é um dos métodos mais importantes para a produção comercial de revestimentos metálicos. No processo decorativo os banhos mais empregados na preparação são os de cobre e níquel, com posterior aplicação do metal nobre, exemplo: ouro, prata, platina e ródio (MACEDO, 2006).

Spada (2007), destaca vantagens de ligas produzidas por eletrodeposição, tais como seu baixo custo de implementação e manutenção, bem como, a possibilidade de deposição em grandes áreas em atmosfera e temperatura ambiente.

Diferentemente da deposição de um único metal, a eletrodeposição de ligas metálicas apresentam mais densas e mais duras, como também melhores propriedades magnéticas, mais resistentes a corrosão em determinadas faixas de composição. (HENRIQUES, 2014).

As eletrodeposições que são utilizadas o níquel com eletrodepósitos, tem uma vasta utilização em aplicações decorativas, são utilizados também em revestimentos de 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. (SILVA, 2001).

No setor da indústria de galvanização é muito utilizado o banho de Ni, também conhecido como banho de watts, essa utilização se dá pelo fato das

suas propriedades físicas e químicas, por serem concebidas ao revestimento pelo metal Ni, onde o mesmo mostra grande eficiência em proteção do material desejado. (SANTOS, 2011).

Há uma grande influência do pH da solução quanto a deposição do Ni, pois a mesma só é satisfatória em pH abaixo de 6, porém se esse pH for muito baixo há uma evolução de hidrogênio, dificultando assim a sua deposição. O mesmo acontece com o Fe, se houver uma diminuição de pH o teor deste metal terá um aumento. (SANTANA, 2012).

Huang (2007) enfatiza as ligas eletrodepositadas a partir de NiFe, pois apresentam boas propriedades, como a resistência ao desgaste, propriedades elétricas e magnéticas. Devido esses depósitos possuírem uma baixa porosidade, podem ser utilizadas em várias superfícies com irregularidades e sobre vários substratos, tais como aço, ligas de alumínio, vidro e cerâmica e em diversas áreas da engenharia automobilística, eletrônica, etc.

Contudo, faz-se necessário o estudo de propriedades mecânicas dos metais, pois elas podem ser necessárias em diversas áreas, principalmente na engenharia, para a escolha adequada do material para uma determinada aplicação, em realização de projetos de estruturas onde definem o comportamento do material quando sujeitos a esforços mecânicos, pois estas estão relacionadas à capacidade do material de resistir ou transmitir estes esforços aplicados sem romper e sem se deformar de forma incontrolável. (SOUZA, 2012).

## **2. OBJETIVOS GERAL**

O objetivo desse trabalho foi desenvolver a eletrodeposição da liga NiFe a partir de modificações nas densidades de correntes e pH do banho, para verificar a influência na composição percentual da liga NiFe resultante, como também analisar a amostra por Análise Dinâmico-Mecânica (DMA).

## 2.1 Objetivos Específicos

- Estudo das propriedades da liga NiFe;
- Avaliar a influência da composição do revestimento;
- Estudo de corrosão;
- Determinação das propriedades mecânicas;
- Avaliar a morfologia dos revestimentos de NiFe.

## 3. REFERENCIAL TEÓRICO

### 3.1 ELETRODEPOSIÇÃO DE LIGAS METÁLICAS

Essa técnica consiste na transferência de átomos que estão carregados eletricamente para a superfície de um substrato por meio de uma corrente elétrica.

As ligas eletrodepositadas são estruturalmente similares às obtidas termicamente, consistindo de um depósito sólido, denso, coerente e macroscopicamente homogêneo. ( LISBOA et al, 2009).

As soluções eletrolíticas são formadas por diferentes tipos de sais diluídos em água ou em outro solvente. Para que ocorra a eletrodeposição é necessário que estes sais estejam dissociados, isto é, eles precisam estar na forma de cátions (íons positivos) e ânions (íons negativos). O movimento dos íons no seio da solução é causado por uma diferença de potencial que é aplicada entre os eletrodos por meio de um gerador que tem seus polos ligados a eles. (ARAÚJO JÚNIOR, 2015).

Na composição desta liga são necessários inúmeros parâmetros, tais como: concentração dos metais no banho, agentes complexantes, pH da solução, densidade de corrente, eficiência de corrente, agitação da solução, temperatura e tipo de substrato.(SANTANA, 2010).

O processo de eletrodeposição de ligas metálicas pode ser dividido em duas categorias: a codeposição normal e a codeposição anormal.

### **3.1.1 Codeposição normal**

Tem como característica o fato de os teores dos metais na liga estarem quantitativamente relacionados aos potenciais de equilíbrio dos metais em solução. Significa que o metal cujo potencial é mais positivo se deposita em maior quantidade na liga.

### **3.1.2 Codeposição anormal**

Nesta categoria a classificação termodinâmica dos metais não se reflete na sua composição. (SANTANA, 2010).

Além das categorias acima citadas, Santana (2010), subdividiu os processos de eletrodeposição em cinco tipos: codeposição regular, irregular, de equilíbrio, anômala e induzida.

Sendo que dentre essas codeposições acima citadas, daremos ênfase a duas principais, a codeposição anômala e a codeposição regular, pois são frequentemente observadas para ligas compostas do grupo do Fe.

### **3.1.3 Codeposição Regular**

De acordo com Santana (2010), essa codeposição tem como principal característica por ser controlada por difusão. Para se determinar as variáveis do banho que influenciam na composição dos filmes são observadas as concentrações dos íons metálicos nas camadas de difusão catódica, com isso

o teor do metal aumenta à medida que as condições possibilitem um aumento em sua camada de difusão, como pode ser citado o aumento da concentração metálica total do eletrólito, diminuição da densidade de corrente e agitação. Na codeposição regular ocorre não somente em eletrólito de sais simples, como também pode ocorrer em soluções de sais complexos.

#### **3.1.4 Codeposição Anômala**

A codeposição anômala é caracterizada pela deposição do metal menos nobre que é depositado preferencialmente ao metal mais nobre. Em uma solução, a codeposição anômala é realizada sob algumas condições de concentração e de variáveis de eletrodeposição. Este tipo de codeposição pode ocorrer em eletrólitos contendo sais simples ou íons metálicos complexos. O fenômeno de codeposição anômala é comumente associado à eletrodeposição de ligas que contêm pelo menos um metal do grupo do Fe (Fe, Ni e Co). (SANTANA, 2010).

A liga NiFe é um dos principais modelos que representam este tipo de deposição, em pesquisas iniciais realizadas por Dahms e Croll, citada por Tavares (2015), isso ocorria devido a elevação do pH promover a formação de hidróxidos dos elementos menos nobres sobre a superfície do eletrodo, bloqueando a redução do metal mais nobre.

Para que seja preparada uma amostra por meio da eletrodeposição podem ser utilizados diferentes métodos para que esse processo se concretize. A esse conjunto de métodos é conhecido como técnicas eletroquímicas. (JÚNIOR, 2015).

Ao decorrer deste texto pretende-se dar enfoque apenas a uma destas técnicas eletroquímicas, que é a eletrodeposição galvanostática, a qual será aplicada no desenvolvimento este trabalho.

### **3.1.5 Eletrodeposição galvanostática**

Na eletrodeposição galvanostática é caracterizada por ocorrer quando uma espécie é depositada através de uma aplicação de uma corrente constante entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo. (MELO, 2009).

A densidade de corrente que flui durante a eletrodeposição galvanostática pelo circuito formado pelos eletrodos, é mantida fixa onde se medem somente a variação do potencial ao decorrer do tempo. Quando se inicia a eletrodeposição há um disparo de potencial, isso se deve a formação de núcleos, à medida que essa superfície do eletrodo de trabalho é recoberta pelo depósito metálico, este potencial se estabiliza. (MELO, 2009)

## **3.2 Eletrodeposição do Ni**

Os eletrodepósitos que utilizam o níquel são amplamente utilizados em diversas áreas, dentre elas aplicações decorativas e de engenharia; como também em revestimentos de cobre e suas ligas como camada base intermediária para o cromo decorativo, construção de máquinas, material militar, construção civil, dentre outras. (HENRIQUES et. al., 2014).

Um dos banhos mais empregados na indústria de galvanização é o banho eletrolítico de Ni (banho do tipo watts), isso se deve a fato de suas propriedades físicas e químicas do revestimento concebido pelo metal Ni ter se mostrado com grande eficiência como um material protetor. A camada formada por este tipo de revestimento apresenta uma dureza significativa, assim como, um grau de resistência a ataques químicos alto, ganhando espaço na indústria com aplicações diversas, onde uma das suas principais aplicações é voltada para materiais decorativos, devido ser um material brilhante. O elemento Ni é composto com sais sulfato de níquel e ácido bórico, quando se deseja um

revestimento com mais brilho faz-se o uso de abrillantadores, comumente usado os constituintes orgânicos. (SANTOS, 2011).

Para que haja uma eletrodeposição satisfatória do Ni, é necessário que o pH esteja abaixo de 6, por um outro lado, se estiver muito baixo há dificuldade também em seu depósito, devido a evolução do hidrogênio.(SANTANA et al, 2012).

### **3.3 Eletrodeposição do Fe**

O ferro pode ser encontrado abundantemente na natureza em seu estado puro, e é muito utilizado em aplicações magnéticas devido ao seu baixo custo. No entanto, raramente um elemento puro satisfaz completamente um dispositivo magnético. Isso se explica por um elemento puro não possuir as propriedades magnéticas ou não desejas para aplicações industriais. No entanto, o Fe possui excelente magnetização de saturação e temperatura de Curie, e propriedades como permeabilidade relativa e força coerciva, que passando por um tratamento adequado pode se tornar muito atrativa. (SHODA, 2006).

### **3.4 Eletrodeposição de NiFe**

A eletrodeposição de ligas a partir de metais do grupo do Fe (Ni, Co e Fe), é um dos principais exemplos de codeposição anômala, devido suas propriedades magnéticas, estabilidade e resistência a corrosão tornou-se um material de grande aplicação no campo tecnológico (SANTANA et al, 2012).

Dentre as ligas de Ni a que despertou interesse pelo seu processo de eletrodeposição, foi a liga NiFe, que teve como objetivo a possibilidade da utilização na fabricação de memórias ferromagnéticas, por formar uma camada fina eletrodepositada. Dentre os inúmeros fatores que leva a substituição de

um revestimento de metal puro por uma de suas ligas, o fator econômico ainda é um dos principais motivos para a utilização de revestimento desta forma, que são, muitas das vezes, bem mais baratos que um revestimento com um metal puro (TAVARES, 2016).

