

Universidade Estadual de Campinas

Faculdade de Engenharia Mecânica

Tese de: MESTRADO

Título da Tese: ESTUDO DA CODEPOSIÇÃO DE NI-FE E SUAS APLICAÇÕES

Autor: JOSIANE APARECIDA FIDELIS DIAS

Orientador: PROFA. DRA. MARGARITA BALLESTER FERREIRA SANTOS

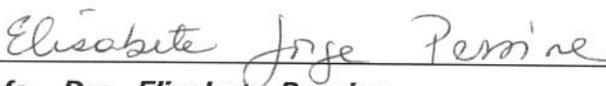
APROVADO POR:



Prof. Dra. Margarita Ballester Ferreira Santos - Presidente



Prof. Dra. Célia Marina A. Freire



Prof. Dra. Elizabete Pessine

Ao Manoel,

Maria Luiza e

Mateus

ÍNDICE

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	01
CAPÍTULO II - FUNDAMENTOS TEÓRICOS	
2.1. Introdução	03
2.2. Equação de Butler-Volmer	09
2.3. Eletrodeposição de Ligas	15
2.4. Eletrodeposição de Níquel	17
2.5. Eletrodeposição de Níquel-Ferro	19
2.5.1. Introdução	
2.5.2. Mecanismos de Eletrodeposição da Liga Ni-Fe	20
2.5.3. Efeito das Variáveis na Eletrodeposição de Ni-Fe	21
2.6. Aplicações da Liga Ni-Fe	26
CAPÍTULO III - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	
3.1. Preparação dos Eletrodos	28
3.2. Eletrólitos	29
3.3. Composição e Estrutura dos Eletrodepósitos	32
3.4. Curvas de Polarização	33
3.5. Ensaio de Corrosão	36
3.6. Medidas de Espessura dos Eletrodepósitos	37

CAPÍTULO IV - RESULTADOS E ANÁLISE DOS RESULTADOS	
4.1. Introdução	38
4.2. Composição dos Eletrodepósitos	38
4.3. Medidas de Espessura das Camadas Eletrodepositadas	40
4.4. Morfologia dos Eletrodepósitos	41
4.5. Curvas de Polarização	45
4.6. Estrutura dos Eletrodepósitos.	57
CAPÍTULO V - CONCLUSÃO	63
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67

AGRADECIMENTOS

- . À Profa. Dra. Margarita B.F. Santos e ao Prof. Dr. Ennio Peres da Silva, pela orientação, incentivo, amizade e dedicação no desenvolvimento deste trabalho.
- . À Regiane Favaron, Valéria M. Rosa e Cláudia Aoki, pela colaboração e apoio nas mais diversas ocasiões.
- . Ao pessoal do Laboratório de Hidrogênio da UNICAMP, em especial a Claudemir Aparecido Gasparotto, Carlos Roberto Bezerra e Éder Souza Magalhães.
- . Ao Kenji Kawakami, pelas discussões sobre os ensaios de corrosão.
- . À Rita Helena B. Jacon, pelas medidas na microsonda eletrônica.
- . Ao Laboratório de Hidrogênio da UNICAMP e à FAPESP, pelo apoio financeiro.

RESUMO

Revestimentos de Ni-Fe foram obtidos por eletrodeposição e estudou-se as propriedades eletroquímicas e possíveis aplicações dos mesmos. Os eletrodepósitos de Ni-Fe quanto à composição foram analisados em microsonda eletrônica e quanto a estrutura por difração de Raios-X. O comportamento eletroquímico dos eletrodepósitos foi verificado a partir do levantamento das curvas de polarização, no próprio eletrólito de deposição, em solução de H_2SO_4 0,05N e também em KOH 6M.

Os eletrodepósitos com alta concentração de ferro apresentaram propriedades catalíticas em relação as reações de oxigênio e hidrogênio. E os revestimentos com baixa concentração de ferro são mais resistentes à corrosão em meio ácido do que os revestimentos que só contém Ni.

ABSTRACT

Ni-Fe coatings with different Fe concentrations were obtained by electrodeposition.

Their electrochemical properties and some applications were studied.

The composition and structure of the electrodeposits were determined by microprobe and X-Ray diffraction respectively. The electrochemical behaviour of the samples was analysed using their voltammograms in the deposition solution, in H_2SO_4 (0,05 N) and in KOH (6M) solutions.

The coatings with 50% Fe present catalytic properties for the oxygen and hydrogen reactions. The Ni-Fe deposits with low Fe concentration are more corrosion resistant in acid solution than the Ni electrodeposits.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

No presente trabalho foi estudada a eletrodeposição de camadas de Ni-Fe, sua caracterização e também foram analisadas algumas de suas aplicações.

A escolha deste codepósito baseou-se inicialmente na necessidade de se obter um revestimento para os eletrodos (pelo menos para os ânodos) dos eletrolisadores de produção de hidrogênio, contra a corrosão causada pelo oxigênio, produzido nos ânodos no processo de decomposição da água.

Eletrolisadores convencionais empregam revestimentos de níquel Watts, mas tem-se procurado aumentar a eficiência do processo buscando materiais de alta área efetiva ou com efeito catalítico, conseguindo-se assim reduzir os sobrepotenciais dos eletrodos nas células eletrolíticas. Posteriormente, camadas de Ni-Fe também despertaram interesse no sentido de sua aplicação contra a corrosão em substituição ao níquel tradicionalmente usado nas indústrias. [1,2]

Os eletrodepósitos de Ni-Fe são utilizados há mais dez anos e dependendo da concentração dos metais presentes possuem propriedades magnéticas, boa resistividade elétrica, baixo coeficiente de expansão térmica, receptividade ao cromo. É também possível a produção de aço-inox por eletrodeposição a partir de um eletrólito de Ni-Fe. [3]

Uma das vantagens do eletrólito de Ni-Fe em relação ao Ni Watts é que ele opera com soluções mais diluídas conseqüentemente ocorre um menor arraste de metal nas águas de lavagem durante o processo, proporcionando assim uma maior economia tanto na preparação do eletrólito como no tratamento de efluentes.

O objetivo principal deste trabalho é a obtenção de revestimentos com diferentes concentrações relativas de ferro e sua caracterização quanto à composição e à estrutura. Foi também realizada uma avaliação das propriedades dos eletrodepósitos de interesse prático: como eletrodo na eletrólise da água e resistência à corrosão em meio ácido.

Foram estudadas as condições para se obter depósitos de Ni-Fe contendo em torno de 50% de Fe visando sua aplicação na eletrólise da água. Neste caso, verificou-se o efeito, sobre a composição do depósito, da variação de concentração de Fe e do complexante (citrato de amônio) em solução.

Os eletrodepósitos com baixa concentração de Fe foram obtidos numa solução sem complexante e neste caso, verificou-se o efeito da variação da densidade de corrente aplicada sobre os mesmos.

CAPÍTULO II

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1. INTRODUÇÃO

A obtenção de um revestimento metálico eletrodepositado consiste na aplicação de uma força eletromotriz externa sobre um eletrodo (catodo) imerso em uma solução condutora contendo um sal do metal de revestimento. Basicamente utilizam-se dois processos de eletrodeposição: os de ânodo solúvel e os de ânodo insolúvel.

No processo de eletrodeposição com ânodo solúvel, que é o mais comum, o ânodo é da mesma espécie do metal a ser depositado.

Observa-se que, enquanto no catodo ocorre a reação de deposição do metal ($\text{Me}^{z+} + ze^- \rightarrow \text{Me}^0$), no ânodo tem-se a reação de dissolução desse metal ($\text{Me}^0 \rightarrow \text{Me}^{z+} + ze^-$), que assim repõe os íons consumidos na deposição. Tem-se assim um processo de reposição contínuo de íons. Na prática, são necessários ajustes periódicos de concentração de íon metálico no banho pois, as eficiências de corrente dos processos anódicos e catódicos em geral não são iguais.

O processo de eletrólise é normalmente feito através da aplicação de uma corrente fixa. O efeito dessa corrente sobre os potenciais dos dois eletrodos pode ser determinado através das curvas de polarização.

Por exemplo, a deposição do cobre num banho ácido de $\text{pH}=0$ e com atividade unitária de íons $\text{Cu}^{2+}_{\text{aq}}$. Na fig. 1 têm-se as curvas de polarização

anódica e catódica da reação: $\text{Cu} \leftrightarrow \text{Cu}^{2+}_{\text{aq}} + 2\text{e}^-$, e a curva de polarização de redução de hidrogênio.

Examinando a Figura 1 percebe-se que para correntes superiores a (I_1) a reação de redução de hidrogênio passa a ocorrer simultaneamente com a de deposição do cobre. Neste caso tem que se considerar a curva soma das duas reações. Assim para uma corrente $I' > I_1$, a sobretensão anódica será η_a' , enquanto a catódica será η_c' , só que agora, não mais determinada pela curva de polarização catódica do cobre, e sim pela curva soma das duas reações. Sem a interferência da reação de redução de hidrogênio a deposição do cobre estaria ocorrendo num potencial de eletrodo mais baixo e com corrente I' . Com a interferência dessa reação, a deposição de cobre ocorre com a corrente I_{Cu} e ao mesmo tempo, tem-se a redução de hidrogênio com a corrente I_{H} de modo tal que: $I_{\text{Cu}} + I_{\text{H}} = I'$.

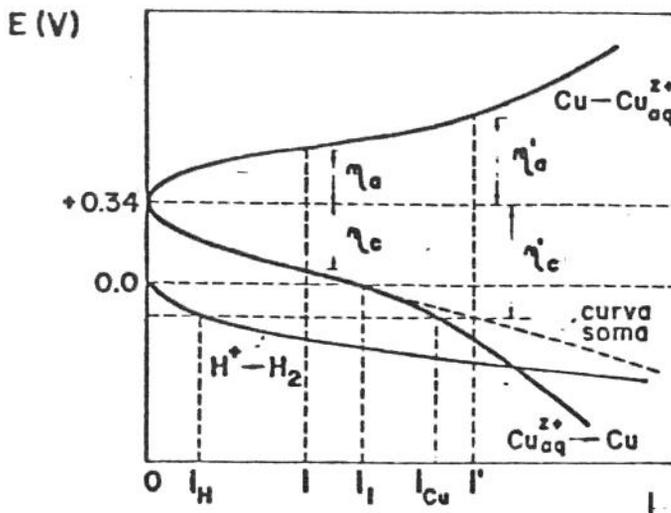


Fig. 1 - Representação esquemática das curvas de polarização anódica-catódica da reação $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}_{\text{aq}} + 2\text{e}^-$ e da curva de polarização da redução de hidrogênio sobre o cobre num banho ácido de $\text{pH} = 0$ e com atividade unitária de ions $\text{Cu}^{2+}_{\text{aq}}$.

A aplicação à célula de eletrólise de uma corrente (I) irá determinar no ânodo uma sobretensão (η_a) e no catodo uma sobretensão (η_c) e a diferença de potencial que se estabelecerá entre os dois eletrodos será:

$$E_{\text{cela}} = \eta_a + \eta_c + RI$$

onde R é a resistência elétrica do banho entre os dois eletrodos. Vê-se portanto, que esta diferença de potencial depende não só da natureza dos eletrodos envolvidos, mas também das características do banho e da geometria da célula de eletrólise, as quais afetam a magnitude de R .

Por esse motivo, o E_{cela} é raramente utilizado como um parâmetro de controle do processo de eletrodeposição.

A eficiência de corrente de deposição do cobre será, nesse caso, igual a:

$$\text{eficiência catódica} = ICu/I' \times 100$$

Para o processo de eletrodeposição com ânodo insolúvel, o metal do qual ele é constituído é incapaz de sofrer dissolução durante o processo de eletrodeposição, em geral devido à sua passivação. A reação que agora ocorre sobre o ânodo não é mais de dissolução do metal e sim a de evolução de oxigênio ($4OH^- \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^-$).

O efeito da aplicação de uma corrente (I) sobre os potenciais dos eletrodos da célula de deposição está ilustrado na figura 2, que é uma representação esquemática da curva de polarização catódica da deposição do cobre e

da curva de polarização da evolução de oxigênio sobre um eletrodo insolúvel num banho ácido de $\text{pH} = 0$ e com atividade unitária de íons $\text{Cu}^{2+}_{\text{aq}}$. A diferença de potencial que se estabelecerá entre os eletrodos será agora:

$$E_{\text{cela}} = \eta_a + \eta_c + E_r + RI$$

onde E_r é a diferença entre os potenciais de equilíbrio das duas reações, designada como fem termodinâmica da reação da célula. O efeito da reação de hidrogênio sobre o processo de eletrodeposição com anodo insolúvel é análogo ao processo de eletrodeposição com ânodo solúvel.

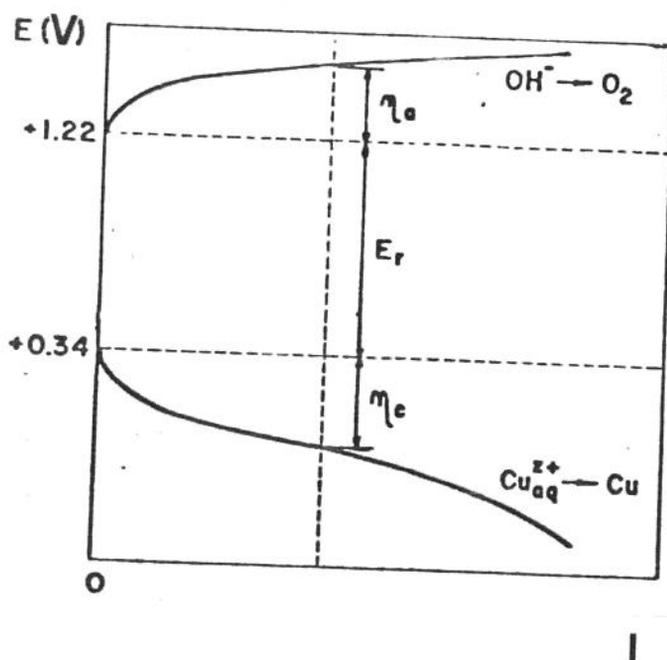


FIG. 2 - Representação esquemática da curva de polarização catódica da reação: $\text{Cu}^{2+}_{\text{aq}} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^0$ e da curva de polarização anódica da reação de evolução do oxigênio sobre um eletrodo insolúvel num banho ácido de $\text{pH} = 0$ e com atividade unitária dos íons $\text{Cu}^{2+}_{\text{aq}}$.

Durante os processos de eletrodeposição, o íon metálico pode se depositar diretamente num sítio estável, como, por exemplo, a borda de um plano atômico em crescimento, e aí ficar integrado à camada depositada. No processo indireto o íon é depositado num sítio ativo, isto é, uma posição em que ele não fica em contato com outros átomos do mesmo plano, mas tão somente com os átomos do plano sobre o qual ele foi descarregado. Nestas condições, ele fica livre para se movimentar ao acaso ao longo desse plano até encontrar uma descontinuidade, como a borda de um plano em crescimento, e aí ficar integrado à camada depositada.

Para sobre tensões bem pequenas (<10 mV) os íons que são descarregados possuem uma energia cinética muito pequena e, por isso, são incapazes de se nuclearem rapidamente. A difusão superficial desempenha, portanto, um papel importante no processo de cristalização, e a nucleação e crescimento ocorrem preferencialmente em sítios de elevada energia de reticulado tais como bordas de crescimento ou discordâncias emergentes. Nessas condições a morfologia do depósito formado é quase totalmente cristalina, tais como espirais ou pirâmides.

Para sobretensões maiores que 10mV o crescimento dos depósitos passa a ser controlado pela transferência de carga (polarização de ativação). A nucleação é muito mais generalizada, pois maior número de íons descarregados é disponível, porém o processo de crescimento é bi-dimensional, com os átomos se depositando em degraus superficiais que varrem a superfície para formar estruturas cristalográficas bem facetadas. Neste caso a morfologia das faces formadas é determinada basicamente por fatores energéticos, que favorecem o crescimento segundo orientações cristalográficas bem definidas. [4]

A medida que a sobretensão aumenta, atinge-se um estágio em que a sobretensão de concentração (polarização de concentração) é comparável à de

ativação. Nessas condições, o controle devido à transferência de carga é parcialmente perdido e o crescimento do depósito torna-se nodular.