Um dos fatores que fazem as ligas de NiFe das outras é a sua alta permeabilidade, como também a sua resistividade elétrica que tem um valor intermediário quando comparado as demais ligas, onde tem uma utilidade bastante ampla na indústria eletrônica como matéria prima na fabricação de memória e computadores, gravação e armazenamentos de dados. (DIAS, 2016).

Em um processo pelo qual ocorre uma eletrodeposição simultânea de dois metais, como no caso o Ni e o Fe, são considerados uma codeposição anômala, descrito por Dahms e Croll em 1960, onde isso ocorre porque o pH na interface eletrodo/eletrólito é alterado nos instantes iniciais da deposição, o que causa a formação de hidróxido ferroso, que é absorvido preferencialmente no eletrodo. Essa formação do hidróxido na superfície do eletrodo forma uma barreira para a adsorção dos íons de níquel. (TAVARES, 2016).

A preparação da liga NiFe por métodos físicos ou metalúrgicos apresenta a vantagem de um bom controle de composição, mas com um alto custo de produção. Portanto, devido aos baixos custos de fabricação, grande pureza dos depósitos, e uma grande variedade das formas de peça, a técnica de eletrodeposição foi muitas vezes favorecido para preparar muitos sistemas. (ROUSSE, FRICOTEAUX 2011).

As ligas que são formadas a parti de NiFe apresentam alta versatilidade, isso se deve ao fato de que, através de ajuste em sua composição e realização no processamento adequado, suas propriedades podem ser controlada dentro de um intervalo muito extenso. (SHODA, 2006).

### **3.5 Fatores que influenciam a eletrodeposição da liga NiFe**

Como visto anteriormente, o Ni tem deposição satisfatória em pH abaixo de 6, portanto se houver um aumento ou um abaixamento há uma certa

dificuldade em seu depósito devido a evolução do hidrogênio. Assim como o Ni, o Fe sofre influência com o pH da solução, o teor desse metal no revestimento pode ser aumentado diminuindo-se o pH da solução contendo seus íons. (SANTANA et. al. 2012).

Cecconello (2006) ressalta que há certa dificuldade na eletrodeposição do níquel em valores de pH elevados, onde esse metal apresenta melhores depósitos na faixa de pH 4. Essa dificuldade em eletrodepositar em pH acima de 5, se deve ao fato de que há uma redução de íons  $H^+$  no catodo induzindo o pH no domínio do  $Ni(OH)_2$ , havendo a possibilidade de incorporá-lo no depósito. Quando esse valor de pH é muito baixo, menor que 3, pode haver uma evolução de hidrogênio e conseqüentemente uma redução na deposição dos íons metálicos, uma vez que sua concentração na superfície do substrato aumenta, diminuindo a interação dos íons metálicos com substrato.

A densidade de corrente também é um dos fatores que se deve levar em consideração, em Santos (2007) diz que as suas características morfológicas e estruturais do revestimento podem variar de acordo com a mesma, o níquel possui uma maior deposição em densidades de correntes abaixo de  $15 \text{ mA/cm}^2$ .

Santos (2007), ressalta também que as quantidades de ferro e níquel apresentam certa estabilidade após a densidade de corrente de  $15 \text{ mA/cm}^2$ , o que independe do potencial aplicado as porcentagens de deposição dos dois elementos seriam basicamente as mesmas.

### **3.6 Propriedades da liga NiFe e sua importância**

A obtenção de ligas metálicas é um processo bastante atrativo, por apresentarem melhores propriedades para uma determinada aplicação, do que quando se é utilizado em seu estado puro. Como exemplo, a melhora das propriedades mecânicas, tais como, dureza, força e o que mais se destaca é por apresentar maior resistência à corrosão. As ligas que são formadas a partir do grupo do Fe atende as propriedades acima citadas, tendo assim diversas

aplicações em indústrias eletrônicas e quando se precisa de elevadas temperaturas no processo de resistência a corrosão. (SANTANA, 2010).

Na composição de uma liga eletrodepositada é levado em consideração diversos parâmetros, onde é de total importância a concentração dos metais no banho, agentes complexantes, pH da solução, densidade de corrente, temperatura, tipo de substrato, eficiência de corrente e agitação da solução (SANTANA, 2010).

Apesar do Fe ser um elemento abundante na crosta terrestre, ter baixo custo, possuir excelente magnetização de saturação, e temperatura de Curie, e também propriedades como permeabilidade relativa e força coerciva, raramente é utilizado em seu estado puro, pois não atende as propriedades desejadas, magnéticas ou nas aplicações industriais. Daí faz-se necessário a união desse metal com outro, como é o caso do sistema NiFe, onde atende as propriedades magnéticas para todo o intervalo de composição. Essa variação das propriedades em função a sua composição pode ser devido à sua magnetização de saturação e temperatura de Curie. (SHODA, 2006).

As ligas magnéticas de NiFe apresentam alta versatilidade, desde que ocorra ajustes na composição e realização de um processamento adequado, as propriedades magnéticas podem ser controladas dentro de um intervalo muito extenso. (SHODA, 2006).

### **3.7 Principais aplicações**

As ligas que são a base de níquel tem uma ampla utilização em diversas áreas dentre elas desperta maior interesse nas metalúrgicas devido à variedade de sua aplicação por apresentarem resistências a altas temperaturas e a oxidação. (PARUCKER et al , 2014).

Ligas que apresenta em sua composição pelo menos um metal do grupo do ferro representam uso caso particular, pois devido às suas propriedades magnéticas e termofísicas, garante as diversas aplicações de tais ligas na indústria eletrônica em requer uma boa resistência à corrosão em temperaturas

elevadas. No entanto, para que se obtenham ligas homogêneas e compactas depende de vários fatores, onde é mais complexos do que para a eletrodeposição de um simples metal. (SANTANA, 2010)

Dentro das suas principais aplicações o que tem uma grande ênfase em nosso trabalho é o estudo de resistência à corrosão.

### **3.8 Corrosão**

O termo corrosão pode ser definido como a deterioração de um metal, geralmente metálico, causado por ação física, química ou eletroquímica, do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos. No geral, a corrosão é um processo espontâneo que constantemente transforma os metais de modo que a sua durabilidade e desempenho deixam de satisfazer os fins a que se destinam. A interação físico-química causa a deterioração entre o material e o meio em que se encontra, levando assim a alterações prejudiciais e indesejáveis, sofridas pelo material, tais como: desgaste, transformações químicas ou modificações estruturais, tornando o material inadequado para o uso. (ALBUQUERQUE et al, 2014).

O processo de corrosão causa inúmeros problemas em diversas atividades, como exemplo, nas indústrias químicas e petrolíferas, nos meios de transportes aéreos, ferroviários, na medicina (ortopedia), em obras de arte como monumentos e esculturas, dentre outros. (GENTIL, 2007).

São vários os meios corrosivos, Rodrigues (2011), destaca a corrosão em meios orgânicos, corrosão por metais líquidos, e dá ênfase a mais comum, que é a corrosão em meio aquoso, pois ocorre em meio aquoso e se tem a água como principal solvente.

Para que se tenha um controle da corrosão, faz-se necessário a seleção de materiais, compatibilidade de materiais e análise das condições ambientais ainda na fase de estágio. (RAMANATHAN citado por MAIA et al, 2013).

Segundo Gentil (2007), para que haja medidas preventivas contra a corrosão são necessárias as seguintes práticas:

- Emprego de inibidores de corrosão;
- Modificações de propriedades de metais;
- Emprego de revestimentos protetores metálicos e não metálicos;
- Proteção catódica;
- Proteção anódica.

### **3.8.1 Inibidores de corrosão**

Para que se previna ou minimize a ação da corrosão, um dos principais métodos que a indústria adota é o uso dos inibidores de corrosão específicos. Esses inibidores são substâncias orgânicas ou inorgânicas, que quando são adicionadas ao meio corrosivo, por sua vez evitam ou diminuem o desenvolvimento das reações de corrosão. Tais revestimentos são normalmente adsorvidos, o que resulta em um filme muito fino e persistente, que devido ao abrandamento das reações anódicas, catódicas ou ambas, leva a diminuição na taxa de corrosão. (RAMANATHAN citado por MAIA et al, 2013)

### **3.8.2 Modificações das propriedades dos metais**

De acordo com Gentil (2003), tal modificação se dá para que se obtenha uma melhor resistência à corrosão de um metal. Para isso são feitas as ligas metálicas, onde as quais aproveitam qualidades de vários metais ao mesmo tempo. Ex: Ferro em liga com aços inoxidáveis.

### **3.8.3 Emprego dos revestimentos protetores**

Os revestimentos anticorrosivos possuem ações protetoras, isso se dá devido à formação de películas de óxidos, hidróxidos dentre outros compostos através da reação de metais, tais como alumínio, cromo, níquel e zinco com os seus oxidantes do meio corrosivo. Tais metais podem ser usados como revestimentos e sendo os mais adequados, apresentam valores elevados de sobrevoltagem, sendo assim mais resistentes ao ataque dos ácidos em meios não aerados. (GENTIL, 2007).

De acordo com Ramanathan, (1988), esses revestimentos podem ser metálicos ou não metálicos.

#### **3.8.4 Revestimentos metálicos**

Os revestimentos metálicos podem ser realizados através de imersão aquecida ou galvanização, metalização, eletrodeposição, difusão e redução química. (GENTIL, 2007).

Os revestimentos metálicos se constituem em uma excelente alternativa, entre eles destacam-se os depósitos de Ni e suas ligas (ZnNi, ZnNiP, NiP, NiFe, NiCo) que são amplamente utilizados por apresentarem excelentes propriedades anticorrosivas. Tais depósitos são geralmente empregados sobre aço, latão, entre outros, a fim de melhorar as propriedades apresentadas por estes substratos. (FOLQUENIN, 2010)

Nos revestimentos metálicos faz-se necessário a retirada das impurezas da superfície, na qual se utiliza solventes ou desengraxante alcalino onde será aplicado o revestimento.

#### **3.8.5 Revestimentos não metálicos**

De acordo com Ramanathan (1988) podem ser produtos da reação de metais (óxidos formado anodicamente, cromato, fosfato), revestimentos orgânicos (borracha, plásticos, tintas e protetores temporários).

### **3.8.6 Proteção Cátodica:**

Nesta proteção há a neutralização da corrosão através do deslocamento do potencial de corrosão para valores negativos, aumentando assim o pH do meio e diminuindo a solubilidade do íon ferroso. Suas principais aplicações são para estruturas enterradas ou submersas e em estruturas metálicas completamente nuas. Apesar de a mesma ser eficaz para estruturas nuas, sua aplicação torna-se mais econômica e mais simples quando as superfícies são previamente revestidas. Nesses casos, tem como finalidade complementar a ação protetora dos revestimentos que geralmente contêm poros, falhas e se tornam deficientes com o passar do tempo. (MAIA e KUZMA 2013).

Para que se obtenha a proteção catódica, são utilizados dois métodos, ambos baseados nos mesmos princípios de funcionamento, que é o de injeção de corrente elétrica na sua estrutura através do eletrólito, que são as proteções galvânicas, e a proteção catódica por corrente impressa. (GENTIL, 2007).

### **3.8.7 Proteção anódica**

Segundo Santos (2007), essa proteção baseia-se na formação de uma película protetora, nos materiais metálicos, através de aplicação de corrente anódica externa. Essa corrente ocasiona polarização anódica, que possibilita a passivação do material metálico.

Quando se aplica a proteção anódica não há a dissolução do filme, quando ocorre alguma falha no filme, automaticamente esse é reparado pela formação de um novo filme. Para uma boa proteção é necessário que haja um

controle do potencial, pois se o mesmo for reativamente alto, acarreta na dissolução do metal. (GENTIL, 2007).

### **3.8 FINALIDADES DE ALGUNS REVESTIMENTOS**

Os revestimentos metálicos são usados com diferentes finalidades:

- Decorativo – ouro, prata, níquel, cromo, etc;
- Resistência ao atrito – índio, etc;
- Resistência a oxidação em contatos elétricos – estanho, prata, ouro, etc;
- Endurecimento superficial – cromo;
- Resistência à corrosão – cromo, níquel, alumínio, zinco, cádmio, etc.

### **3.9 EFICIÊNCIA DE CORRENTE**

Em um processo de eletrodeposição, o esperado é que toda a corrente aplicada seja utilizada no material de interesse, sendo que a fração que for utilizada por algum outro processo (em paralelo) é considerada desperdiçada, contudo de uma maneira geral isto ocorre. Temos na eletrodeposição do níquel, certa quantidade de hidrogênio é reduzida juntamente com o níquel, no cobre acontece o mesmo, dentre outros metais.(PONTE, 2003).

A partir de tais observações, definiu-se a eficiência de corrente na eletrodeposição, ou eficiência catódica (ECC), como sendo a porcentagem da corrente total que é utilizada na eletrodeposição catódica do metal, ou medindo a carga envolvida no processo.

Para isso fazemos uso da Lei de Faraday para calcular tais corrente de eficiência do material eletrodepositado, como visto na Equação 1:

---

$$\frac{w}{t} = \frac{\sum A E_w c_i n_i}{M_i F} \quad \text{Equação 1}$$

Onde  $w$  é a massa medida do revestimento(g),  $t$  é o tempo de deposição (s),  $A$  é a densidade de corrente em  $A/cm^2$ ,  $E_w$  é o peso equivalente do revestimento,  $c_i$  é a fração em peso do elemento depositado,  $n_i$  é o número de átomos transitado de cada metal,  $M_i$  é a massa atômica (g/mol) e  $F$  é a constante de Faraday. (OLIVEIRA,et.al.,2014)

### 3.10 PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS METAIS

As propriedades mecânicas dos metais refletem a relação entre dureza do material e a força aplicada. A resistência e a dureza dos materiais dependem diretamente das possibilidades de movimentos de discordâncias internas dos metais sob tensão. (FEISTE et al, 2002).

Portanto, é de fundamental importância entender as propriedades mecânicas para a caracterização de um material, pois através das análises quantitativas é possível descrever o comportamento qualitativo. Pois através da interpretação das curvas de tensão deformação torna possível conhecer as características do metal, sendo assim o emprego da mesma será mais bem direcionada. (SOUZA, 2012).

Para que sejam determinadas as propriedades mecânica de um material faz se necessário ensaios mecânicos, esse ensaios são realizados a partir de corpos de prova (CP), com dimensões e formas especificadas em normas técnicas. Tais ensaios simulam esforços que os materiais iriam sofrer em condições reais.

Temos alguns ensaios como: resistência à tração, inflexão, dureza, fluência, fadiga, tenacidade, dentre outras. Sendo que no presente trabalho destacaremos a inflexão.

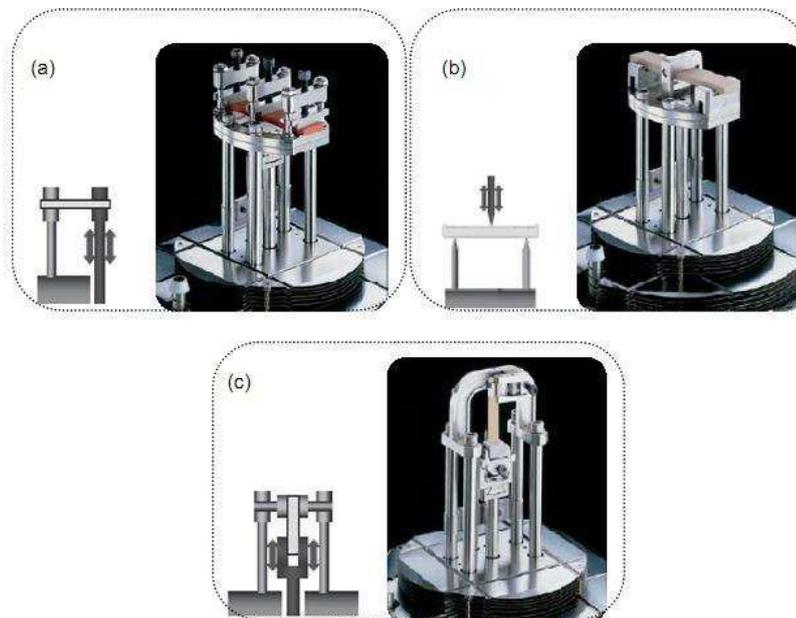
### **3.10.1 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)**

A análise dinâmico-mecânica (Dynamical Mechanical Analysis - DMA) consiste em aplicar um carregamento mecânico oscilatório em uma amostra e o estudo da resposta do material a essa carga aplicada. Para se conhecer as propriedades termo-dinâmica de uma amostra, faz-se a varredura em determinada faixa de temperatura, na qual são determinados pontos máximos e mínimos de cada uma das temperaturas, como também da força de deslocamento da amostra. (SILVA, 2009).

Na realização de análises com DMA, alguns dos parâmetros devem ser levados em consideração, tais como temperatura, frequência e amplitude máxima de deformação. Dois desses parâmetros geralmente são mantidos fixos, enquanto que o terceiro pode ser variado em uma determinada faixa, à medida do interesse do estudo. (TABOADA, et., al., 2008).

No caso particular de amostras do tipo lâminas, os modos de solitação mais utilizados em DMA são flexão em modo de viga engastada (cantilever), flexão três pontos e tração uniaxial, conforme indica a sequência da Figura 1.

**Figura 1:**Tipos de solicitações mais usuais em lâminas. (a) Cantilever, (b) Flexão em três pontos e (c) Tração uniaxial.



### 3.10.2 Princípio de operação

O teste mais comum é o teste dinâmico oscilatório, em que uma tensão(ou deformação) senoidal é aplicada ao material e uma deformação (ou tensão) senoidal resultante é medida. Também é medida a diferença de fase,  $\delta$ , entre as duas senóides. A fase retardará zero grau ( $0^\circ$ ) para materiais puramente elásticos e  $90^\circ$  para materiais puramente viscosos, materiais viscoelásticos apresentarão uma diferença de fase intermediária. (SILVA 2009).

## 4. METODOLOGIA

### 4.1 Procedimentos experimentais

#### 4.1.1 Preparo dos eletrólitos

Todas as preparações dos materiais trabalhados foram realizadas com o auxílio do Laboratório de Eletroquímica e Corrosão (LEC) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG) CES – Cuité PB, como também parte das análises, outra parte foi realizado no Laboratório Multidisciplinar de Materiais e Estruturas Ativas (LAMMEA) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG) em Campina grande – PB.

Para o preparo das soluções de NiFe que foram utilizadas na eletrodeposição, teve como base a dissolução dos sais listados na Tabela 1 em água. A composição da mesma foi baseada na composição já citada na literatura Mafaliti, (2000). Na Tabela 2 mostra a composição da solução com substituição de 30% do Ni por Fe.

**Tabela 1:** Composição do banho de Watts

<b>Substância</b>	<b>Fórmula Química</b>	<b>Concentração (g/L)</b>	<b>Massa molar</b>	<b>Molaridade</b>	<b>Função</b>
<b>Sulfato de Níquel</b>	NiSO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O	284	262,85	1,080	Fonte de Níquel
<b>Cloreto de Níquel</b>	NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	50	237,70	0,210	Fonte de Níquel
<b>Ácido Bórico</b>	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	40	61,83	0,647	Tamponante

Fonte: Mafaliti, (2000)

**Tabela 2:** Composição da solução com substituição de 30% do Ni por Fe

Substância	Fórmula Química	Concentração (g/L)	M.M.	Molaridade	Função
<b>Sulfato de Níquel</b>	NiSO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O	199	262,85	0,757	Fonte de Níquel
<b>Cloreto de Níquel</b>	NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	50	237,70	0,210	Fonte de Níquel
<b>Sulfato Ferro</b>	FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	85	278,02	0,306	Fonte de Ferro
<b>Ácido Bórico</b>	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	40	61,83	0,647	Tamponante

Fonte: Mafalitti, (2000)

Para que fosse avaliado o efeito do pH na eletrodeposição foram obtidos revestimentos a partir de eletrólitos com diferentes valores de pH ( 3,0; 4,0 e 5,0). Para o ajuste de pH foi utilizado uma solução de NaOH.