A presença no banho de aditivos que se adsorvem na superfície pode modificar grandemente a morfologia dos depósitos que se formam sob condições de controle por ativação. Muitos destes aditivos são adsorvidos preferencialmente nas bordas de crescimento e, desse modo, inibem o crescimento normal. Como consequência resulta uma nucleação contínua e, portanto, formação de pequenos grãos, com orientação ao acaso. O depósito assim formado é liso e brilhante, e os aditivos responsáveis por este efeito são chamados de abrillantadores.

Numa superfície irregular a distribuição de corrente não é a mesma, sendo maior nas saliências e menor nas depressões. Deste modo, a tendência é a de se formarem nas saliências depósitos mais espessos do que nas depressões, ressaltando mais ainda o caráter irregular da superfície. A adição de certos agentes ao banho pode ter um efeito de nivelamento. Estes agentes adsorvem-se preferencialmente nas saliências e aumentam localmente a polarização catódica. Desse modo, nas saliências a corrente de deposição se torna menor do que nas depressões, o que leva a um nivelamento da superfície. Os aditivos responsáveis por este efeito são chamados de niveladores.

A espessura da camada eletrodepositada e suas propriedades dependem da densidade de corrente aplicada, concentração de sais, temperatura do eletrólito, tempo de deposição, pH, agitação, presença de aditivos e natureza do metal base (catodo). O aumento da concentração de sais no interior de uma solução de deposição diminui a espessura do filme catódico (região líquida em contato com a superfície do eletrodo onde há variação da concentração de íons metálicos), aumenta a concentração dentro do filme por difusão, e baixa a polarização catódica, de forma tal que o crescimento da camada existente é favorecida.

A agitação e a temperatura do eletrólito facilitam a difusão. O aumento da temperatura provoca uma diminuição das sobretensões no sentido de favorecer a velocidade de formação de novos núcleos e na velocidade de crescimento dos cristais.

O efeito da temperatura nem sempre pode ser previsto porque pode alterar o grau de dissociação do eletrólito e também o potencial de equilíbrio do eletrodo.

A densidade de corrente também influencia a estrutura dos depósitos metálicos. O aumento da densidade de corrente favorece a formação de novos núcleos diretamente pelo aumento do número de íons que se descarregam por unidade de área e também uma diminuição da concentração de cations no filme catódico de forma tal que os íons permanecem a maiores distâncias das superfícies de crescimento dos que já tenham sido formados.

O aumento da densidade de corrente faz com que o campo elétrico através do filme catódico fique mais intenso aumentando a velocidade de deslocamento dos íons, ocorrendo assim um aumento da polarização catódica, e conseqüentemente há formação de novos núcleos e os grãos cristalinos serão mais finos

2.2. EQUAÇÃO DE BUTLER- VOLMER-

As relações obtidas entre corrente e potencial são derivadas da equação de BUTLER-VOLMER a qual foi utilizada para interpretação e análise das

voltametrias obtidas para o processo de deposição do sistema aqui estudado, bem como para avaliação das propriedades eletroquímicas do depósito.

Por este motivo faremos a dedução desta, considerando a reação no eletrodo pela equação a seguir:



a qual traduz o equilíbrio entre a espécie oxidada (O) e a reduzida (R). Para uma reação de eletrodo, o equilíbrio é caracterizado pela Equação de Nernst [5], que liga o potencial de eletrodo às concentrações dos participantes:

$$E = E'_{o} + \frac{RT}{n.F} \cdot \ln \frac{C_o}{C_r} \quad (2.2)$$

C_o e C_r = concentrações dos participantes (moles/L)

R = constante geral dos gases (J . ml⁻¹ . K⁻¹)

T = temperatura absoluta (K)

E'_o = potencial formal padrão de eletrodo (V)

F = constante de Faraday (A.s.mol⁻¹)

n = número de elétrons trocados

A reação direta da equação (2.1) ocorre a uma velocidade v_d que deve ser proporcional a concentração de O na superfície do eletrodo. A concentração de O a uma certa distância x da superfície num dado instante t é expressa como $C_o(x,t)$. Portanto a concentração na superfície do eletrodo será $C_o(o,t)$.

A constante de equilíbrio (k) é a constante de proporcionalidade entre a velocidade da reação e a concentração da espécie oxidada (O) tal que: [5]

$$v_d = k_d \cdot C_o(o,t) = \frac{i_c}{n.F.A} \quad (2.3)$$

sendo:

v_d = velocidade da reação catódica ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$)

k_d = constante de velocidade ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)

i_c = corrente catódica (A)

n = elétrons por molécula ou átomo reduzido

A = área do eletrodo (cm^2)

$C_o(o,t)$ = concentração na superfície do eletrodo ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$)

Analogamente a velocidade da reação inversa pode ser equacionada como:

$$v_i = k_i \cdot C_r(o,t) = \frac{i_a}{n.F.A} \quad (2.4)$$

onde i_a é a corrente anódica.

A velocidade global do processo será:

$$v = v_d - v_i = k_d \cdot C_o(o,t) - k_i \cdot C_r(o,t) = \frac{i_a}{n.F.A} \quad (2.5)$$

então:

$$i = i_c - i_a = n.F.A [k_d \cdot C_o(o,t) - k_i \cdot C_r(o,t)] \quad (2.6)$$

Da teoria do complexo ativado k_d e k_i podem ser escritos como:

$$k_d = k_o \cdot \exp\{-\alpha \cdot n \cdot f \cdot (E - E'_o)\} \quad (2.7)$$

$$k_i = k_o \cdot \exp\{(1 - \alpha) \cdot n \cdot f \cdot (E - E'_o)\} \quad (2.8)$$

sendo:

α = coeficiente de transferência (adimensional)

k_o = constante padrão de velocidade ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)

E = f.e.m da reação (V)

E'_o = potencial formal padrão do eletrodo (V)

f = F/RT

e substituindo as equações (2.7) e (2.8) na equação (2.6) teremos:

$$i = n.F.k_o \{ [C_o(o,t) \cdot \exp[-\alpha \cdot n \cdot f \cdot (E - E'_o)] - C_r(o,t) \cdot \exp[(1-\alpha) \cdot n \cdot f \cdot (E - E'_o)] \} \quad (2.9)$$

a qual é uma das formas da equação de **BUTLER-VOLMER**.

No equilíbrio $i_c = i_a'$ a corrente total é nula e da equação (2.9) obtém-se:

$$C_O(o,t) \cdot \exp[-\alpha \cdot n \cdot f \cdot (E_{eq} - E'_O)] = C_R(o,t) \cdot \exp[(1-\alpha) \cdot n \cdot f \cdot (E_{eq} - E'_O)] \quad (2.10)$$

E_{eq} = força eletromotriz da reação quando a corrente é nula.

ou

$$\frac{C_O(o,t)}{C_R(o,t)} = \exp[-\alpha n \cdot f \cdot (E_{eq} - E'_O)] \quad (2.11)$$

A equação (2.11) é a equação de Nernst (2.2) na forma exponencial, considerando que no equilíbrio não há diferença entre as concentrações na superfície do eletrodo e no seio do líquido, pode ser reescrita como:

$$E_{eq} = E'_O + RT \ln C$$

$$E_{eq} = E'_O + \frac{RT}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{C_O^*}{C_R^*} \quad (2.12)$$

onde C_O^* = concentração no seio do líquido

Quando a corrente catódica é igual a corrente anódica (corrente total nula) esta é chamada de corrente de troca (i_0) que será:

$$i_0 = n \cdot f \cdot A \cdot k_0 \cdot C_O^* \cdot \exp[-\alpha n \cdot f \cdot (E_{eq} - E'_O)] \quad (2.13)$$

Elevando-se ambos os lados da equação (2.11) a $-\alpha$ e substituindo na equação (2.13) teremos:

$$i_o = n.F.A.k_o.C_o^{*(1-\alpha)}.C_r^{*\alpha} \quad (2.14)$$

Dividindo a equação (2.9) pela equação (2.14) obtemos:

$$\frac{i}{i_o} = \frac{C_o(o,t) \exp[-\alpha.n.f.(E - E'_o)]}{C_o^{*(1-\alpha)} . C_r^{*\alpha}} - \frac{C_r(o,t) \exp[(1-\alpha).n.f.(E - E'_o)]}{C_o^{*(1-\alpha)} . C_r^{*\alpha}}$$

ou

$$\begin{aligned} \frac{i}{i_o} &= \frac{C_o(o,t)}{C_o^*} \exp[-\alpha.n.f.(E - E'_o)] \frac{C_o^*}{C_r^*} - \frac{C_r(o,t)}{C_r^*} \\ &\quad \exp[(1-\alpha).n.f.(E - E'_o)] \frac{C_o^* - (1-\alpha)}{C_r^*} \end{aligned} \quad (2.15)$$

As razões $(C_o^*/C_r^*)^\alpha$ e $(C_o^*/C_r^*)^{-(1-\alpha)}$ são calculadas a partir das equações (2.11) e 2.14) e por substituição em (2.15) obtemos:

$$i = i_o \frac{C_o(o,t)}{C_o^*} \exp[-\alpha.n.f.\eta] - \frac{C_r(o,t)}{C_r^*} \exp(1-\alpha).n.f.\eta] \quad (2.16)$$

onde $\eta = E - E'_0$ é o sobrepotencial ou sobretensão.

Observando-se a equação (2.16) o primeiro termo descreve a componente catódica da corrente a qualquer potencial e o segundo dá a contribuição anódica. Esta equação é conhecida como equação corrente-sobrepotencial e é também outra forma da equação de Butler-Volmer.

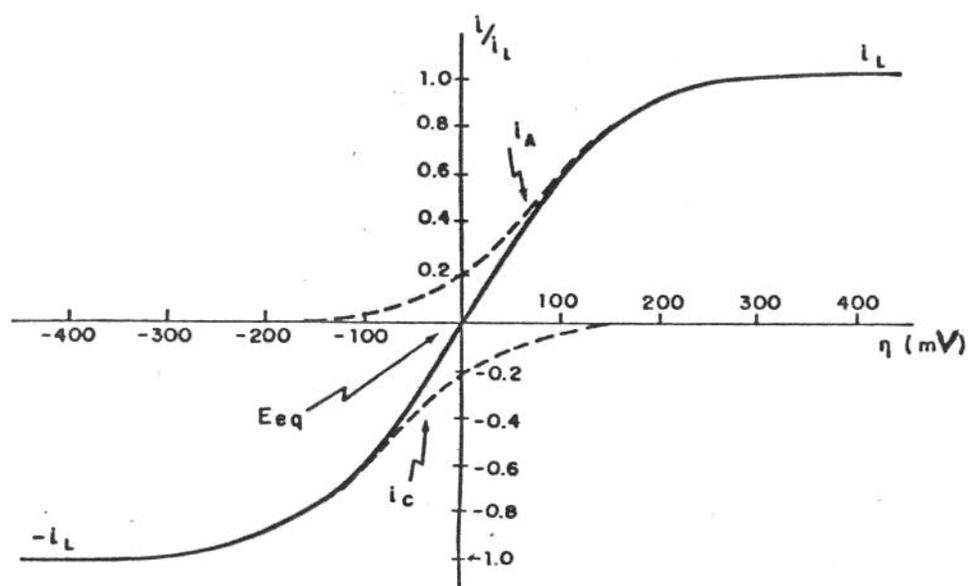


Fig. 2.1 - Curvas de corrente - potencial para um sistema



com $a = 0,5$, $n = 1$, $T = 298 \text{ K}$

$$i_{Lc} = i_{La} = i_L$$

$$\text{e } i_0 / i_L = 0,2 \quad [5]$$

A figura (2.1) mostra o comportamento desta equação. A linha cheia mostra a corrente total que é a soma das componentes anódicas (i_a) e catódicas (i_c) que são representadas em linhas tracejadas. Para sobrepotenciais mais altos a componente anódica fornece uma contribuição desprezível na região catódica e vice-versa. Saindo-se do potencial de equilíbrio a corrente aumenta rapidamente por causa do comportamento da equação (2.16), mas para altos valores de sobrepotenciais (η) a corrente atinge um valor limite (i_L). Neste ponto a reação de eletrodo atinge sua maior velocidade possível e a corrente é limitada pela transferência de massa e não pelos parâmetros cinéticos. Neste caso a polarização deixa de ser do tipo polarização por ativação (η_a), governada pela equação (2.16), para ser do tipo polarização por concentração (η_c).

2.3. ELETRODEPOSIÇÃO DE LIGAS

Na maioria dos casos a estrutura do codepósito de dois ou mais metais não coincide com a estrutura de uma liga fundida com a mesma composição. Não é possível, portanto, considerar-se estes codepósitos como ligas, nem é de se esperar obter uma estrutura cristalina conhecida, para uma dada composição do depósito. A estrutura do depósito dependerá das condições de deposição e estes nada tem em comum com as condições de preparação de uma liga fundida.

Em casos específicos, no entanto, como por exemplo nos codepósitos de Ni e Sn, obtem-se facilmente a liga $Ni_3 Sn_4$ [6].

Atualmente estão em desenvolvimento processos, como por exemplo, deposição por corrente pulsada, que possibilitam a obtenção de codepósitos de metais com estrutura cristalina definida [7].

Apesar do referido acima, estes codepósitos são chamados de ligas, entende-se que são ligas eletrodepositadas, não sendo equivalentes necessariamente às ligas obtidas por processos de fusão.

No presente trabalho não faremos distinção entre os termos: ligas e codepósitos, entendendo-se **ligas** como **ligas eletrodepositadas**.

A codeposição simultânea de metais é viável sempre que as curvas de polarização catódica desses metais estejam suficientemente próximas uma da outra, pelo menos numa certa faixa de densidade de corrente. O ideal é que essas curvas se cortem, pois nessas condições, mediante um controle de potencial é possível variar a composição do depósito.

Quando a liga é composta por um metal nobre e um metal ativo, como, por exemplo, no caso do latão, que é uma liga de cobre e zinco, as correspondentes curvas de polarização catódica num eletrólito aquoso comum estão muito afastadas uma da outra e a deposição da liga é inviável.

Para viabilizar essa deposição lança-se mão de soluções com complexantes, os quais tendem a alterar a intensidade de sobretensão das correspondentes curvas de polarização. Assim, por exemplo, a deposição do latão pode ser feita ou em solução de cianeto ou de pirofosfato. [4]

Na deposição de ligas podem ser utilizados ânodos da própria liga ou ânodos de um dos metais, e sendo a concentração do outro metal mantida com adição de sal à solução.

O número de ligas com que se pode revestir um metal base é muito grande. Através das ligas eletrodepositadas pode obter-se propriedades que são consideravelmente superiores para aplicações específicas que aquelas exibidas pelos eletrodepósitos de um só metal.

As ligas eletrodepositadas quando comparadas com eletrodepósitos de um só metal em geral possuem maior dureza, maior resistência ao desgaste e à corrosão e apresentam granulação mais fina. Podem possuir propriedades ópticas, elétricas e magnéticas especiais possibilitando um grande campo de novas aplicações. [8,9]

Porém, como já foi dito anteriormente a estrutura de um codepósito em geral é diferente da estrutura de uma liga fundida com a mesma composição. Isto implica na necessidade de estudos que relacionem as condições de deposição com as estruturas dos eletrodepósitos e em estudos das propriedades de ligas com estruturas diferentes das estruturas conhecidas das ligas fundidas.

2.4. ELETRODEPOSIÇÃO DE NÍQUEL

O níquel foi um dos primeiros metais depositado galvanicamente. O passo mais importante foi dado por O.P.Watts, em 1916, introduzindo um eletrólito de alto rendimento denominado Solução de Watts. [3]

O níquel é um metal muito adequado para cobrir peças metálicas e as principais razões são, de um lado, as características do níquel e de outro a facilidade de se depositar eletroliticamente ou quimicamente. As características de cor, resistência à corrosão, dureza e ductilidade fazem com que o

níquel, em combinação com uma fina camada de cromo, seja o metal mais indicado para fins decorativos. É muito utilizado sobre aços, latão e outras ligas menos nobres. A porosidade constitui um fator muito importante na vida dos revestimentos de níquel, uma espessura mínima é recomendada dependendo das condições do meio. Para exposições internas, um revestimento de 8 a 13 microns é considerado adequado, ao passo que, em exposições externas, usa-se de 13 a 15 microns. Espessuras ainda maiores são utilizadas nos revestimentos quando utilizados em atmosferas mais agressivas. [10]

Um revestimento com níquel é considerado eficiente quando apresenta alta resistência à corrosão, é aderente, contínuo e livre de porosidade. A dureza das camadas de níquel, dependendo das condições de deposição, composição do eletrólito e dos aditivos, poderá variar entre 200 e 500 HV. As camadas de níquel fosco (WATTS) possuem geralmente 250-350 HV, enquanto que no níquel brilhante é de 350-500 HV.