#### 4.1.2 Parâmetros operacionais

Os parâmetros adotados foram mantidos durante todo o processo de deposição. Foram ajustados da seguinte forma: a temperatura trabalhada foi de 50C° para todas as soluções, estando dentro da faixa sugerida por CECCONELLO 2007, que seria de 50C°, para o controle desta temperatura foi utilizado um termostato de modelo Minipa MDM – 80. A densidade de corrente utilizada para deposição da solução com pH 3 e 4 foi de 0,225mA/cm<sup>2</sup>, e para o depósito de pH 5 foi aplicada uma densidade de corrente de 0,137 mA/cm<sup>2</sup>, para o controle da densidade utilizou-se uma fonte de corrente Minipa MPL – 1303M. Foi utilizado um eletrodo rotativo EG&G PARC 616, que manteve o eletrólito sob agitação constante com 30 RPM durante todo o processo. O pH das soluções foram ajustados mediante a adição de hidróxido de sódio

(NaOH), foram medidos sempre antes de cada depósito com o peagametro Metrohm 744.

## **4.2 PREPARAÇÕES DO SUBSTRATO (ELETRODO DE TRABALHO)**

### **4.2.1 Tratamento mecânico para o substrato de cobre**

Foi utilizando um substrato de cobre (eletrodo de trabalho) medindo 1,5 cm x 1,5 cm, sendo que a área total desse substrato é de 4,5 cm<sup>2</sup>, com uma haste superior (Figura1). No preparo do substrato para eletrodeposição, foram realizados tratamentos mecânicos e químicos. No primeiro tratamento constituiu-se no preparo das placas (substratos) a partir de folhas de cobre, onde foram cortadas algumas placas de 1,5 cm x 1,5 cm de área de trabalho, contendo um cabo em sua extremidade superior. Em seguida realizou o tratamento da superfície de depósito dos metais, para isso foi feito o polimento simples com lixas em granulação crescente de 400, 600 e 1200 mesh.

### **4.2.2 Tratamento químico para o substrato de cobre**

O tratamento químico empregado foi constituído de uma imersão do substrato em uma solução de NaOH 10% m/v (desengordurante) seguido de uma imersão em uma solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1% v/v, (neutralizador e ativador da superfície) esse tratamento tem como objetivos eliminar contaminantes na superfície do substrato, minimizando assim interferências no produto da eletrodeposição. A Figura 1 mostra a estrutura do eletrodo de trabalho utilizado para todos os depósitos.

**Figura 2:** Eletrodo de trabalho (substrato de cobre)



Fonte: Arquivo pessoal

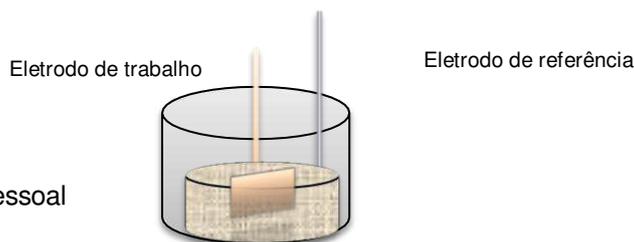
### 4.3 SISTEMA DE ELETRODEPOSIÇÃO

Os revestimentos foram obtidos usando a metodologia experimental já estabelecida na literatura, com fundamentos de Mafaliti (2010), Dahms e Croll (1965), fazendo uma adaptação do banho de watts, substituindo parte da fonte de Ni por Fe no banho. No preparo das soluções foram utilizados reagentes com elevados grau de pureza, as soluções foram preparadas utilizando-se água destilada.

O processo de eletrodeposição ocorreu sob controle de um galvanostático, com eletrodo rotatório (cátodo), em um béquer de capacidade 50 mL. Foi utilizado como eletrodo auxiliar (ânodo) uma malha de platina de forma cilíndrica de forma a possibilitar a rotação do substrato no seu interior, como pode ser visto na Figura 3.

Para o processo de eletrodeposição foi utilizado uma célula eletroquímica com dois eletrodos, estabelecendo uma placa de cobre como cátodo, onde será depositado o revestimento e um eletrodo de platina para o transporte de carga durante o processo.

**Figura 3:** Eletrodos de trabalho e contra eletrodo (eletrodo de platina).



Fonte: Arquivo pessoal

#### 4.4 ESTUDO DE CORROSÃO

Para o estudo de resistência corrosão foram feitas curvas de Polarização Linear (PPL) e por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). Utilizou-se postentioestado/galvanostato AUTOLAB PG STATE 30®. As curvas de PPL 1 mV.s<sup>-1</sup>, uma faixa de varredura de  $\pm 500$ mV, assim foram obtidos valores de potencial de corrosão e de resistência de polarização respectivamente mediante a essas curvas. A coleta de dados e tratamento de resultados foram obtidos utilizando um computador com os softwares GPES para a medida de PPL e FRA para a medida de EIE. Os ensaios foram realizados em meio de cloreto de sódio (NaCl 3,0 M), para isso utilizou-se uma célula convencional a qual é composta por três eletrodos, calomelano (Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) como eletrodo de referência, contra eletrodo de platina (Pt) e o de cobre revestido previamente com a liga NiFe, como eletrodo de trabalho. A Figura 3 mostra o sistema experimental utilizado.

**Figura 4:** Sistema experimental utilizado para coleta de dados PPI e EIE.



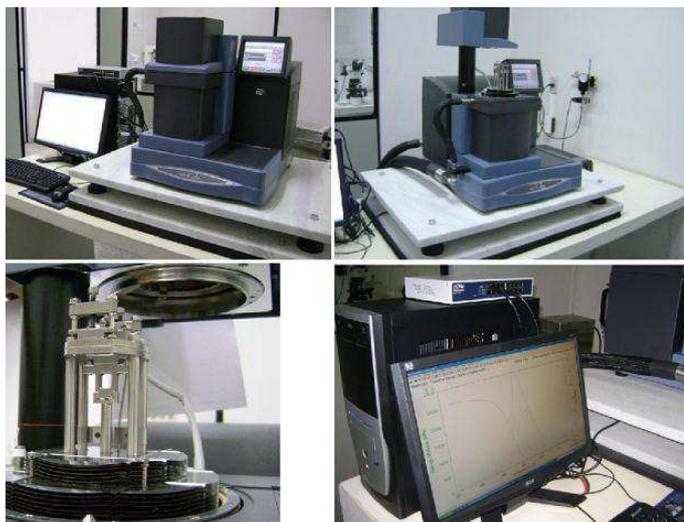
Fonte: Arquivo pessoal

#### 4.5 DETERMINAÇÃO DA PROPRIEDADE MECÂNICA

#### 4.5.1 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

Foi realizada uma análise por DMA para estudar o comportamento mecânico do substrato de metal, Cu, eletrodeposito NiFe depositado por 7 minutos e 24 segundos e uma outra amostra de NiFe depositado por 14 minutos e 48 segundos, todas com pH 3. A coleta de dados foram obtidos utilizando o equipamento de análise dinâmica Q 800 (Figura 5).

**Figura 5:** Analisador Dinâmico-Mecânico Q 800



Fonte: Silva,(2009)

### 4.6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 4.6.1 Morfologias dos revestimentos NiFe digitalizada.

A liga NiFe foi obtida nas condições definidas na metodologia citada. As primeiras amostras eletrodepositadas podem ser vista na Figura 6, onde apresentaram aspecto brilhante e visualmente uniforme a partir da solução preparada que resultou em pH 3. Foram preparadas novas amostra em triplicata nos pH 4 e 5, limite este de acordo com Santana et. al., (2012). Para que resultasse em eletrodepósitos com aspectos brilhantes e uniformes, foi necessária a alteração da densidade e corrente. Para o eletrodepósito pH 3 e 4 a  $j = 50 \text{ mA/cm}^2$ , e pH 5,  $j = 30 \text{ mA/cm}^2$  com agitação em forma de rotação

constante em 30 RPM. Acima deste valor de pH foram realizadas tentativas de eletrodeposição, o qual não obteve êxito, pois não formava camadas aderentes que ficavam largando da superfície do substrato. Na Tabela 3 se observa as condições de preparo dos banhos eletrolíticos segundo Mafaliti (2000). A partir do banho de níquel ou banho de Watts, foram obtidos banhos para ligas desejadas. Para a formação da liga de NiFe foi substituído 30% m/m do sal de níquel ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) pelo sal ferroso ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) para se obter uma liga com substituição de 30% do Ni por Fe.

**Tabela 3:** Condições de preparo dos banhos eletrolíticos

Eletrodeposito	pH	$i(\text{mA}/\text{cm}^2)$	Tempo (m)	Carga (C)	Massa do depósito(g)
Eletrodeposito1	3	50	7,24	97,74	0,0182
Eletrodeposito2	4	50	7,24	97,74	0,0267
Eletrodeposito3	5	25	12,34	83,30	0,021

Fonte: Mafaliti (2000)

**Figura 6:** Imagens superficiais do substrato antes e depois do depósito



Fonte: Arquivo Pessoal

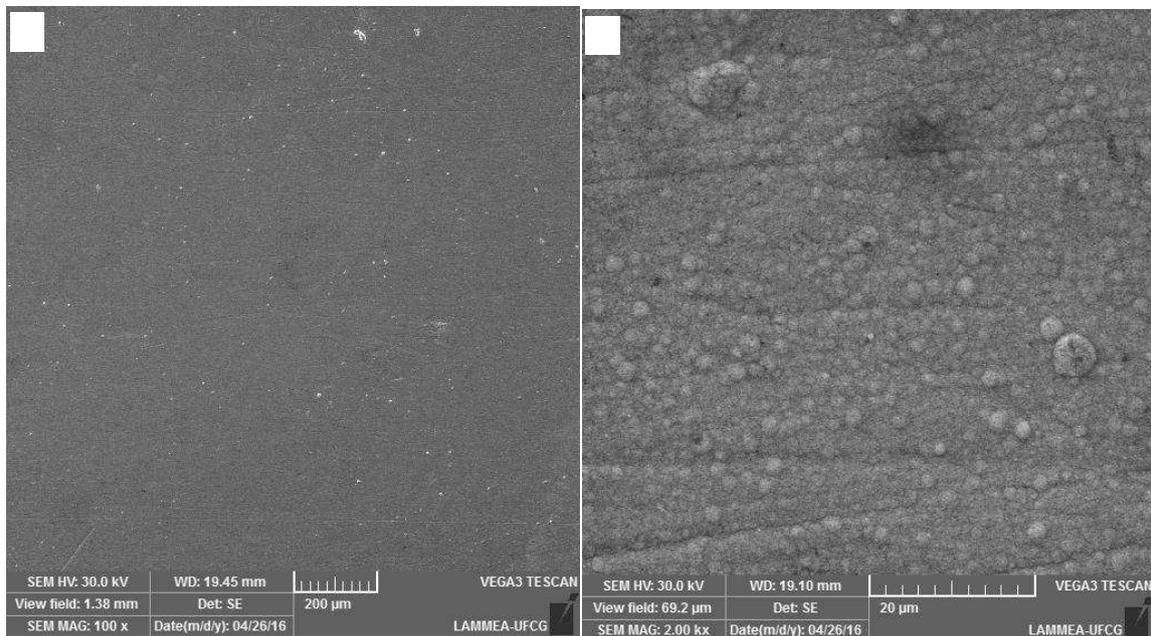
#### 4.6.2 Morfologia do revestimento NiFe por MEV