Um eletrólito tipo Watts, cujo princípio é válido até hoje, possui basicamente a seguinte composição: sulfato de níquel (240-300 g/l), cloreto de níquel (50-60 g/l), e ácido bórico (40-45 g/l). Às condições de deposição para este eletrólito são: temperatura (40-50°C), densidade de corrente (0,5-4 A/dm²), pH (4,7-5,0), e com agitação mecânica. [11]

A partir do banho de Watts podemos obter o níquel brilhante, adicionando em sua composição aditivos orgânicos, que são responsáveis pelo brilho e também nivelamento da superfície eletrodepositada.

Estes aditivos orgânicos dividem-se em dois grupos: abrillantador primário que são os transportadores de brilho e os secundários que são os formadores de brilho. Como exemplo de abrillantador primário que normalmente é a base de enxofre podemos citar: a sulfonamida e o ácido benzolsulfônico. Como

abrilhantadores secundários os quais são considerados agentes niveladores com efeito especial sobre o aplainamento da camada temos a cumarina, o 1,4 butindiol.

Também são empregados em eletrólitos de níquel brilhante os umectantes cuja finalidade é evitar a formação de poros. Como exemplo podemos citar o laurilsulfonato de sódio. A concentração destes aditivos orgânicos nos eletrólitos é de 0,5 a 1,0 g/L.

Um processo de eletrodeposição de níquel fosco ou brilhante para operar com eficiência deve estar isento de contaminações de procedência orgânica ou metálica. As contaminações metálicas mais comuns são: cobre, zinco, ferro, etc. Por exemplo um banho de níquel contaminado com ferro (metálico) requer filtração e aumento do pH para precipitar o ferro. A presença de ferro em um banho de níquel brilhante provoca aspereza e corrosão por pite nas peças eletrodepositadas.

[11]

2.5. ELETRODEPOSIÇÃO DE NÍQUEL-FERRO

2.5.1. Introdução

Os eletrólitos de deposição de importância prática são normalmente à base de sulfato e cloreto dos respectivos metais. No eletrólito de Ni e Fe, o sal mais utilizado é o sulfato ferroso e o sulfato ferroso amoniacal. A eletrodeposição de Ni-Fe tem uma longa e extensa história que começa por volta de

1871. No começo deste século Glasstone e Symes [12] estudaram a deposição de Ni-Fe convencional com soluções de Fe e sulfato de níquel, sendo a solução tamponada e acidificada.

Existe os eletrólitos de Ni e Fe convencionais sem complexantes e os banhos complexados. Como complexante nos eletrólitos de Ni e Fe temos citrato de sódio, tartarato de amônia, pirofosfato, etc. O citrato aparece como aditivo favorito evitando a precipitação do Fe no banho. Os banhos de Ni e Fe complexados tem grande eficiência, tempo de vida mais longo, alto grau de reprodutibilidade quando comparado com o banho de sulfato (Ni e Fe) tradicional sem complexante. [13]

As desvantagens encontradas na eletrodeposição de Ni-Fe é a dificuldade de controlar as impurezas no banho, a adsorção dos íons no catodo e a evolução de hidrogênio. A evolução do hidrogênio durante a deposição da liga, no catodo, provoca um aumento no pH. Então o hidróxido ferroso e outros produtos de hidrólise como Fe(OH)^{2+} e Fe(OH)^- são produzidos no catodo e incorporados no depósito os quais afetam as propriedades magnéticas em banho sem complexante, por isso é adicionado o citrato à solução, otimizando-se assim as condições da liga. Por exemplo, um banho para obtenção de depósitos com propriedades magnéticas complexado com citrato é utilizado até 25 h, enquanto que um banho convencional sem citrato apenas 10 h. [14]

2.5.2. Mecanismos de Eletrodeposição da Liga Ni-Fe

Segundo Brenner [13], os depósitos de Ni-Fe possuem a característica anômala de deposição desses dois metais, na qual o elemento menos nobre, o ferro, para uma determinada concentração desse metal no banho a partir de uma determinada densidade de corrente deposita-se preferencialmente.

Dahms e Croll, Horkans [15,16], encontraram que a deposição de Ni-Fe depende do pH na superfície do eletrodo e que o Fe se deposita preferencialmente apenas quando o pH da solução na superfície do catodo é alto suficiente para causar a formação de hidróxidos. A passagem de corrente na solução causa a evolução de hidrogênio e conseqüentemente um aumento da alcalinização na superfície do eletrodo provocando uma adsorção de hidróxido ferroso, bloqueando a deposição de níquel e facilitando a deposição do ferro. Concluiu-se que a deposição do ferro se daria através deste filme de hidróxido ferroso, enquanto que a deposição do níquel seria dificultada pela presença do mesmo.

Segundo Andricacos e Arana [17] a reação de deposição de Ni-Fe é controlada pelo efeito do transporte de massa em potenciais suficientemente catódicos, e que a difusibilidade dos íons Fe^{2+} é a mesma para a redução para Fe^0 e para a reação de oxidação para Fe^{3+} .

2.5.3. Efeito das Variáveis na Eletrodeposição de Ni-Fe

1. CONCENTRAÇÃO DE FE E NI

A concentração total de Ni e Fe no depósito está diretamente ligada ao teor metálico dos metais contido no eletrólito e a densidade de corrente aplicada. Aumentando a concentração do banho o teor do metal no depósito também aumenta.

A concentração de Ni não afeta apenas a densidade de corrente máxima obtida, mas também a quantidade de Fe que será codepositado com Ni quando considerada em conjunto com o teor de ferro existente no banho. A porcentagem de ferro no depósito depende principalmente da relação entre a concentração de níquel e ferro metálico existente no banho. Todavia, outros fatores como: densidade de corrente, pH, agitação, temperatura, etc., influenciam na quantidade de Ni e Fe presentes no eletrodepósito. [13]

2. DENSIDADE DE CORRENTE

A densidade de corrente mostra a natureza da codeposição. A deposição de dois metais pode ser de diferentes tipos, isto é, uma codeposição normal, a baixa densidade de corrente ($0,25 \text{ A/dm}^2$) e anômala, a alta densidade de corrente (1 A/dm^2).

O aumento da densidade de corrente em ligas normais faz crescer o teor relativo do metal mais nobre no depósito, enquanto que, nas ligas anômalas provoca um aumento do metal menos nobre até um limite e então começa a diminuir.

A influência da densidade de corrente na deposição do Ni-Fe é também observada por Horkans [16]. Ele mostra que a porcentagem de ferro no

depósito aumenta com a densidade de corrente até atingir um máximo, diminuindo depois. Ao aumento do teor de ferro no depósito com o aumento da densidade de corrente, ele atribuiu a elevação do pH devido ao aumento da evolução de hidrogênio com a conseqüente formação de hidróxido ferroso. Já a explicação para a redução do teor de ferro, a partir de um certo limite de corrente, é dada como sendo devido a limitação de velocidade de difusão iônica do hidróxido ferroso a qual reduz a velocidade de deposição do ferro.

3. TEMPERATURA

Na temperatura ambiente e à baixas temperaturas a eletrodeposição de Ni-Fe é considerada uma codeposição anômala. Em altas temperaturas a codeposição deixa de ser anômala para tornar-se uma codeposição normal, provocando assim uma diminuição no teor relativo de ferro contido no depósito. O aumento da temperatura, em princípio, deveria favorecer a deposição de ferro pelo aumento da convecção e da difusão do hidróxido ferroso na camada catódica, mas o aumento da temperatura provoca também a diminuição da polarização, a qual favorece a deposição do níquel. [15]

4. AGITAÇÃO

O efeito da agitação do banho na composição do eletrodepósito de Ni-Fe depende da densidade de corrente usada. Em densidade de corrente de 1 ou 2 A/dm², um aumento na agitação aumenta o ferro contido no depósito, enquanto que a 0,5 A/dm² é observado que a porcentagem de ferro diminui com o aumento da agitação. [17]

Dahms e Croll [15] observaram que a reação de deposição de níquel é inibida quando o ferro é codepositado. Este efeito aumenta com a agitação, pois um aumento na rotação aumenta o transporte de massa na deposição dos íons metálicos. A inibição do níquel depende do fluxo de Fe²⁺ na superfície do eletrodo.

5. EFEITO DO pH

O efeito do pH também está relacionado com a densidade de corrente aplicada. Por exemplo, em densidade de corrente de 2A/dm², com a elevação de pH há uma diminuição do teor de ferro no depósito, enquanto que em densidade de corrente de 0,25 A/dm², com a elevação do pH há um aumento do teor de ferro no depósito. [18]

Observa-se também, que num eletrólito de Ni e Fe complexado com citrato, aumentando-se o pH aumenta-se o teor de Ni no eletrodepósito.

Um eletrólito de Ni e Fe, na ausência de complexante, é normalmente operado em pH em torno de 2 e o limite máximo é 4 para prevenir a precipitação de hidróxidos metálicos. [19]

Segundo Kieling e Nautone [20] as soluções de Ni e Fe complexadas com citrato, em $\text{pH} = 2$, são aquelas que produzem ligas com maior conteúdo de ferro e mais baixa eficiência catódica. Esta condição, pelo fato de fornecer íons H^+ em maior quantidade para a região catódica, pode fazer com que uma maior parte da corrente aplicada seja utilizada para reduzi-los, acarretando, assim, uma elevação do pH e proporcionando a formação de filme de hidróxidos.

6. EFEITO DO COMPLEXANTE

Compostos orgânicos e inorgânicos são adicionados ao eletrólito de Ni-Fe com o objetivo de formar complexos, evitando a precipitação do ferro. Os complexantes mais utilizados são: citrato, oxalato, tartarato, etc.

O citrato é um complexante bastante utilizado no banho de Ni e Fe, numa quantidade usual de 15 g/L. [11]

Quanto maior a quantidade de citrato no banho mais elevado será o teor de ferro no depósito. Por outro lado um eletrólito de Ni e Fe complexado com oxalato provoca um aumento no teor de níquel, pois o oxalato forma complexos mais estáveis com Ni do que com o Fe.

7. OUTROS ADITIVOS PRESENTES NO ELETRÓLITO DE Ni e Fe

O ácido bórico e o acetato tem a função de tamponamento no eletrólito. O ácido bórico parece atuar de modo a dificultar a formação de hidróxidos, seja por adsorção superficial, seja por tamponamento superficial. [21]

A sacarina é adicionada para reduzir o "stress" no depósito, o laurilsulfonato de sódio como agente molhador e de brilho, e o ácido ascórbico para evitar a oxidação do ferro, evitando assim uma diminuição de concentração de íons Fe^{2+} . [22]

2.6. APLICAÇÕES DA LIGA Ni-Fe

Os eletrodepósitos de Ni-Fe tem sido utilizado em inúmeras aplicações:

- a) Em substituição ao níquel brilhante, o que representa uma economia no preparo da solução de 33%, pois a liga Ni-Fe é eletrodepositada com soluções mais diluídas proporcionando em consequência disto mais economia no tratamento de efluentes, pois haverá menos metal nas águas de lavagem. [23].

Neste caso o eletrodepósito contém 1 a 5% de Fe.

- b) Como revestimento dos eletrodos das células, de produção de hidrogênio em substituição ao Ni Watts tradicionalmente usado. O ferro presente no depósito de Ni-Fe tem atividade eletrocatalítica. Singh [24] observou que, eletrodepósitos de Ni-Fe com 17,9% de Fe (poroso) possui características eletrocatalíticas na reação de evolução de oxigênio na eletrólise da água. Os eletrodepósitos obtidos por Singh eram de 15,6-38,5% de Fe no depósito.

- c) A liga binária de Ni-Fe do tipo INVAR (64% Fe, 36% Ni) e a liga ternária SUPER INVAR (64% Fe, 31% Ni, 5% Co) com baixo coeficiente de expansão térmica a baixas temperaturas é aplicada em guias microondas, suporte de laser, nos tanques de armazenamento de gás natural, em instrumentos ópticos, placas de circuito impressos, espaço naves, etc. A liga ternária SUPER INVAR apresenta coeficiente de expansão térmica mais baixo que a liga binária INVAR. [25]
- d) A liga Permalloy com propriedades magnéticas, obtida em banho complexado com citrato tem sido utilizada há mais de dez anos para obter filmes finos ferromagnéticos utilizados nos elementos de memória dos computadores. A proporção no banho é de 80:20 Ni-Fe. [14,21]

CAPÍTULO III

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. Preparação do Eletrodos

Os eletrodepósitos de Ni-Fe foram obtidos sobre substratos de aço-carbono e latão. Os eletrodepósitos sobre aço-carbono foram utilizados no levantamento das curvas de polarização anódica e catódica, em eletrólito de KOH 6M, e também para a sua caracterização por microsonda eletrônica, raios-X e medidas de espessura. Os depósitos obtidos sobre substrato de latão foram usados para análise da resistência à corrosão do revestimento em meio ácido e também foram caracterizadas da mesma forma que os de sobre aço-carbono.

Chapas de aço-carbono e latão foram cortadas e em seguida sofreram um pré-tratamento necessário para obtenção de eletrodepósitos com aderência. As amostras foram imersas numa solução de decapagem (HCl 30%), por um tempo de 2 a 3 minutos. Nesta etapa do processo assegura-se a remoção de impurezas e óxidos presentes na superfície do substrato. Após a decapagem as amostras foram lavadas em água deionizada e posteriormente colocadas num desengraxante químico comercial, à temperatura de 80°C, por um tempo de 4 minutos.

Obedecendo a seqüência de preparação da superfície, as amostras passaram por um desengraxamento eletrolítico, com o eletrólito do desengraxe químico a uma densidade de corrente de 5 A/dm². Os substratos permaneceram 2 minutos em corrente catódica e o mesmo tempo para corrente anódica. Com o desengraxe químico e eletrolítico garantimos uma superfície totalmente limpa, isenta de manchas e gorduras. Os substratos foram lavados novamente em água deionizada e colocados numa solução de HCl 5% por 30 segundos. Esta solução ácida, além de provocar uma ativação da superfície para a eletrodeposição, também elimina qualquer resíduo alcalino proveniente dos desengraxantes. Terminada esta etapa do pré-tratamento, as amostras foram consideradas prontas para eletrodeposição. [10]

3.2. Eletrólitos

Os produtos químicos utilizados na montagem de todos os eletrólitos foram de qualidade **P.A.**

A concentração de sais presentes nas soluções foi determinada por titulação complexo métrica. Para a determinação do níquel, utilizamos como indicador Murexida ($C_8H_8N_6O_6 \cdot H_2O$) e para a determinação do ferro, o ácido 5-sulfosalicílico ($C_7H_6O_6S \cdot 2H_2O$). Como titulante, tanto para o ferro como para o níquel utilizamos o ácido etilenodiaminotetracético (E.D.T.A.) 0,1 M. [26]

Trabalhamos com dois tipos de eletrólitos, um com alta e outro com baixa concentração de Fe.

Eletrólito I

Para a codeposição de Ni e Fe utilizou-se o eletrólito de Watts (0,9 M de $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$; 0,2 M de $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$; 0,5 M de H_3BO_3), acrescido de sulfato ferroso e de citrato de amônio. Foram estudados depósitos obtidos com diferentes concentrações de sulfato ferroso. As amostras identificadas por I3 foram obtidas num eletrólito com 0,3M de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 0,03M de $(\text{NH}_4)_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ e as amostras I6 e I8 num eletrólito com 0,6 e 0,8 M de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 0,06 e 0,08 M de $(\text{NH}_4)_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ respectivamente.

As condições de deposição foram: temperatura: 60°C; pH: 4,0; agitação: mecânica; densidade de corrente: 1 A/dm²; tempo de deposição: 45 minutos e ânodos de níquel.

Estas condições são as normalmente utilizadas para a deposição de Ni em eletrólito de Watts. A agitação mecânica é essencial, pois a agitação a ar induz a precipitação do Fe em solução. Também é essencial a adição do complexante, neste caso o citrato de amônia, devido a facilidade de precipitação do ferro. A relação citrato de amônia/sulfato ferroso = 1/10 foi mantida constante e foi escolhida com base nos dados da literatura. [13]

Eletrólito II

Os eletrodepósitos de Ni-Fe com baixa concentração de ferro foram obtidos num eletrólito com baixo teor de ferro e com aditivos orgânicos com a seguinte composição: $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,8M; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $4,5 \times 10^{-3}$ M; NaCl 0,2M; H_3BO_3 0,4 M; laurilsulfonato de sódio 1×10^{-3} M; sacarina 4×10^{-3} M.

As condições de deposição foram: temperatura: 50°C; pH: 2,7; agitação: magnética. De acordo com a literatura este eletrólito pode operar com uma grande variação de densidade de corrente (0,6 - 7,5 A/dm²). [3]

As amostras identificadas por **IIA** e **IIB** foram obtidas com densidade de corrente de 0,6 e 1,4 A/dm² respectivamente. Estas amostras com aproximadamente 10 microns de espessura foram utilizadas para o levantamento das curvas de polarização anódicas nos ensaios de corrosão.

Para analisar o efeito de densidade de corrente na composição do depósito de Ni-Fe obtivemos as amostras **IIC** com 2A/dm² e **IID** com 7,5 A/dm².

A amostra **IIC** foi utilizada também para: medir a espessura do eletrodepósito e conseqüentemente verificar a eficiência no processo de deposição; analisar a estrutura dos eletrodepósitos por difração de Raios-X.

Para a deposição de Ni e Ni-Fe utilizamos uma fonte de tensão estabilizada marca Tectrol-modelo TCA 120-02, um potenciostato marca FAC 200 A e um multímetro marca Tegan modelo 132-C.

Após a obtenção dos depósitos de Ni-Fe nas soluções com alto teor de sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) fizemos uma ativação com H_2SO_4 0,05M por um tempo de 20 min e 40 min.

3.3. Composição e Estrutura dos Eletrodepósitos

Utilizamos um equipamento de microssonda eletrônica marca CAMBRIDGE STEREOSCAN modelo 240 MK-3 para determinar a composição relativa das amostras. A estrutura foi analisada por Difractometria de Raios-X, com tubo de cobre, usando o equipamento: RIGAKU GEIRGERFLEX.

Estes processos de caracterização das amostras foram realizadas no Laboratório de Metalografia e Microscopia Eletrônica do Departamento de Materiais da Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP.

3.5. Curvas de Polarização

- 1 - Utilizou-se um potenciostato PAR-273, acoplado a um microcomputador PC através de uma interface construída no Laboratório de Hidrogênio da UNICAMP. (Fig.1).

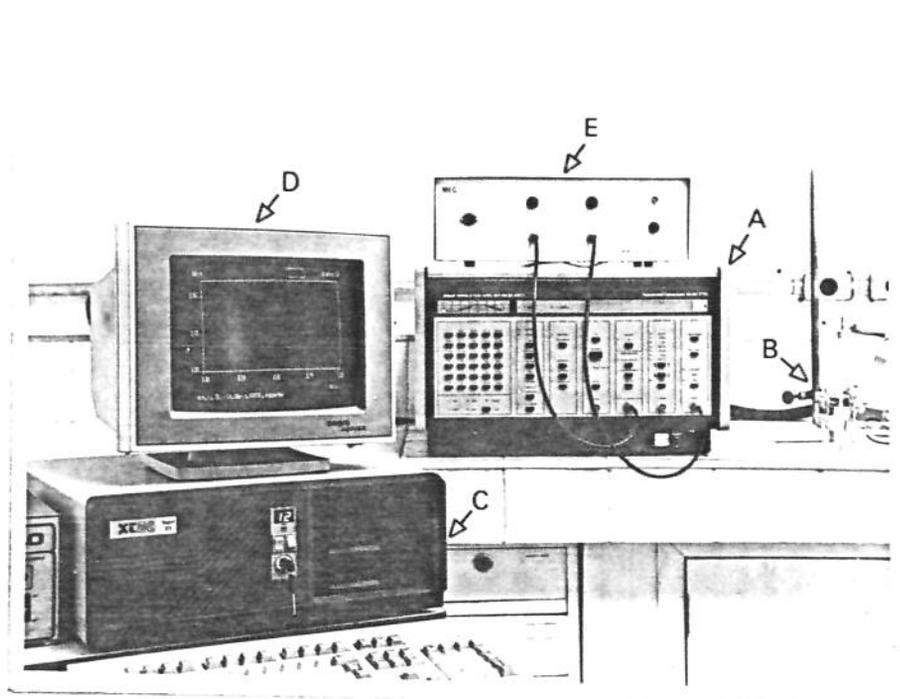


Fig.1. Equipamento utilizado para o levantamento das curvas de polarização

- A: Potenciostato; B: Célula de Polarização
C: Microcomputador; D: Monitor de Vídeo;
E: Interface

2. Foram utilizados eletrodos de aço carbono embutidos em teflon e foram levantadas curvas de polarização catódica e anódica, em uma célula eletroquímica tipo H, com eletrólito de KOH 6M, a 70°C. Os potenciais foram medidos em relação a um eletrodo de referência de Ag/AgCl, utilizando-se uma lâmina de platina como contra-eletródo, a uma velocidade de varredura de 20 mV/s. A célula eletroquímica foi feita em Pyrex com dois compartimentos, o maior para o eletrodo de trabalho como é mostrado nas Figuras 2 e 3.

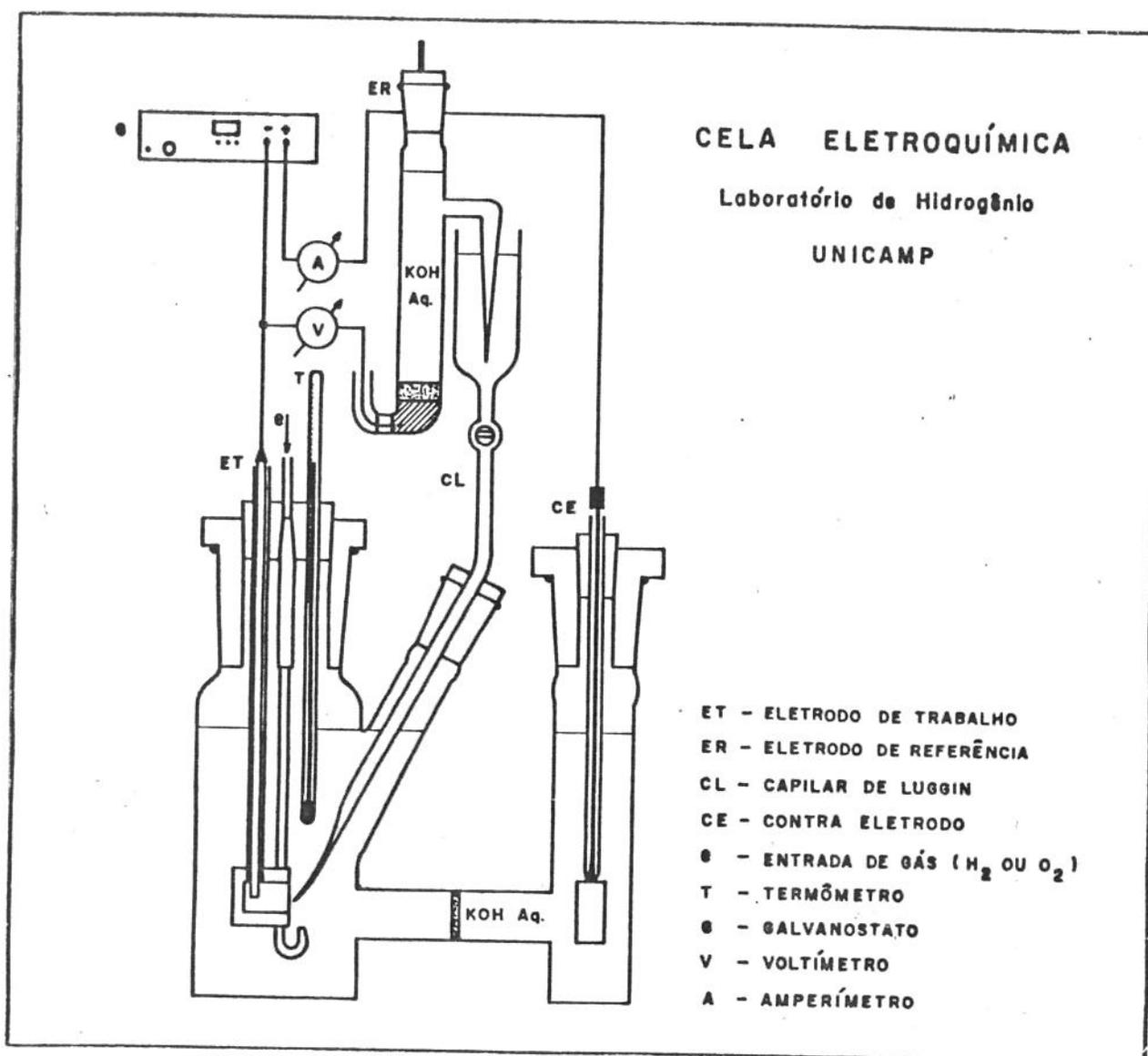


Fig 2 - Esquema da célula eletroquímica

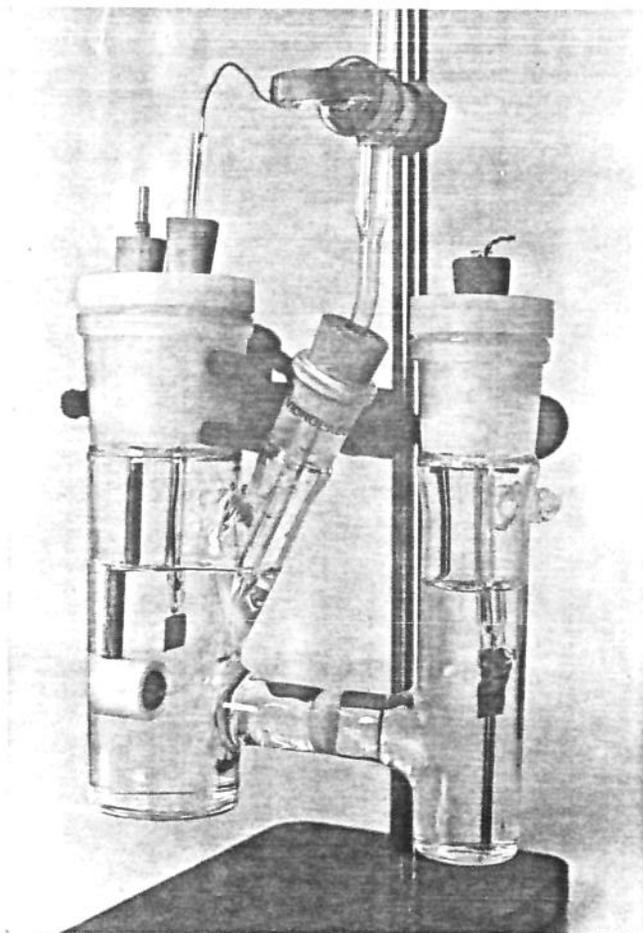


Fig 3 - Célula eletroquímica

A medida do potencial do eletrodo de trabalho é feita através de um capilar de Luggin, que é introduzido na entrada lateral localizada no compartimento do eletrodo de trabalho, cuja ponta é colocada próxima ao eletrodo de trabalho.

O contato elétrico dos eletrodos de trabalho embutidos em teflon é feito por uma haste de latão embutida em um tubo de vidro e vedada com resina epóxi. A temperatura da solução foi mantida constante utilizando-se um banho-maria com controlador de temperatura.

As curvas de polarização nas soluções de deposição foram obtidas usando-se como eletrodo de trabalho uma lâmina de platina com 2 cm² de área, eletrodo de referência de calomelano saturado e com velocidade de varredura de 2,0 mV/s.

3.6. Ensaio de Corrosão

Os ensaios de corrosão foram realizados através de técnicas eletroquímicas. Foram obtidas as curvas de polarização anódicas das amostras depositadas. As polarizações foram feitas com a utilização de um Potenciostato/Galvanostato da marca Princeton Applied Research (PAR) modelo 173 A com monitoramento pelo Programa de Corrosão, modelo 342 (PAR).

Foi utilizada uma célula eletroquímica com entrada e saída de gás e três entradas para eletrodos; eletrodo de trabalho, eletrodo de referência e contra-eletrodo. O eletrodo de referência adotado foi o de Calomelano Saturado e o contra-eletrodo ou eletrodo auxiliar foi de platina. Os eletrodos de trabalho tiveram suas áreas úteis delimitadas com a fixação de uma fita adesiva, com exposição de 0,25 cm². As amostras depositadas foram decapadas em HCl (10%), lavadas em água destilada e secadas em secador manual.

A solução de teste foi; H₂SO₄ 0,05N, deaerada através do borbulhamento de gás nitrogênio, para eliminação do oxigênio dissolvido na solução, que pode influenciar nos resultados. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente.

A técnica empregada na obtenção das curvas foi a Varredura Anódica Linear, que consiste em fixar-se uma determinada velocidade de varredura do potencial e monitorar-se a variação de corrente desenvolvida no sistema. A velocidade de varredura adotada foi de 2,0 mV/s.

3.7. Medidas de Espessura dos Eletrodepósitos

As amostras eletrodepositadas foram cortadas no sentido transversal, em uma cortadora com disco abrasivo. Após o corte embutidas em baquelite e sofreram polimento mecânico até pasta de diamante (0,25 microns).

As espessuras foram medidas num banco metalográfico marca Neophot 32 Carl Zeiss.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E ANÁLISE DOS RESULTADOS

4.1. Introdução

No capítulo anterior descrevemos os ensaios realizados, o procedimento e os equipamentos utilizados na obtenção e caracterização dos eletrodépósitos de Ni-Fe. Neste capítulo serão apresentados e analisados os resultados obtidos.

4.2. Composição dos eletrodépósitos por microsonda eletrônica

Na tabela 4.2.1 apresentamos os resultados da análise qualitativa e quantitativa dos constituintes das superfícies eletrodepositadas obtidas, em microscópio eletrônico de varredura com sistema de micro-análise por energia dispersiva.

AMOSTRAS $i(A/dm^2)$; Fe[M]	% Ni	% Fe	% Co
I3 1 ; 0,3	52	48	-
I6 1 ; 0,6	58	42	-
I8 1 ; 0,8	45	55	-
IIA $0,6 ; 10^{-3}$	97	1,5	1,5
IIB $1,4 ; 10^{-3}$	97	1,5	1,5
IIC $2,0 ; 10^{-3}$	95	2	3
IID $7,5 ; 10^{-3}$	91,5	4	4,5

TABELA 4.2.1 - Composição dos Eletrodepósitos de Ni-Fe

Observamos que nas amostras eletrodepositadas no eletrólito I, com complexante e alto teor de ferro, o teor de ferro no depósito apresenta muito pouca alteração em função do aumento de sua concentração no banho.

No eletrólito II verificamos que a concentração de ferro permanece constante para as amostras com densidade de corrente de 0,6 a 2 A/dm^2 . Em

densidade de corrente elevada ($7,5 \text{ A/dm}^2$) (amostra II D) a concentração de Ferro no depósito aumenta significativamente.

Nas amostras com baixo teor de ferro foi detectada a presença de cobalto. Verificamos a fonte desta contaminação de Co e constatamos que foi introduzida pelo sal de sulfato de níquel P.A utilizado. Nas amostras com alta concentração de ferro não foi observada a presença de Co, pois a grande quantidade de ferro na amostra impediu sua identificação.

4.3. Medidas de Espessura dos eletrodépósitos

AMOSTRA	ESPESSURA (MICRONS)	EFICIÊNCIA DO BANHO (%)
I3	7,8	82
I6	6,3	66
I8	6,6	69
IIC	17,0	92

TABELA 4.3.1 - Medidas de Espessura dos Eletrodépósitos

As medidas de espessura foram realizadas em dez pontos de cada amostra e os valores apresentados na tabela são a média aritmética dessas medidas

Com essas medidas e usando a composição das amostras, obtivemos uma estimativa na eficiência [6] do banho no processo de deposição, que aparece na última coluna da tabela **4.3.1**.