As morfologias superficiais das amostras eletrodepositadas com pH 3, 4 e 5 foram feitas por MEV e as correspondentes imagens são mostradas nas Figuras 7 a 9. Os eletrodepósitos obtidos tem uma morfologia granular com tamanhos de grão diferentes. Para pH 3 apresentam grãos entre  $2\mu\text{m}$  a  $3\mu\text{m}$  de diâmetro (Figura 5), para pH 4 apresentam grãos entre  $1\mu\text{m}$  a  $2\mu\text{m}$  (Figura 6). Nos eletrodepósitos obtidos com pH=5 apresentam-se bastante trincados, como mostram a Figura 8. Segundo Souza (2007), a presença de tais trincas pode ser associada ao surgimento de tensões internas durante o processo de eletrodeposição.

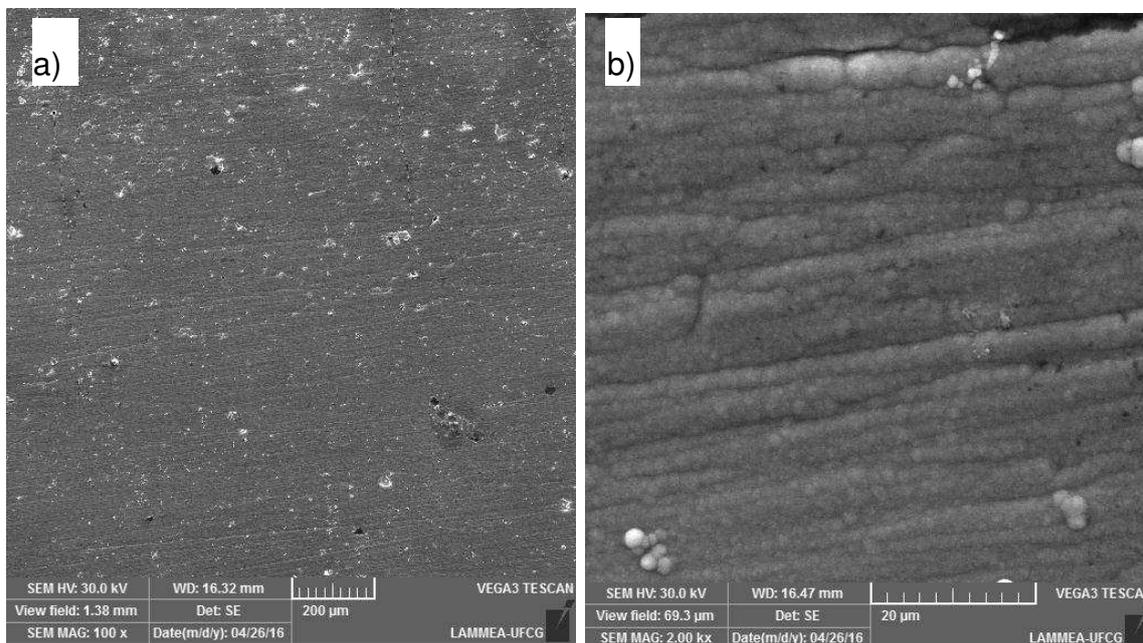
O pH e a densidade influênciam fortemente no tamanho de grãos nos eletrodepósitos como é mostrada nas Figuras 6, 7 e 8, com o aumento do pH e a densidade de corrente constante em  $50\text{ mA/cm}^2$ , observa-se que a morfologia granular se diferencia, ou seja, os grãos são de tamanhos e formatos diferentes, o de pH 3 apresenta grãos pequenos comparados com o de pH 4, que são relativamente grandes. Quando é feita a comparação em uma ampliação de

100x e 2000x do eletrodepósitos em pH 3 com relação ao pH 4 tais condições é constatada. Quando se aumenta o pH e a corrente é alterada para 30 mA/cm<sup>2</sup> se observa uma diminuição de grãos, como é visto na Figura 8 com ampliação de 5000 vezes, como também revela as trincas ,formando blocos com aproximadamente de 50 μm e grãos na faixa de 0,5μm, cerca de 100x menor em relação aos grãos mostrados em pH 3.

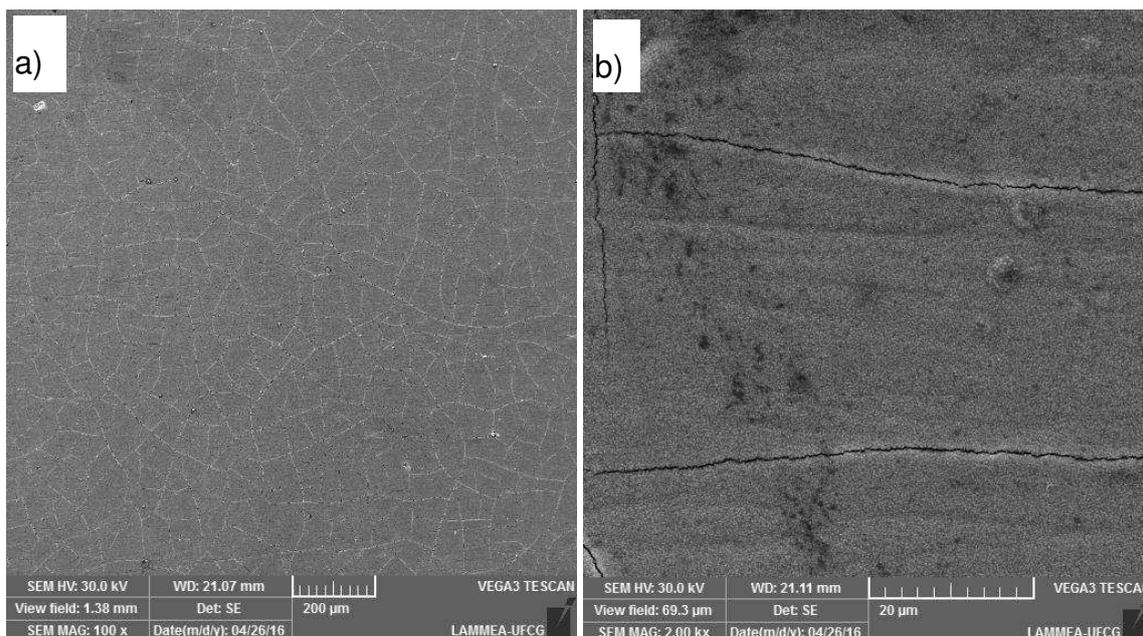
**Figura7:** Morfologia obtida por MEVda liga NiFe- a) 100x e b) 2000x em pH=3

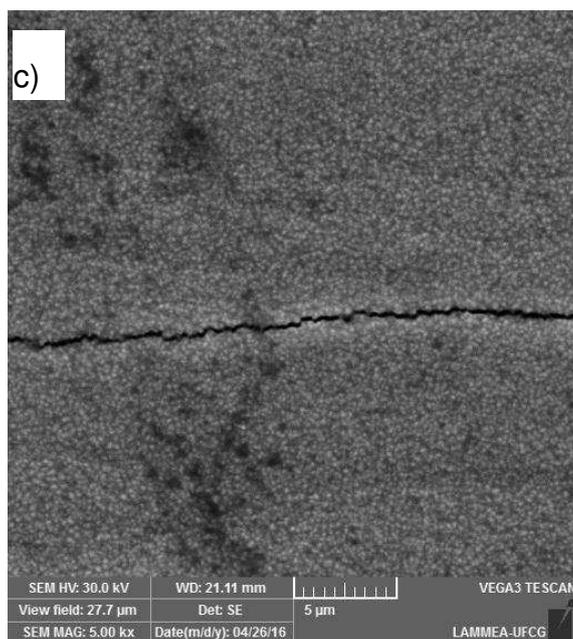


**Figura 8:** Morfologia obtida por MEV da liga NiFe - a) 100x e b) 2000x em pH=4

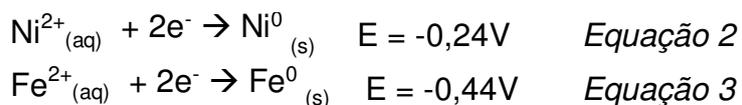


**Figura 9:** Morfologia obtida por MEV da liga NiFe - a) 100x, b) 2000x e c) 5000x em pH=5





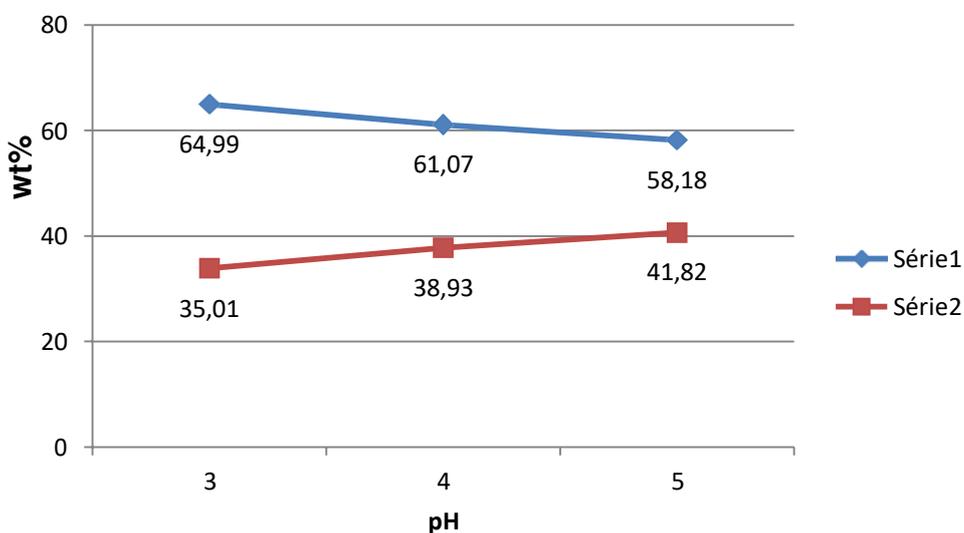
As equações 2 e 3 mostram o potencial de redução dos metais em estudo, diante de tais equações pode-se esperar uma maior deposição do níquel, já que possui um potencial de redução maior, porém de acordo com a Tabela 4, observa-se uma maior deposição do ferro, constatando assim que nestas condições experimentais a eletrodeposição da liga NiFe é anômala, ou seja, o metal menos nobre é depositado preferencialmente (SANTANA, 2010).