A eficiência do banho de níquel Watts é quase 100%. No caso do Ni-Fe com alta concentração de Ferro a eficiência do banho é mais baixa por causa da presença do sulfato ferroso e de complexante. Segundo a tabela **4.3.1**, observa-se que aumentando a concentração de Fe e complexante no banho diminui a eficiência. Enquanto que para o eletrólito com baixa concentração de ferro e sem complexante observamos que a eficiência é aproximadamente a mesma que do eletrólito de Ni Watts (aproximadamente 95 a 100 %).

4.4. Morfologia dos Eletrodepósitos

Os eletrodepósitos de Ni-Fe quanto a morfologia foram analisados por microscópio eletrônico de varredura, devido a maior profundidade de foco.

Podemos observar pelas fotos a seguir (**figuras 4.4.1 a 4.4.8**) que os revestimentos de Ni-Fe com alta concentração de Ferro possuem granulação mais grossa em comparação com os de baixa concentração. Provavelmente isto aconteça por causa da presença de aditivos orgânicos que provocam um nivelamento de superfície, também devida à da densidade de corrente maior e à baixa concentração de Fe em solução.

Observamos também que os eletrodepósitos tanto de baixo como de alto teor de ferro não apresentam trincas e há um recobrimento total do material base.

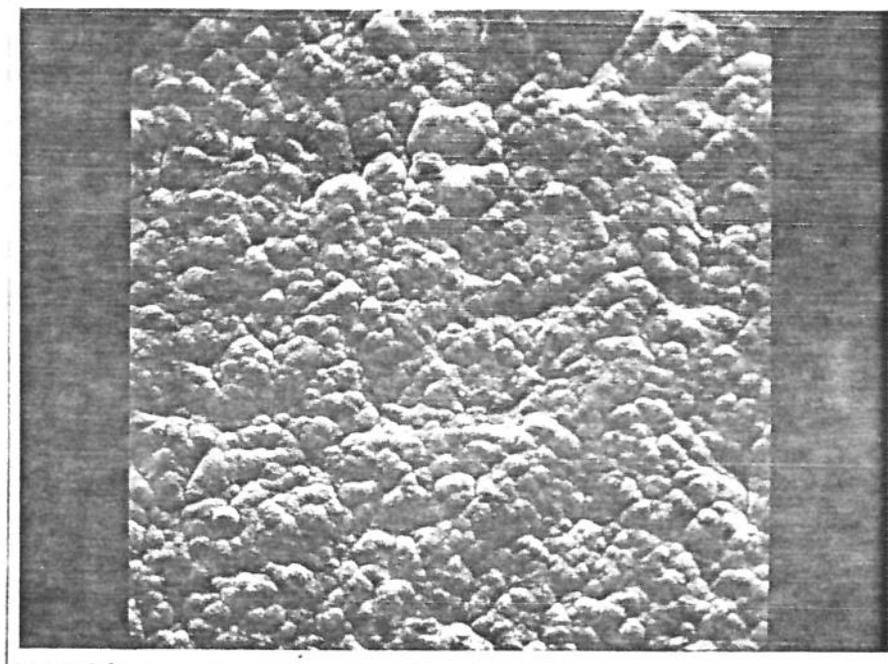


Fig 4.4.1 - Micrografia Eletrônica de Varredura da amostra I3 (Aumento: 500 X)

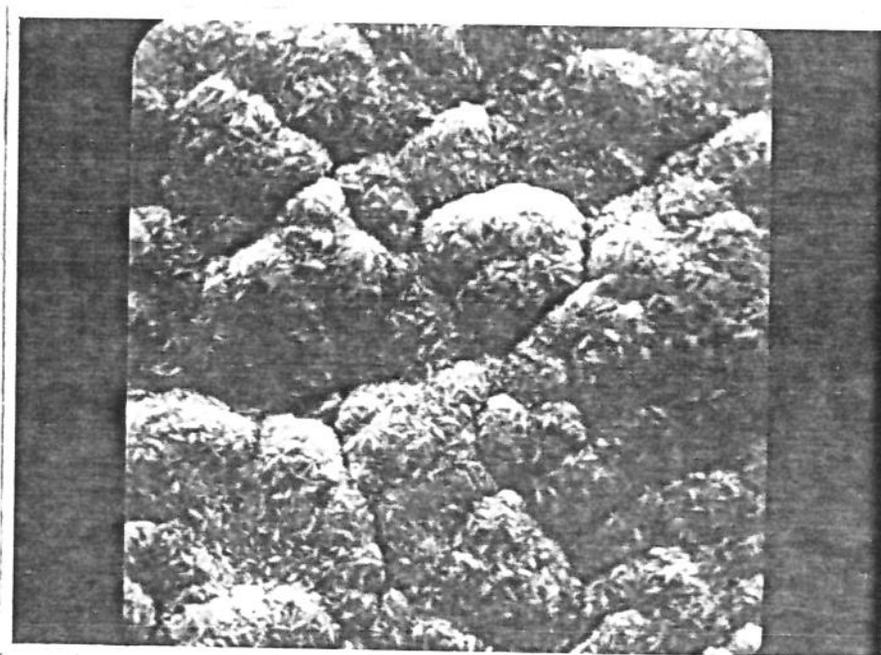


Fig 4.4.2 - Micrografia Eletrônica de Varredura da amostra I3 (Aumento: 2000 X)

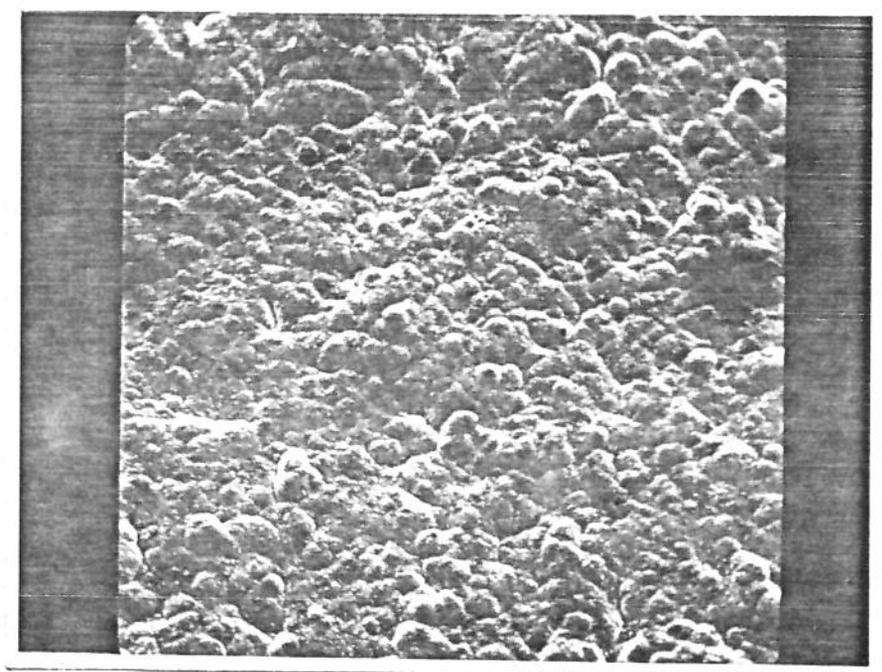


Fig 4.4.3 - Micrografia Eletrônica de Varredura da amostra I6 (Aumento: 500 X)

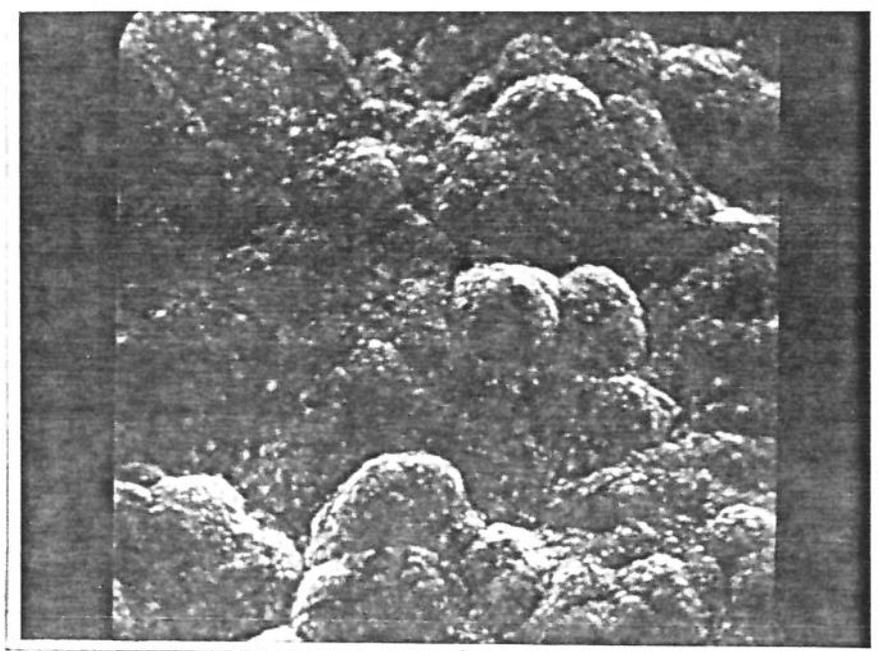


Fig 4.4.4 - Micrografia Eletrônica de Varredura da amostra I6 (Aumento: 2000 X)

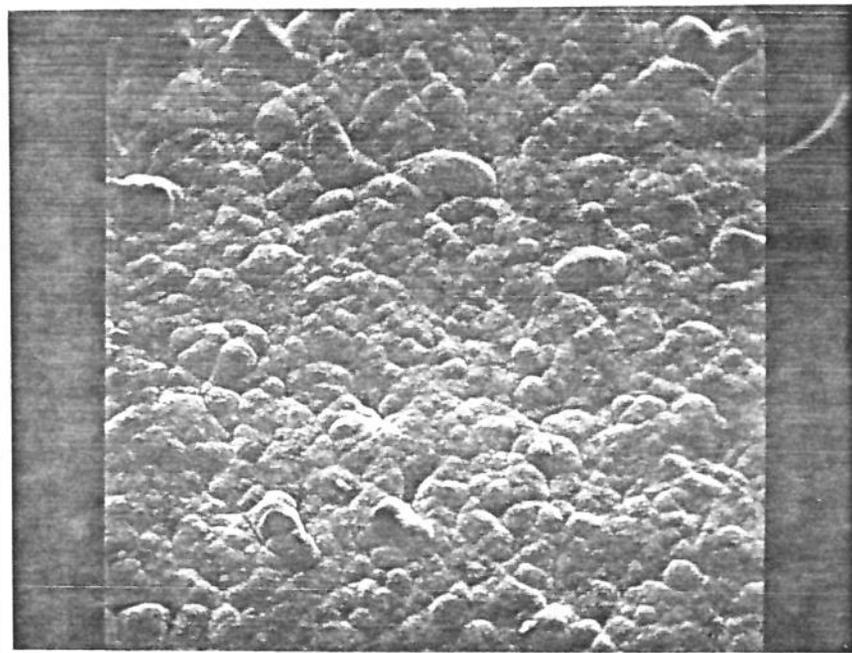


Fig 4.4.5 - Micrografia Eletrônica de Varredura da amostra I8 (Aumento: 500 X)

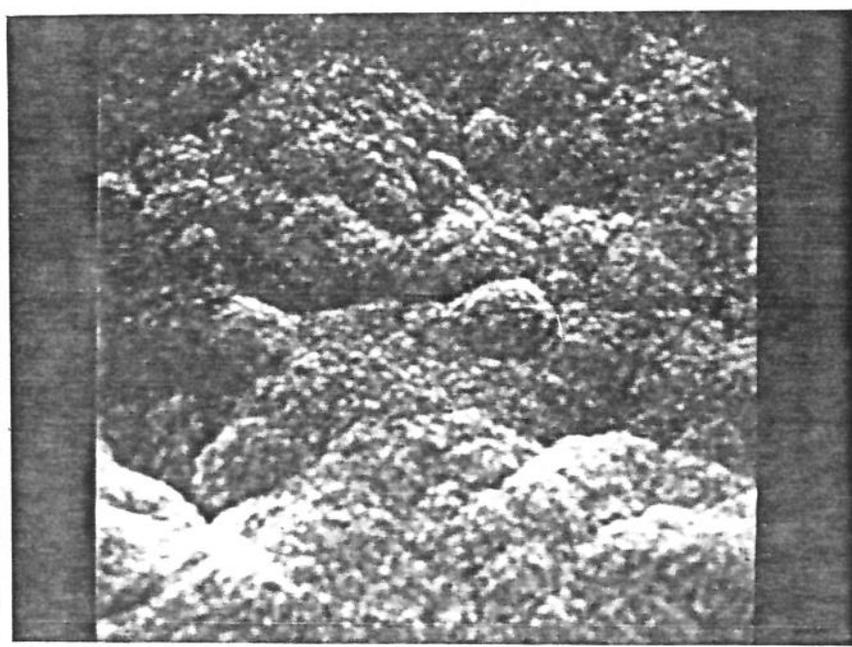


Fig 4.4.6 - Micrografia Eletrônica de Varredura da amostra I8 (Aumento: 2000 X)

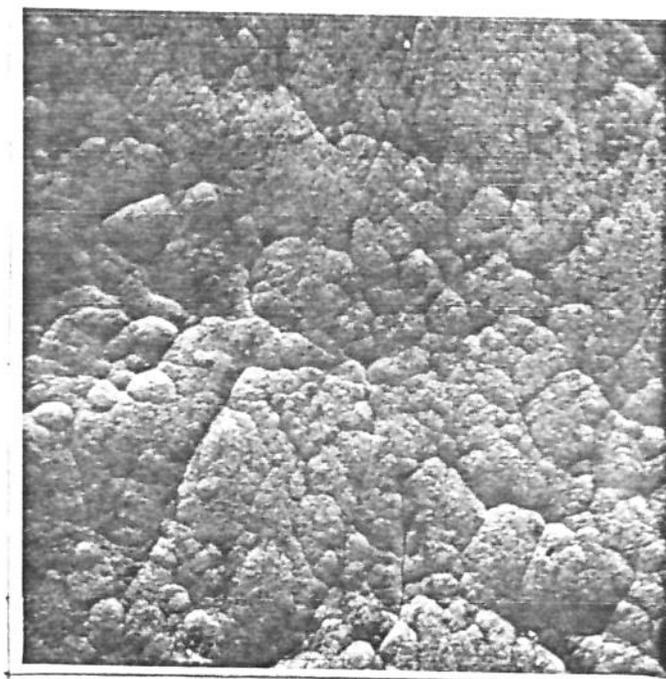


Fig 4.4.7 - Micrografia Eletrônica de Varredura da amostra II C (Aumento: 500 X)

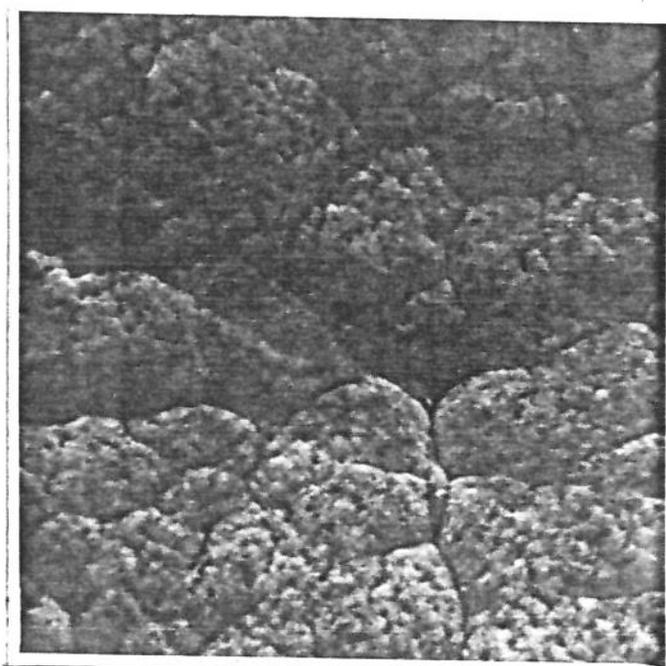


Fig 4.4.8 - Micrografia Eletrônica de Varredura da amostra II C (Aumento: 2000 X)

4.5. CURVAS DE POLARIZAÇÃO

A. Em solução de KOH 6M

No levantamento das curvas de polarização em KOH 6M trabalhamos para efeito de comparação com três superfícies tanto para as curvas anódicas como para as catódicas.

As voltametrias cíclicas anódicas (**Fig 4.5.1**) mostram um aumento da inclinação da curva ($i \times E$) para a superfície Ni-Fe - **I6** quando comparada com a superfície de Ni-Watts, tradicionalmente usada como superfície anódica na eletrólise. Esta variação de inclinação só ocorre após a ativação da superfície por um tempo de 20 min.

Nas voltametrias cíclicas catódicas (**Fig.4.5.2**) comparando-se o comportamento de superfície Ni-Fe (**I6**) com uma superfície de aço-carbono, observa-se também, que só após a ativação a superfície em estudo apresenta uma diminuição do sobrepotencial para uma dada densidade de corrente. [27]

Voltametrias Anódicas:

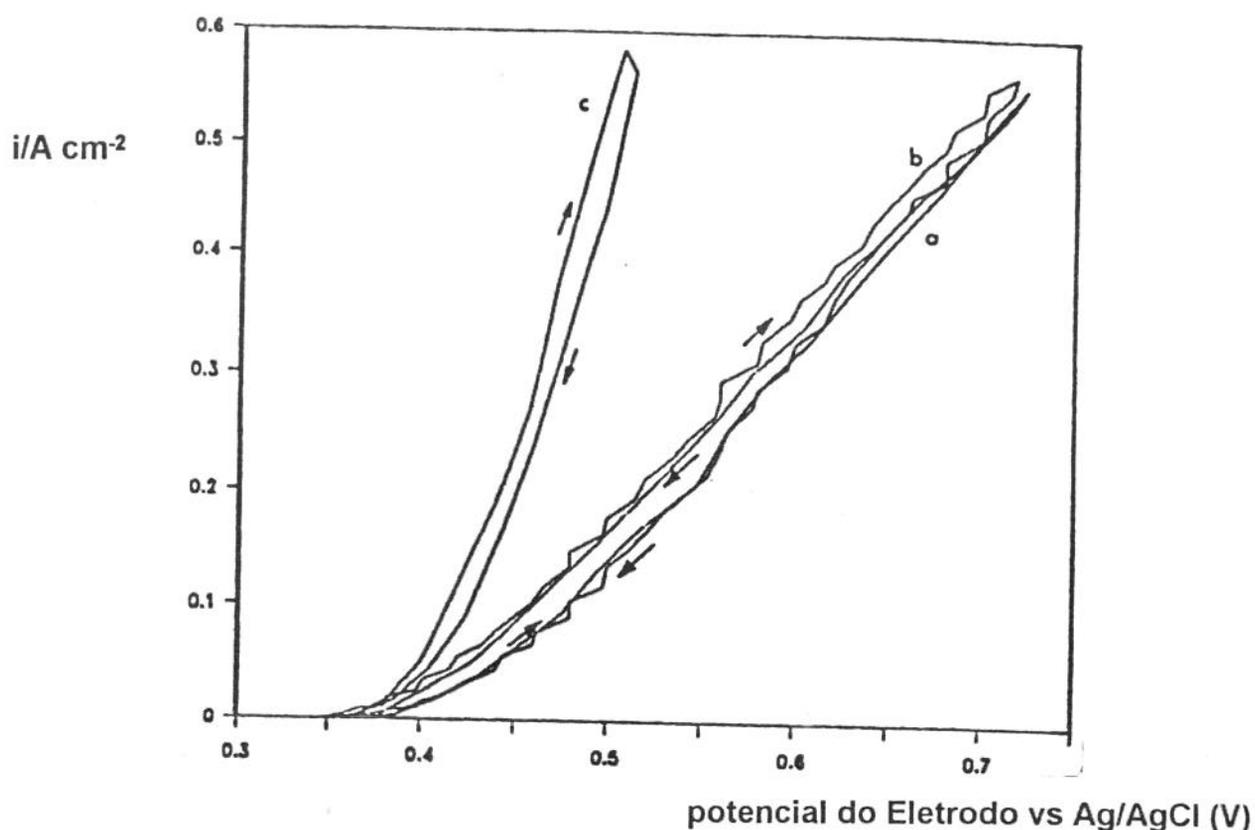


Fig 4.5.1 - Voltametria anódica: (a) Ni Watts; (b) Ni-Fe I6; (c) Ni-Fe I6 ativado

- a) O **Ni Watts** eletrodepositado é a superfície tradicionalmente usada nos ânodos dos eletrolisadores de produção de hidrogênio.
- b) O **Ni-Fe I6** foi escolhido para este tipo de aplicação por apresentar um maior teor de níquel no depósito que as amostras I3 e I8, o que, espera-se contribuir para aumentar o tempo de vida da superfície em KOH 6M.
- c) O **Ni-Fe I6 ativado** em solução de H₂SO₄ 0,05N com o objetivo de aumentar a rugosidade e obter-se conseqüentemente um aumento da área real do eletrodo ou uma diminuição do sobrepotencial de eletrólise. [1,2]

. Voltametrias catódicas

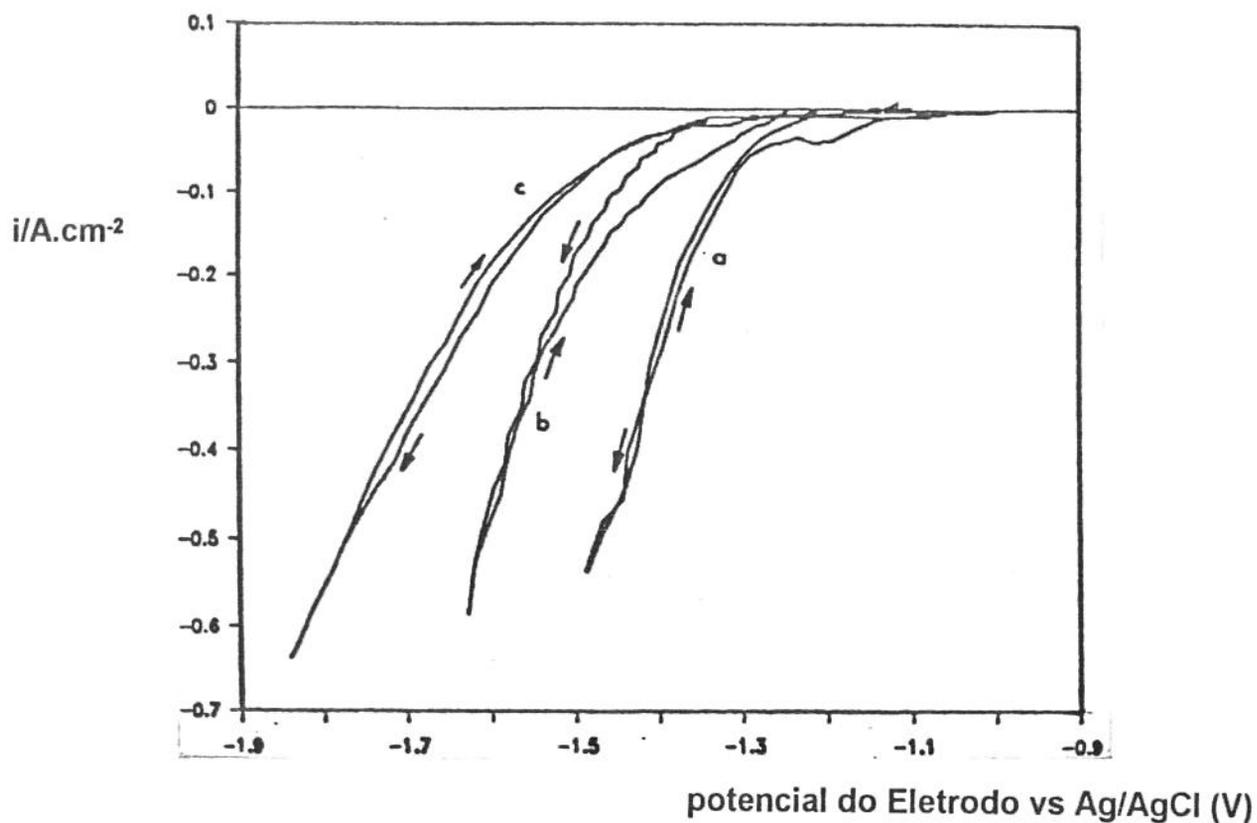


Fig 4.5.2 - Voltametria catódica: (a) Ni-Fe - I6 ativado; (b) aço-carbono;
(c) Ni-Fe-I6

a) Ni-Fe I6

b) aço-carbono

c) Ni-Fe I6 ativado

Neste caso usou-se como superfície referência a de aço-carbono, sem revestimento, que em geral é utilizada como catodo em eletrolisadores convencionais. [1]

B. Em solução de H_2SO_4 0,05 N

Nas amostras com baixo teor de ferro, obtidas no eletrólito II verificamos sua resistência à corrosão em meio ácido através de técnicas eletroquímicas. Obtivemos assim as curvas de polarização anódicas das amostras de Ni-Fe e Ni Watts. O revestimento de Ni Watts é utilizado para a comparação dos resultados.

A espessura dos eletrodepósitos ensaiados foi de 10 microns obtidos com a variação do tempo de deposição, pois trabalhamos com densidade de corrente variada. Para os eletrodepósitos de Ni-Fe utilizamos duas densidades de corrente de 1,4 e 7,5 A/dm^2 e para o Ni Watts 1 A/dm^2 . [28]

Os aditivos orgânicos presentes no eletrólito de Ni e Fe não interferiram na resistência à corrosão do depósito na solução testada. [29]

As figuras 4.5.3 à 4.5.5 mostram as curvas obtidas

$E \times 10^{-3}/V.$ vs. ECS

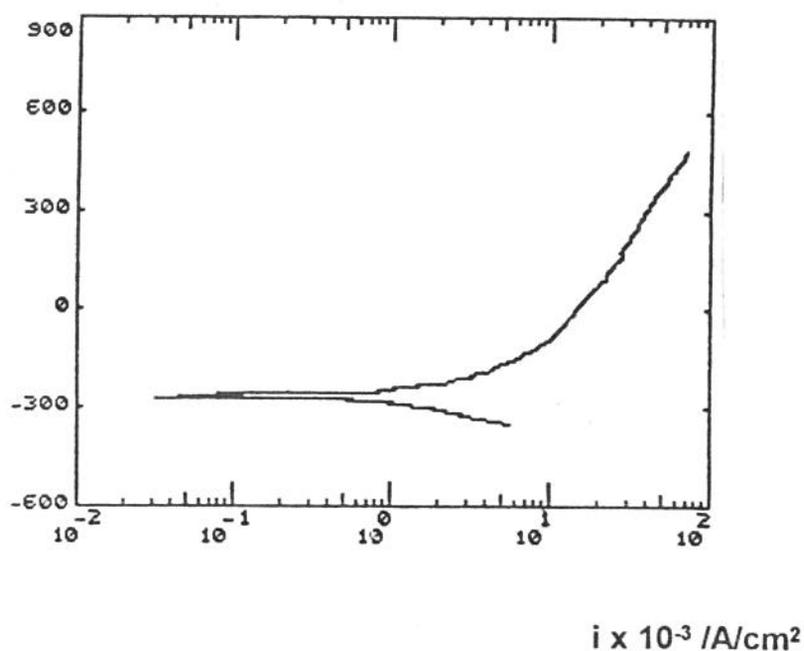


Fig. 4.5.3 - Curva de Polarização Anódica do Ni Watts

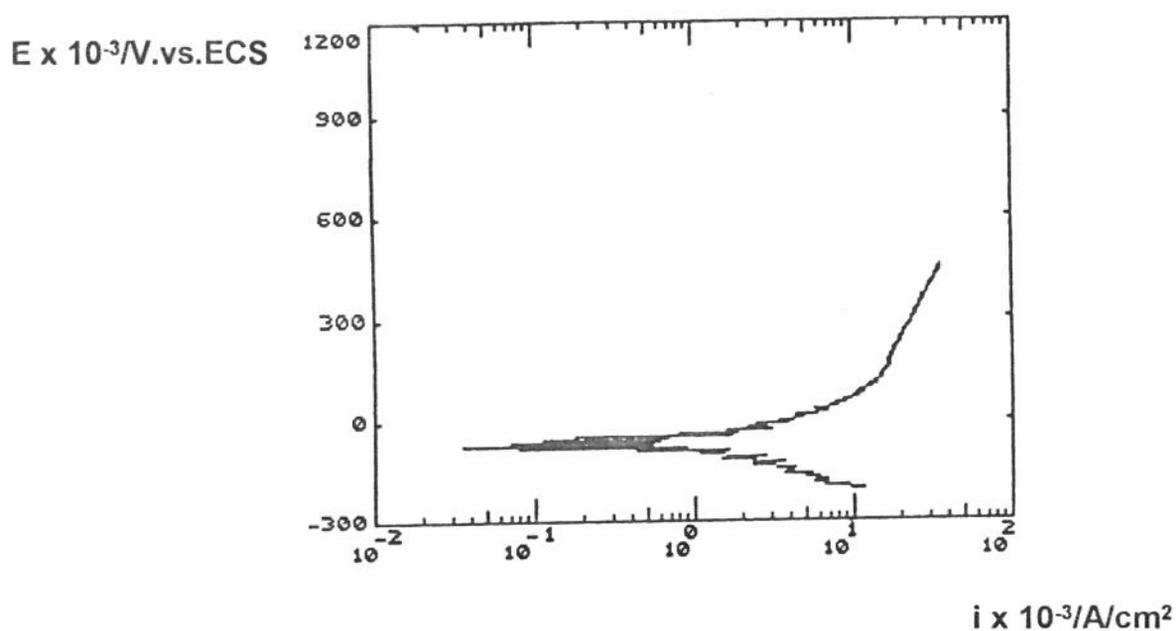


Fig 4.5.4 - Curva de Polarização anódica da amostra eletrodepositada no eletrólito II com $1,4 A/dm^2$

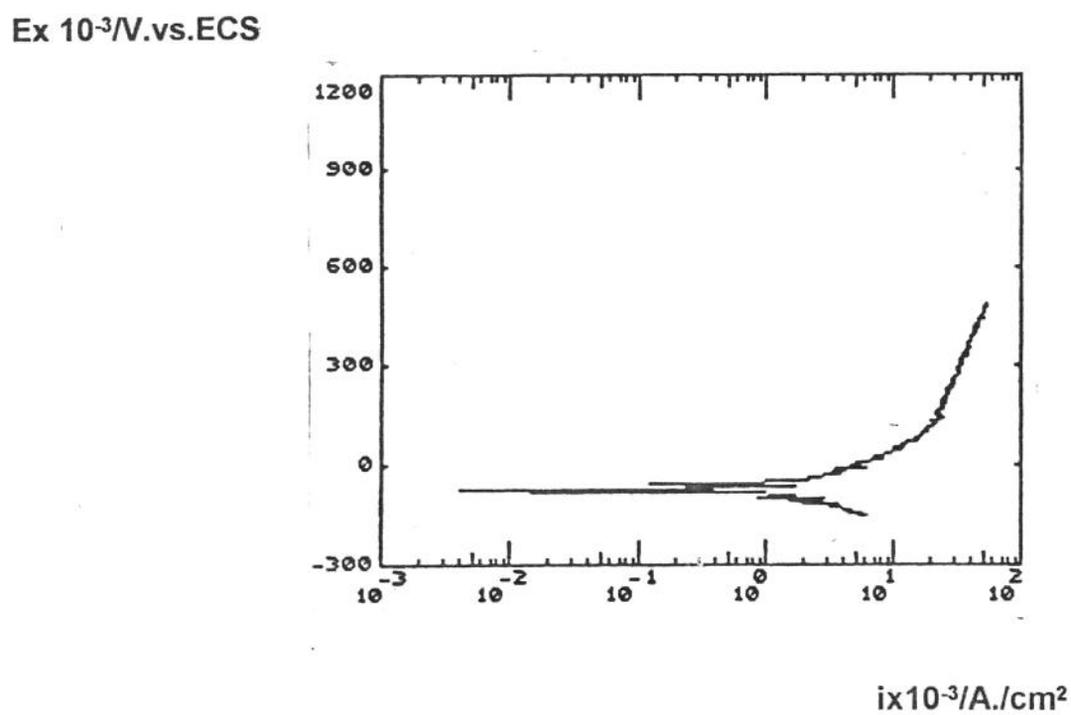


Fig 4.5.5 - Curva de Polarização anódica da amostra eletrodepositada no eletrólito II com $7,5 A/dm^2$

A partir dos dados coletados, utilizou-se a técnica de Polarização de Resistência para obtenção da Corrente de Corrosão (i_{corr}). [30]

A tabela 4.5.1 apresenta os resultados de Polarização de Resistência.