Na Tabela 4 são distribuídos valores do eletrodeposito NiFe, onde é analisado a composição em massa (wt%) e a composição atômica (at%). Nesta tabela se observa que a partir do aumento de pH, aumenta o percentual de Ni e consequentemente diminui o percentual de Fe. Na Figura 9 o aumento do percentual de Ni e redução do Fe pode ser melhor observado, ressaltando que a partir de pH 5, os depósitos formados são não aderentes, e em pH superiores a 7 não há formação de eletrodepósito devido à precipitação dos

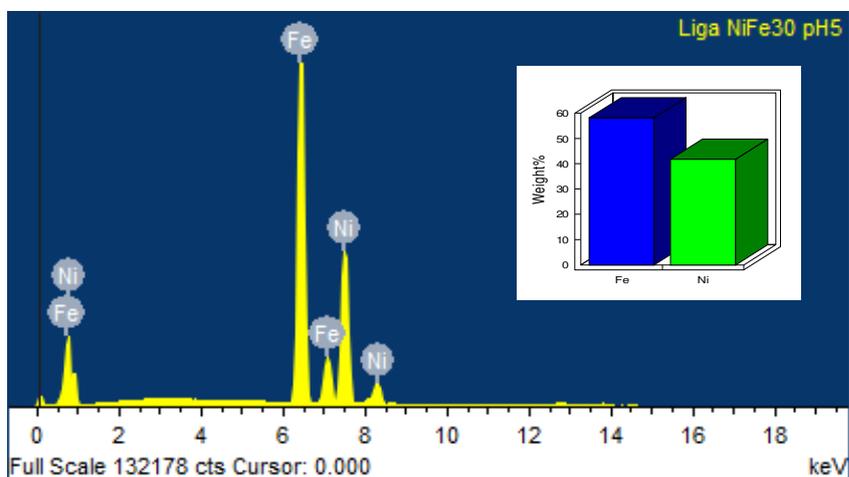
íons metálicos como observado. Este comportamento está de acordo com o com Santana et. al., (2012).

**Figura 10:** Composição percentual da liga NiFe

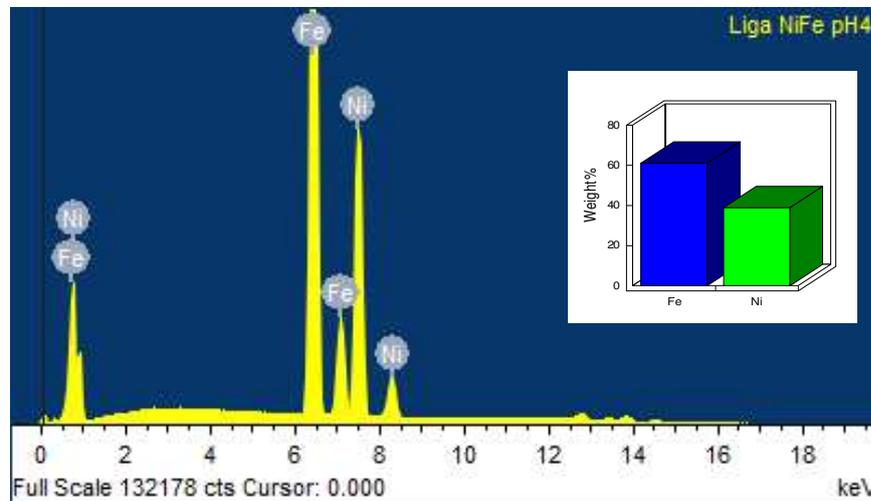


Nas figuras 11, 12 e 13 mostram os gráficos de EDS/EDX, obtidos Espectrômetro OXFORD X-act. Mostrando ocorrência dos átomos nos eletrodepósitos. Nestes gráficos pode ser observado picos somente dos metais Ni e Fe presentes no eletrodepósito que forma a liga NiFe.

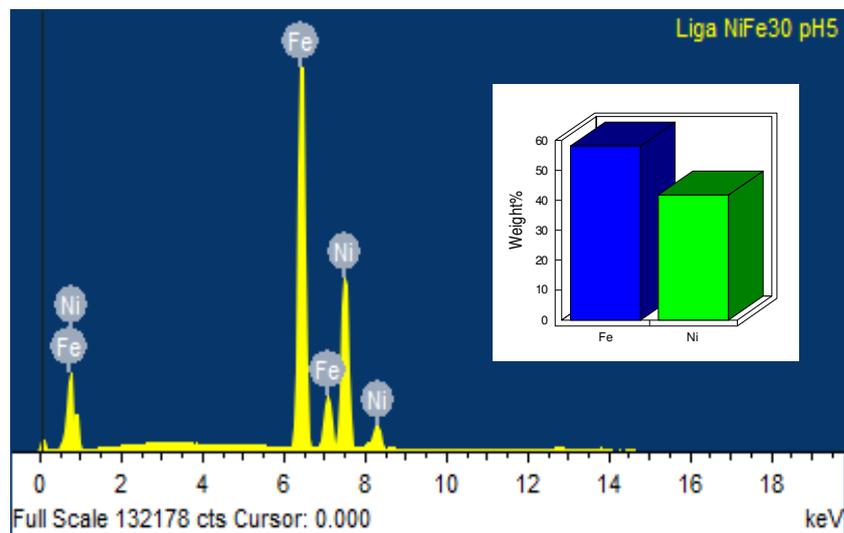
**Figura11:** Gráfico de EDS/EDX do eletrodepósitos NiFe pH=3



**Figura12:**Gráfico de EDS/EDX do eletrodepósitos NiFe pH=4



**Figura13:** Gráfico de EDS/EDX do eletrodepósitos NiFe pH=5

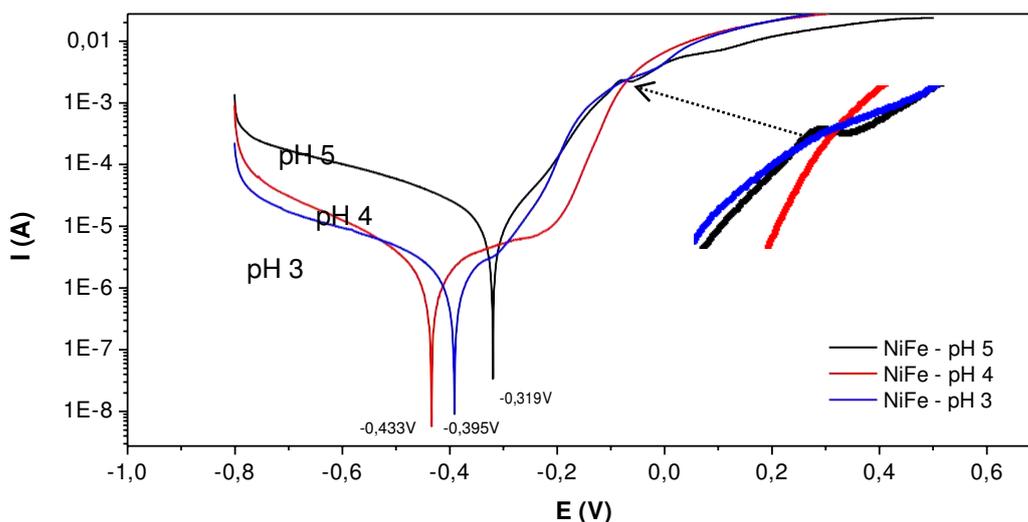


## 4.7 ESTUDO DE CORROSÃO NO REVESTIMENTO

### 4.7.1 Polarização Potenciodinâmica Linear (PPL)

As curvas de polarização para os eletrodépósitos de NiFe obtidos em diferentes pH são mostradas na Figura 14, onde podemos observar que em pH 5, este apresentou maior potencial de corrosão com -0,319V que é a amostra que apresenta o maior percentual de Ni. Neste pH o eletrodépósito com 41,61% de Ni, apresenta comportamento idêntico às curvas de PPL de eletrodépósitos de Ni puro que apresenta um “pico” em potencial próximo de 0,00V. Na Figura 13 também pode ser observado que o eletrodépósito de pH 4 apresentou o potencial mais positivo, ou seja maior resistência a corrosão.