AMOSTRA	ECORR (mV)	ICORR ($\mu A/cm^2$)
Ni Watts	- 264	1,2
Ni - Fe (1,4)	- 68	1,7
Ni - Fe (7,5)	- 73	2,5

Tabela 4.5.1 - Parâmetros obtidos na Polarização de Resistência, em H_2SO_4 0,05 N para as amostras deoositadas

Na tabela 4.5.1 observou-se que, as amostras de Ni-Fe apresentaram valores de E_{corr} menos negativo que a de Ni Watts, concluindo-se que as amostras eletrodepositadas de Ni-Fe possuem maior resistência à corrosão que o Ni Watts.

C. Nas soluções de deposição

As voltametrias na solução de deposição foram feitas para se verificar a possibilidade de se obter informações qualitativas sobre a solução (região catódica) e sobre os depósitos (região anódica).

As voltametrias na solução de deposição de Ni Watts apresentadas possibilitam a análise comparativa dos depósitos em relação ao Ni-Fe e também observar o efeito do complexante na deposição do níquel.

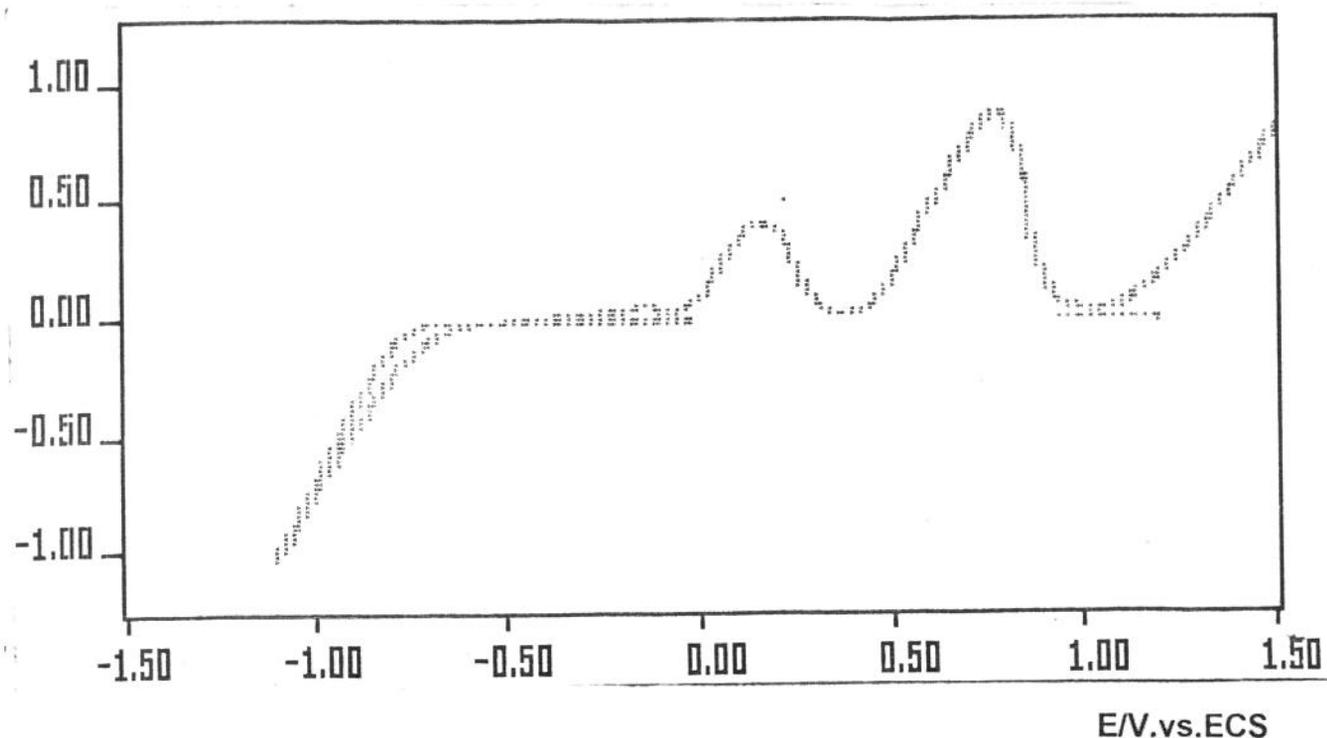
$I \times 10^{-1}/A$ 

Fig. 4.5.6 - Eletrólito de Ni Watts, 60°C, $v = 10$ mV/s

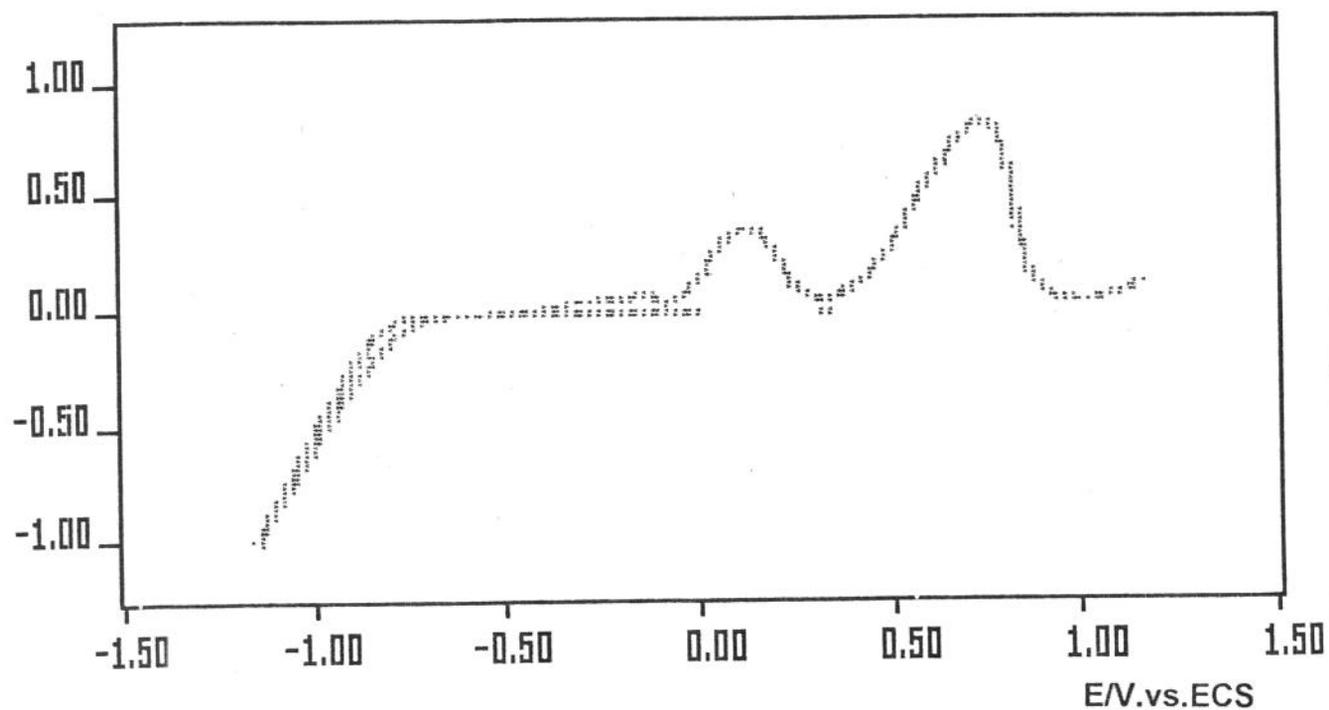
 $I \times 10^{-1}/A$ 

Fig. 4.5.7 - Eletrólito de Ni Watts com adição de 15 g/L do complexante citrato de sódio, $t = 60^\circ\text{C}$, $v = 10$ mV/s

Comparando-se as medidas apresentadas nas Fig. 4.5.6 e 4.5.7, obtidas no banho de Watts sem e com complexante, observa-se que o mesmo não influencia a deposição do Ni. Observa-se também, na região anódica, o aparecimento de dois picos bem definidos, provavelmente devido à passivação do Ni depositado durante a varredura catódica.

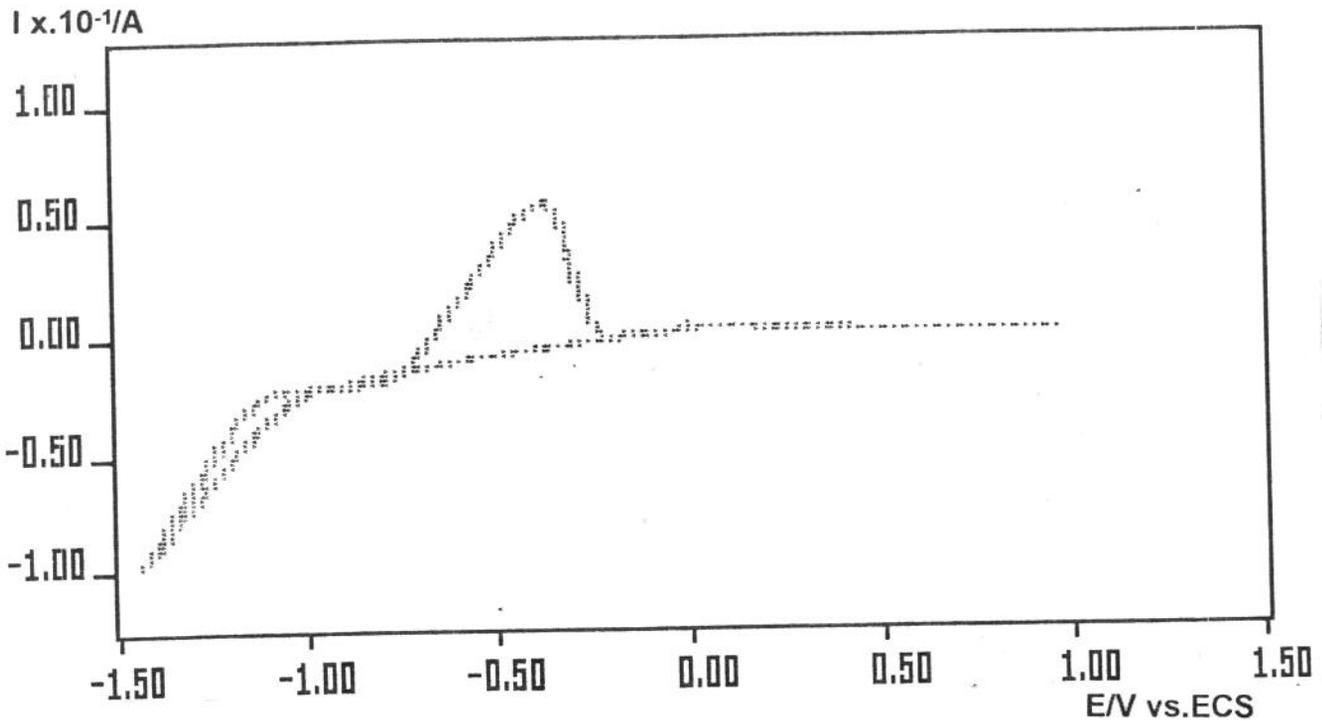


Fig. 4.5.8 - Eletrólito com 80 g/L de FeSO_4 e 15 g/L do complexante citrato de sódio, 60°C , $v = 10 \text{ mV/s}$

Comparando-se a Fig 4.5.8 com a Fig 4.5.7 verifica-se que o potencial para a deposição do Fe numa solução com complexante é maior do que para o Ni. Isto dificulta a deposição preferencial do Fe, que ocorreria numa solução sem complexante [13]

Também, na Fig 4.5.8, observa-se o pico de dissolução do Fe que ocorre numa região mais catódica, em comparação à dissolução do Ni.(Fig 4.5.7)