**Figura14:** Curvas de PPL do eletrodépósito NiFe obtidos em diferentes pH.

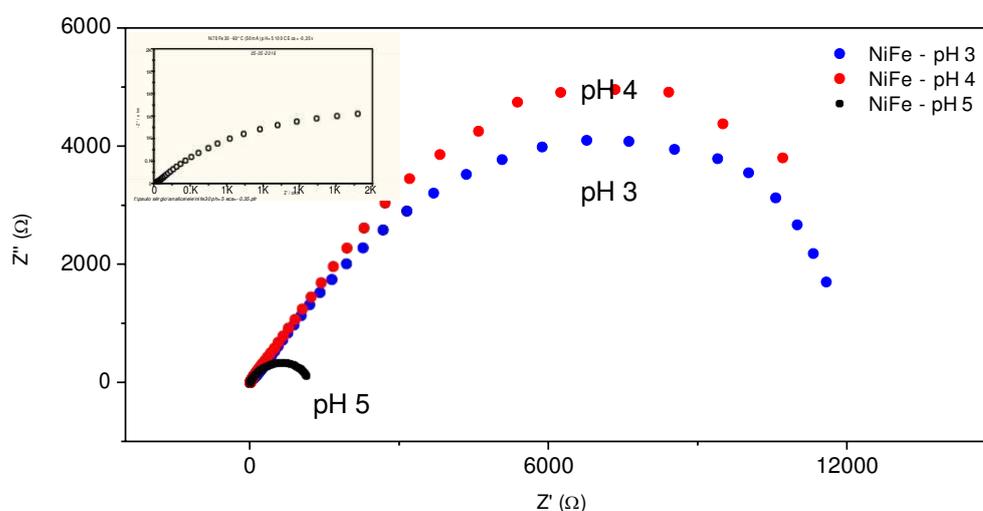


#### 4.7.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Os valores que foram obtidos por (EIE) são mostrados na Figura 14. A partir desta figura se pode observar que o arco da impedância formado pelo eletrodépósito com pH 5 apresentou valores menores de resistência de polarização, onde tem uma resistência de polarização ( $R_p$ ) à corrosão de  $2,7 \cdot 10^3 \Omega$ , o que está em concordância com a PPL, na qual a resistência a polarização também são menores que as dos outros pH. Tal ocorrência pode

ser associado ao fato de que em pH 5 a morfologia do eletrodepósito apresenta rachaduras com distribuição ao longo de toda a superfície do eletrodepósito como se observou na Figura 15, mesmo tendo o maior percentual de Ni (40,61%) como mostrado na Tabela 4, o que lhe conferiu um maior potencial de corrosão ( $E_{cor} = -0,319V$ ) visto na Figura 14.

**Figura14:** Espectro de Impedância Eletroquímica



Fonte: Arquivo Pessoal

## 4.8 EFICIÊNCIA DE CORRENTE

### 4.8.1 Lei de Faraday

Para estimar a eficiência das amostras utilizamos a Equação (1), mostrada no referencial desta monografia (Oliveira et. al. 2014). A Tabela 5 apresenta os valores de eficiência de corrente calculadas para cada uma das amostras produzidas, especificando o valor da eficiência das camadas da liga NiFe eletrodepositada no substrato de cobre.

**Tabela 4:** Eficiência das amostras determinadas através da lei de Faraday

Experimento	Fe(wt%)	Ni(wt%)	ECC(%)
pH 3	<b>0,65</b>	<b>0,35</b>	<b>63,2557</b>
pH 4	<b>0,61</b>	<b>0,39</b>	<b>72,1494</b>
pH 5	<b>0,58</b>	<b>0,42</b>	<b>70,0814</b>

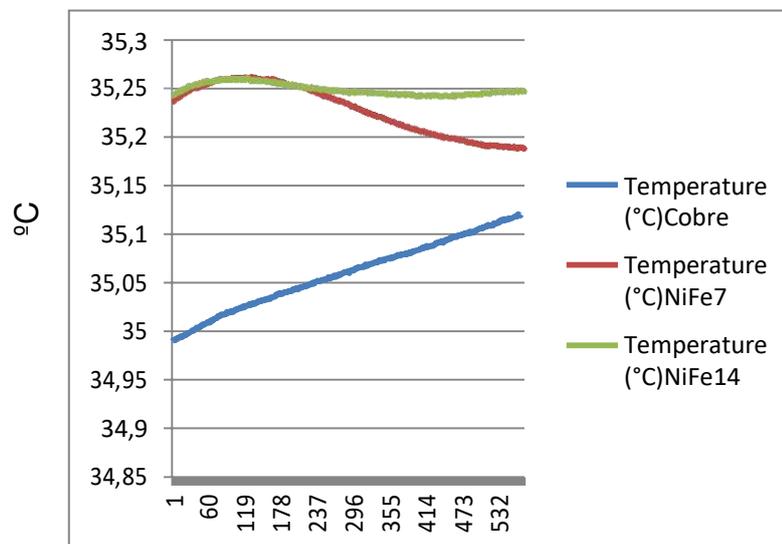
Fonte: Arquivo Pessoal

Como pode ser observado nos valores acima citados, o eletrodepósito que teve maior eficiência de corrente foi o de pH 4, ou seja, o índice de carga desperdiçada no decorrer na eletrodeposição foi pequeno, em comparação aos outros pH. Tal comportamento é mostrado por Júnior (2016). Na eletrodeposição de alguns metais estas perdas acontecem de maneira menos intensa como é o caso do níquel, onde uma parte relativamente pequena da corrente elétrica é utilizada na redução do hidrogênio, enquanto a maior parte da corrente é utilizada na deposição destes metais.

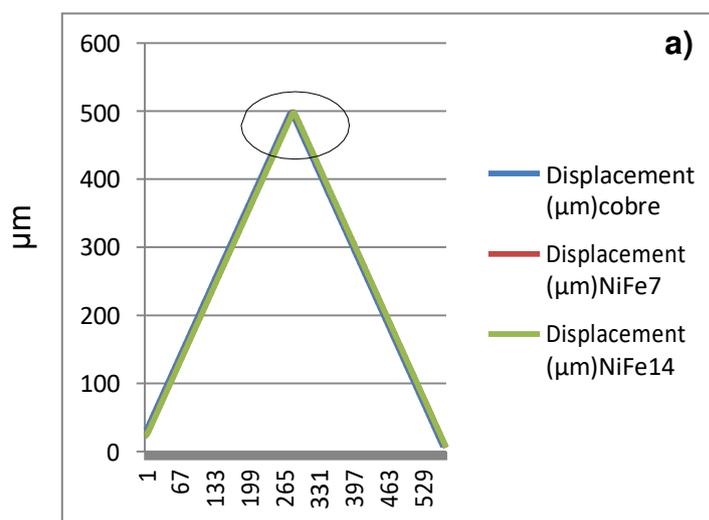
#### 4.9 ANALISE DINÂMICO-MECÂNICA (DMA)

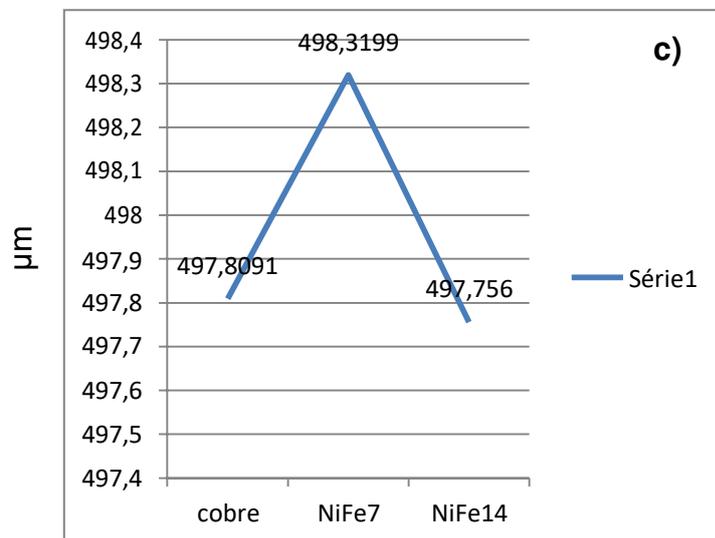
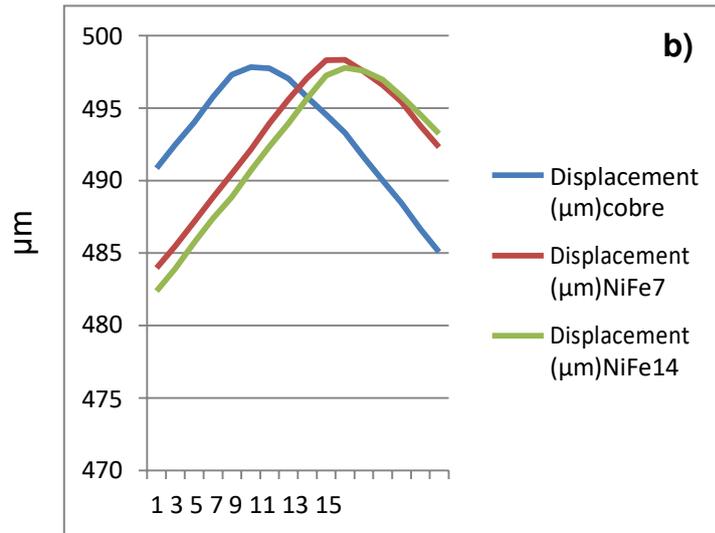
Nas Figuras de 16 a 18 são mostrados os respectivos picos de inflexão do cobre e dos eletrodepósitos de NiFe com uma carga de 100C (7 minutos) e 200C (14 minutos) com pH 3, pode ser observado na Figura 16, que o eletrodepósito de NiFe em 14 minutos e com temperatura em média de 35,26°C apresenta um maior ponto de inflexão. A Figura 17 mostra que o eletrodepósito NiFe 100 C apresenta um pico de aproximadamente 498,3199  $\mu\text{m}$ , ou seja é o mais resistente a força de deslocamento. Na Figura 18 a) e b), apresenta o eletrodepósito NiFe 200C como sendo o de maior resistência a força de stress tendo em média 0,5529  $\mu\text{m}$ . Para uma melhor análise dos valores de temperatura, força de deslocamento e força de stress, estão distribuídos na Tabela 5

**Figura16:** Gráfico de temperatura por DMA das ligas NiFe e do substrato

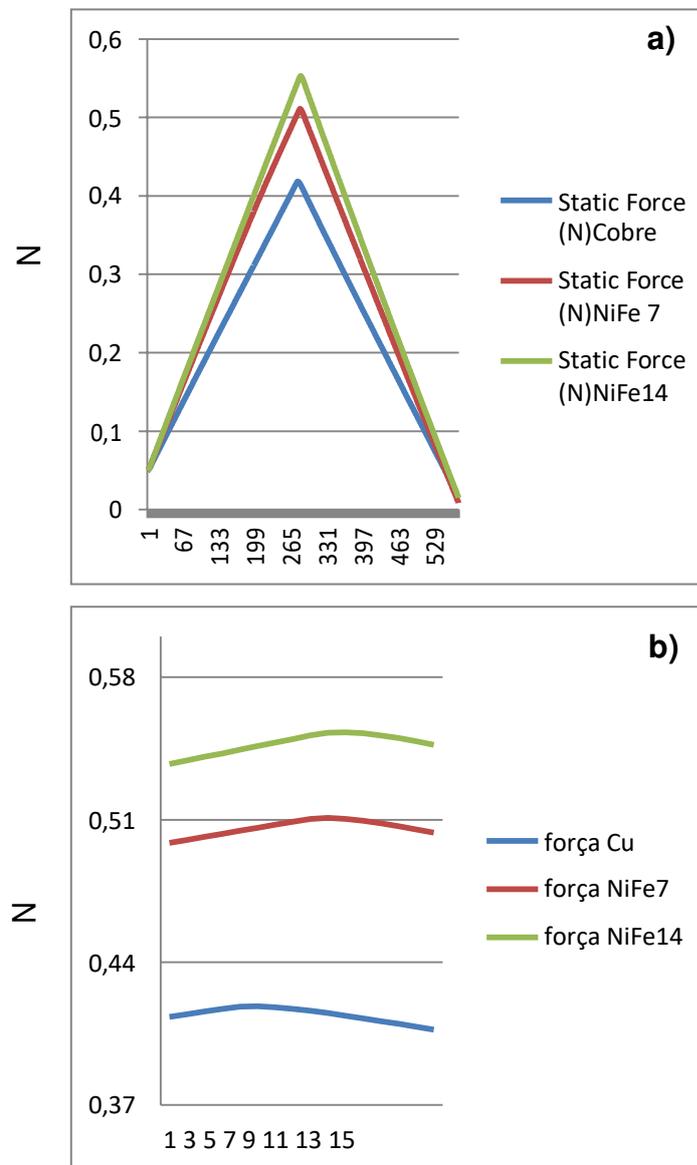


**Figura17:** Gráficos de força de deslocamento por DMA das ligas NiFe e do substrato de cobre a) , b), e c)





**Figura 18:** Gráficos de força de stress por DMA das ligas NiFe e do substrato de cobre. a) e b)



**Tabela 5:** Valores de temperatura, força de deslocamento e força de inflexão.

Experimento	Temperatura (°C)	Força de Deslocamento( $\mu\text{m}$ )	Força de Inflexão (N)
Cobre	<b>35,05972</b>	<b>497,8091</b>	<b>0,4183318</b>
NiFe 7 minutos	<b>35,23522</b>	<b>498,3199</b>	<b>0,5104187</b>
NiFe 14 minutos	<b>35,24594</b>	<b>497,756</b>	<b>0,5524151</b>

Fonte: Arquivo Pessoal

## 5. CONCLUSÃO

Neste trabalho foram utilizadas metodologias já estabelecida na literatura para a eletrodeposição de ligas metálicas, em diferentes parâmetros, contudo foram modificados alguns parâmetros de execução.

A técnica de eletrodeposição foi adequada para se obter camadas em forma de filmes finos de NiFe sobre o substrato de cobre.

Há um aumento do teor de Ni no eletrodeposito com o aumento do pH no banho.

A morfologia dos eletrodepósitos obtidos em diferentes pH e diferentes densidades de correntes apresentam uma morfologia granular e sem trincas, evoluindo pra morfologia com trincas e grão menores quando há um aumento do pH. O eletrodeposito de NiFe que é mais rico em Ni, por apresentar trincas superficiais atribuídas a possíveis tensões internas, exibiu menor resistência a corrosão.

O eletrodeposito de NiFe 200 C (14 minutos) que foi submetido a Análise Dinâmico-Mecânica (DMA), apresentou maior pico de inflexão com relação aos demais.

Contudo, após a realização desses experimentos indicam que o eletrodeposito NiFe em pH 4 é uma potencial alternativa para a aplicação como revestimento contra o processo de corrosão, nas condições avaliadas.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBUQUERQUE, M., A., OLIVEIRA, M., C., C., ECHEVARRIA, A.; FRAUCHES-SANTOS, C., **A Corrosão e os Agentes Anticorrosivos**. Rev. **Virtual Quim.**, 2014.

ARAÚJO JÚNIOR, J. N. **Obtenção e caracterização de filmes de Ni e tricamadas de Ni/Cu/Ni produzidos por eletrodeposição**.2015. 85 f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife , 2015.

CAPELA, J. M. V., CAPELA, M. V., MAGNANI, R., **Eclética Química**, vol. 28, p. 63-67, 2003.

CASCIANO, P. N. S. **Eletrodeposição e caracterização de Co-Mo e Avaliação Frente à Corrosão e à Reação de Desprendimento de Hidrogênio**. 2009. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2009.

CECCONELLO, E. L. S., **Morfologia e Porosidade de Níquel Eletrodepositado em Cobre**. 2006.113 f. Dissertação (Mestrado em Concentração de Engenharia Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte,2006.

FEISTE, K., L.; REIMCHE, W.; BACH,FR.-W; MARQUES,P.,F.; REBELLO,J.,M.,A. **Caracterização das propriedades mecânicas de ferro fundido nodular por análise harmônica dos sinais das correntes parasitas**. 2002.6ª Conferência Sobre Tecnologia de Equipamentos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2002.

FOLQUENIN, G., A. **Estudo da eletrodeposição de Ni e Ni+SiC para liga de Al AA 6061**.2010. 60 f.Dissertação (Mestrado em físico-química) - Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava, PR, 2010.

GENTIL, V.; **Corrosão**. 2003. Rio de Janeiro: LTC, 2003, p. 213-301.

GENTIL, V.; **Corrosão**. 2007. Rio de Janeiro: LTC, 2007, p. 213-301

HENRIQUES, I., P.,S., A.; CUNHA, R.,S.; SILVA,G.,P., **Resistência à Corrosão de Eletrodepósitos NiFe Obtidos A Partir de Eletrólitos de Watts Modificado**. 8 p. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Área temática: Engenharia de Materiais e Nanotecnologia - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis 2014.

LISBOA, A. BARIN, C. S.**Eletrodeposição de Ligas Metálicas Nobres para Fabricação de Jóias e Jóias Folheadas**.2009. Universidade Norte do Paraná, 2009.

MACEDO, M. **Comparação dos cálculos teóricos com os cálculos práticos e sistematização do processo galvânico de ouro 18K**. 2006. Universidade Metodista de Piracicaba, Santa Bárbara do Oeste 2006.

MAIA, I., KUZMA, R., **Curso de Arquitetura e Urbanismo - Disciplina de Materiais de Construção**, Pará ,2013, 1p.

MELO, R., L., **Eletrodeposição, Caracterização e Estudos de Corrosão de Camadas de Ni-Mo-P**.2009. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Ceará, FORTALEZA 2009.

OLIVEIRA, A., L., M.; COSTA, J., D.; SOUSA, M., B.; . ALVES J., J., N. CAMPOS, A., R., N., SANTANA, R., A., C.; PRASAD, S. **Studies on electrodeposition and characterization of the Ni-W-Fe alloys Coatings**. 2014. **Journal of alloys and compounds**, p. 697-703, 2014.

PARUCKER, M.,L., **Desenvolvimento de ligas sinterizadas de níquel para aplicações como matriz de materiais compósitos.** Rev **.Eletrônica de materiais e processos.** Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, vol. 9 2014.

PONTE, H.,A. **Fundamentos de eletrodeposição.** Curitiba, 2003, 27p.

RAMANATHAN, L. V. **Corrosão e seu Controle.** São Paulo: Hemus, 1988, p. 17-33; p. 193-269.

RODRIGUES, A. P. G., **Estudo Comparativo De Características Físicas, Químicas e De Resistência À Corrosão De Ligas Metálicas De Fe-W e Co-W Obtidas Por Eletrodeposição.**2011.Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Cuité, 2011.

ROUSSE, C. FRICOTEAUX, P., **Electrodeposition of thin films and nanowires Ni-Fe alloys, study of their magnetic susceptibility.**2011. **Springer Science**, 2011.

SANTANA, A., I.,C.; DÍAZ, S.,L.; BARCIA, O., S.; MATTOS, O.,R. **Caracterização Eletroquímica e Morfológica de Ligas NiFe Obtidas em Soluções de Sulfato.****Tecnol. Metal. Mater. Miner.**, v. 9, n. 1, p. 42-47 São Paulo 2012.

SANTOS, T. C., **Ligas magnéticas NiFe e NiFeCo eletrodepositadas, voltadas para aplicações em micro sensores magnéticos tipo fluxGate planar.** 2007. Dissertação (Mestrado), Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2007.

SANTANA, **Estudo Cinético da Eletrodeposição da Liga NiFe em Solução de Sulfato**. 2010. 141 f. Tese (Engenharia Metalúrgica e de Materiais)- Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro 2010.

SANTANA, R. A. C.; PRASAD, S.; SANTANA, F. S. M.; **Revestimento Eletrolítico com uma liga Amorfa de Ni-W-B, Resistência à Corrosão e ao Desgaste, Eclética Química**, v. 28, n. 1, p. 69-76, 2003.

SANTOS, W. A. T. **Investigação da Citotoxicidade e Resistência à Corrosão de Revestimentos Eletrodepositados de Cobre, Níquel e Bronze Branco, com e sem Camada de Ouro, Utilizados em Aplicações Decorativas**.2011. Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2011.

SHODA, J.,A. **Estudo de Variáveis de Processamento e seus efeitos sobre as propriedades magnéticas de Ligas a Base de NiFe Produzidas Via Moldagem de Pós Por Injeção**.2006.69 f. Monografia (Engenharia de Materiais)- Universidade Federal de Santa Catarina ,Florianópolis 2006.

SILVA, N.,J.**Estudo do comportamento termomecânico de uma liga Ni-Ti com memória de forma usando Análise Dinâmico- mecânica (DMA)**. 2009.113f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais)- Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, PB, 2009.

SOUZA, A.,D. **“Determinação de Tensões Residuais em Materiais Metálicos por meio de Ensaio de Dureza.”**2012. Dissertação (mestrado) Universidade Federal de São João Del-Rei, São João Del-Rei,2012.

SPADA, E.R. **Eletrodeposição de redes porosas ordenadas de cobalto e NiFe via Litografia de Nanoesferas**. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

TABOADA-MENDIETA, O.; CARVALHO, R., A., SOBRAL, P. J.A. **Análise dinâmico-mecânica: aplicações em filmes comestíveis**. 2008. **Química nova**. vol. 31 no. 2 São Paulo. 2008.

TAVARES, I., L., M. **Eletrodeposição e Caracterização da Liga NiFe(20) e NiFe(30)**. 2015. 50 f. (Monografia) - Universidade Federal de Campina Grande, Cuité, 2015.