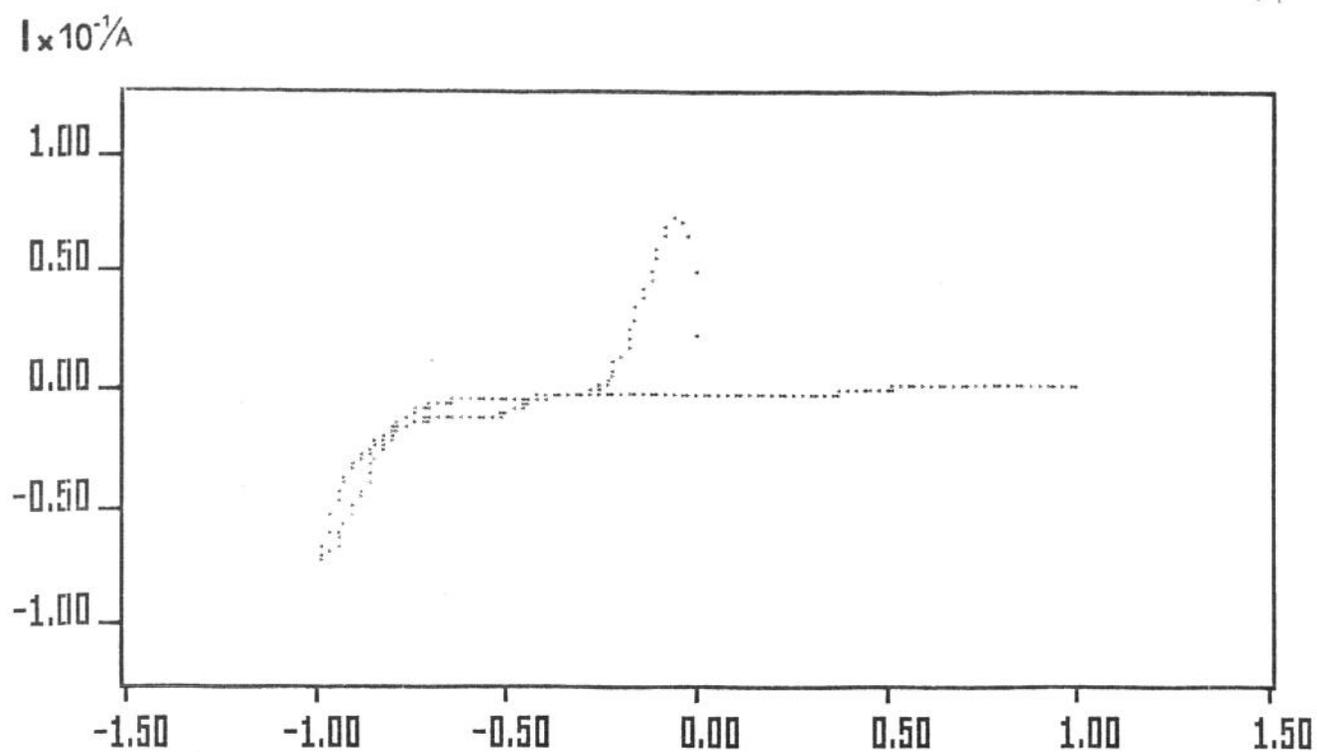


Fig. 4.5.9 - Eletrólito de Ni/Fe, 60°C, $v = 10$ mV/s

E/V vs.ECS

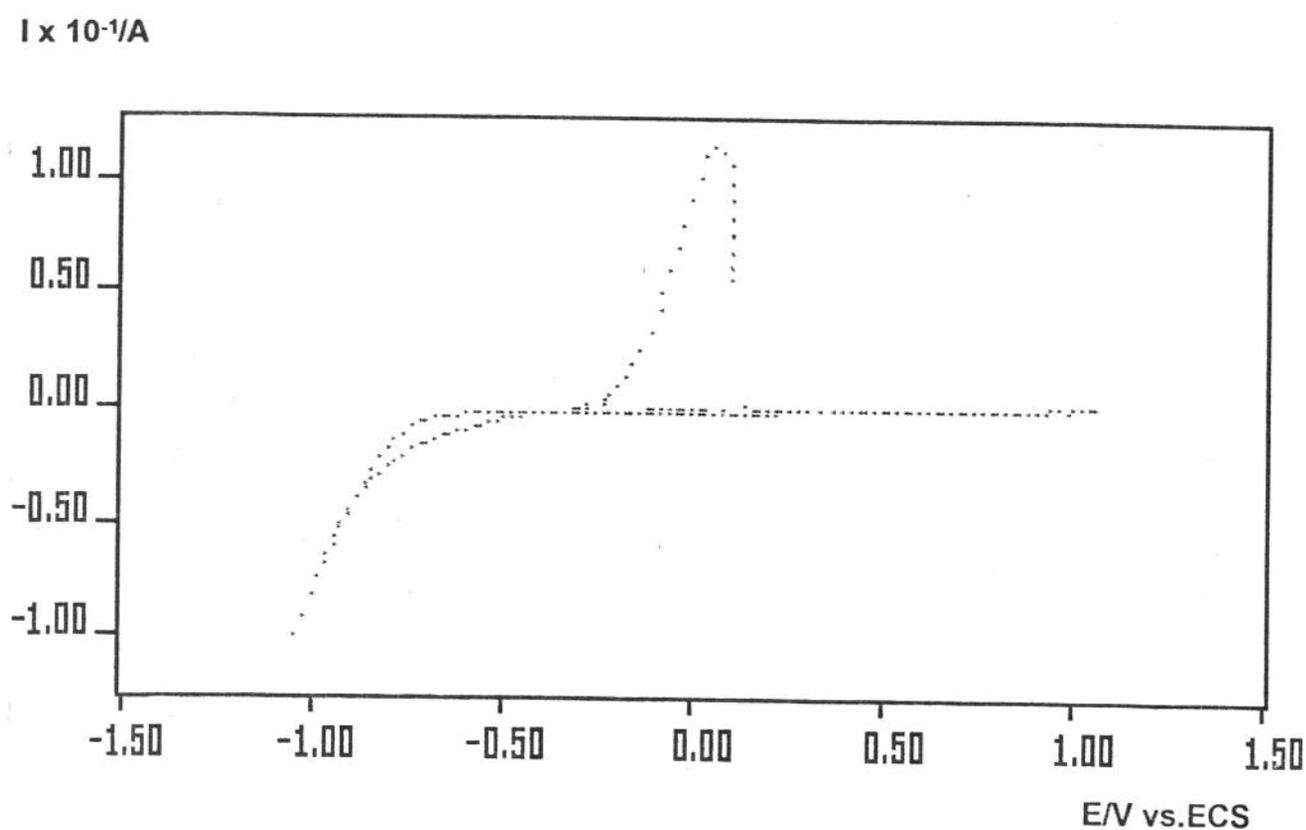


Fig. 4.5.10 - Eletrólito de Ni/Fe, sem íons de Fe, 60°C, $v=20$ mV/s

E/V vs.ECS

As figuras 4.5.9 e 4.5.10 (sem íons de Fe) são as voltametrias na solução usada para obtenção dos depósitos com baixa concentração de Fe. O pH (2,7) desta solução é ácido, não se observa a passivação do depósito e nem a presença do Fe, pois aparece um único pico de dissolução. Comparando-se a Fig. 4.5.9 com a Fig.4.5.7 (Ni Watts, pH=4,8) observamos que, na solução de Watts há o aparecimento de dois picos bem definidos provavelmente provocados pela passivação do Ni durante a deposição

As figuras 4.5.11, 4.5.12 e 4.5.13 são as voltametrias obtidas em soluções com concentração crescentes de íons de Fe e de complexante, mantendo-se fixa a concentração de íons de Níquel.

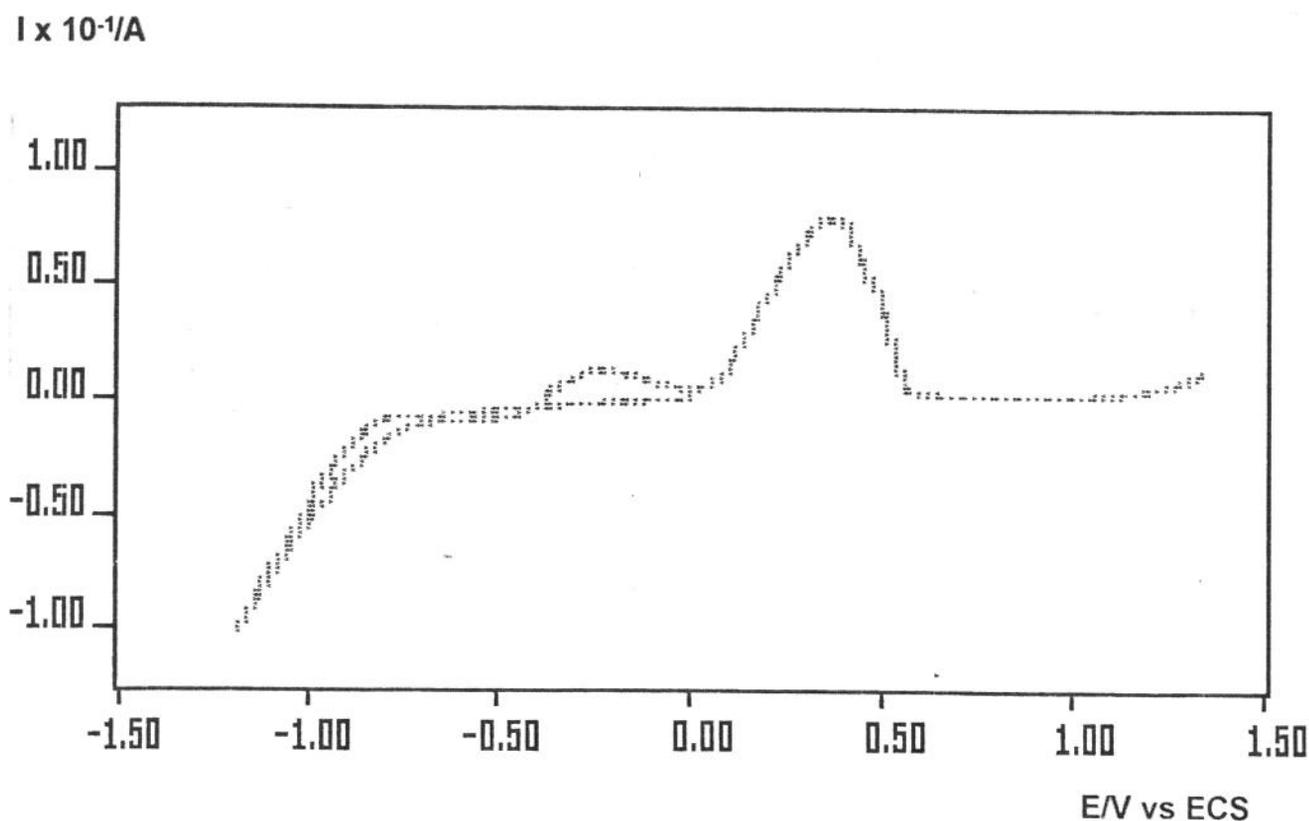


Fig. 4.5.11 - Eletrólito Ni-Fe 0,3 M, 60°C, $v = 10 \text{ mV/s}$

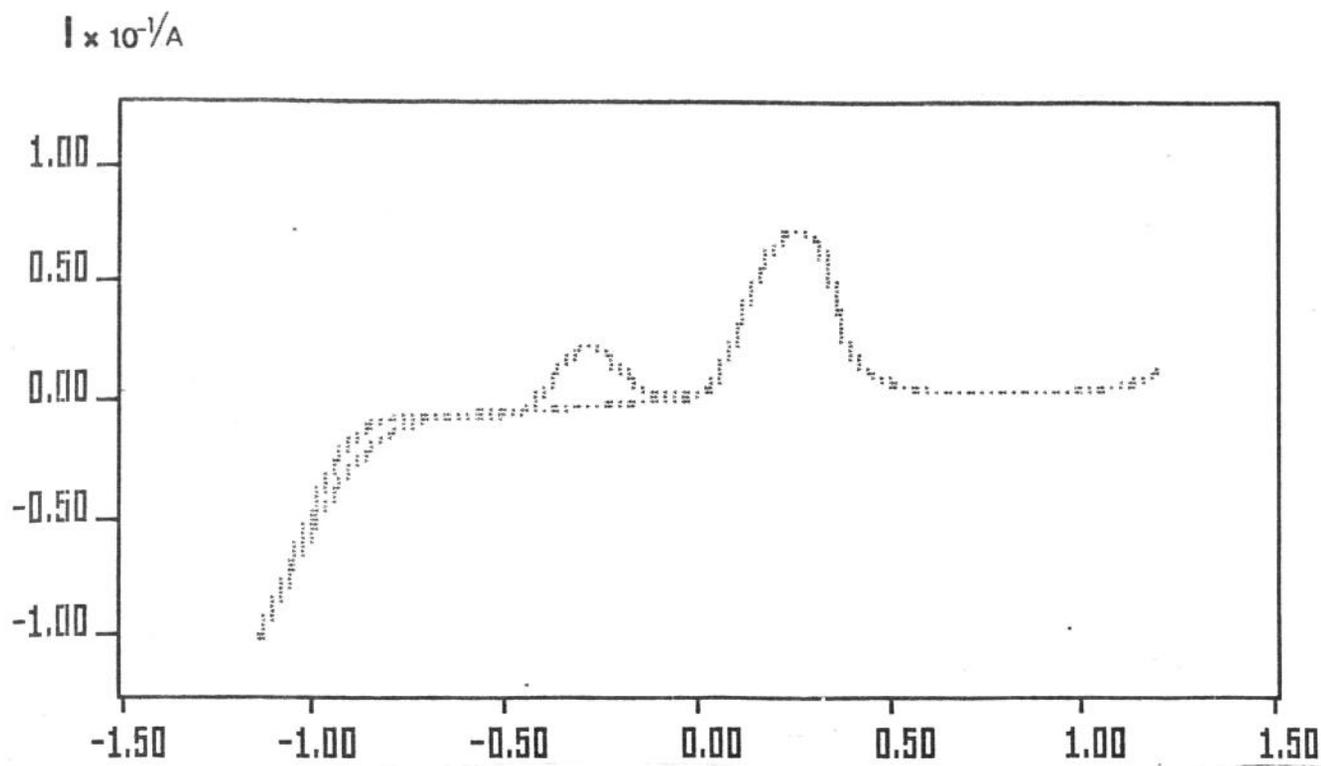


Fig. 4.5.12 - Eletrólito de Ni-Fe, 0,6M, 60°C, $v=10$ mV/s

E/V vs.ECS

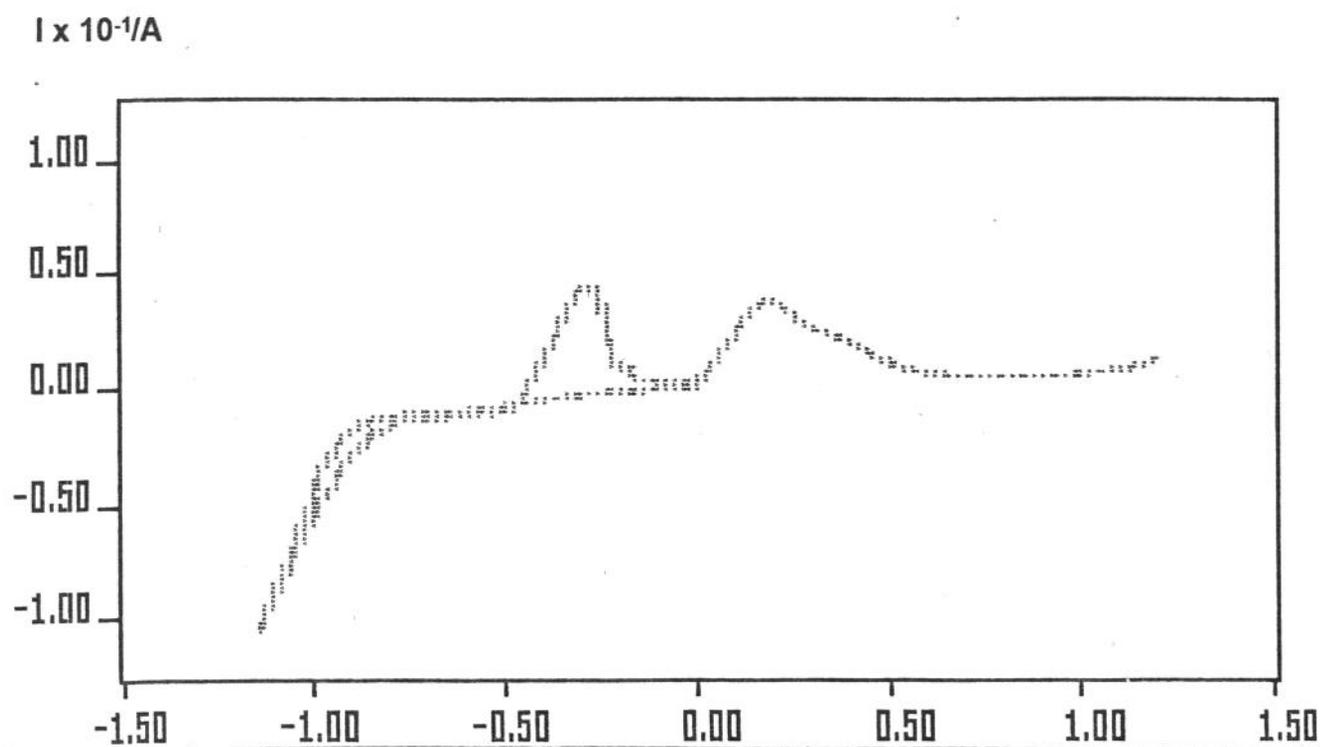


Fig. 4.5.13 - Eletrólito de Ni-Fe 0,8 M, 60°C, $v=10$ mV/s

E/V vs. ECS

A região catódica apresenta um comportamento análogo ao apresentado pelas voltametrias do Ni Watts, enquanto que na região anódica há o aparecimento de dois picos que ocorrem em potenciais mais catódicos do que os picos do Ni sem íons de Fe.

O crescimento da área relativa sob o pico mais catódico das figuras 6, 7 e 8 nos leva a relacioná-lo com o conteúdo de Fe depositado na varredura catódica.

4.6. Estrutura dos Eletrodepósitos

Como citado no capítulo II, não é esperado obter-se num eletrodepósito de dois metais uma estrutura cristalina semelhante à estrutura das ligas fundidas destes mesmos metais. Geralmente os grãos dos eletrodepósitos são muito pequenos, produzindo picos largos e de baixa intensidade nas difratogramas de Raios-X. Após tratamento térmico as linhas do difratograma aparecem mais definidas [31,32], porém este procedimento por si só pode alterar as propriedades dos eletrodepósitos e por isso, não foi adotado. A identificação das linhas do difratograma baseou-se nos dados tabelados dos compostos da liga Ni-Fe fundida e dos metais Ni e Fe. (Tab. 4.6.1, 4.6.2, 4.6.3 e 4.6.4).

d	Int	h K L
2.044	100	1 1 1
1.772	60	2 0 0
1.253	30	2 2 0
1.069	40	3 1 1
1.023	10	2 2 2
.8140	10	3 3 1
.7920	10	4 2 0

4.6.1 - Distâncias interplanares do Ni_3Fe

d	Int	h k L
2.034	100	1 1 1
1.762	42	2 0 0
1.246	21	2 2 0
1.062	20	3 1 1
1.017	7	2 2 2
.8810	4	4 0 0
.8084	14	3 3 1
.7880	15	4 2 0

4.6.2 - Distâncias interplanares do Ni

d	Int	h k L
2.026	100	1 1 0
1.433	20	2 0 0
1.170	30	2 1 1
1.013	10	2 2 0
. 9064	12	3 1 0
. 8275	6	2 2 2

4.6.3 - Distâncias Interplanares do Fe

d	Int	h k L
2.080	100	1 1 1
1.800	80	2 0 0
1.270	50	2 2 0
1.083	80	3 1 1
1.037	50	2 2 2
. 9000	30	

4.6.4 - Distâncias Interplanares (Fe, Ni)

Na difração de Raios-X a relação entre o comprimento de onda de radiação (λ), seu ângulo de incidência (θ) e a distância entre os planos cristalográficos paralelos (d) do material analisado é dada por:

$$\lambda = 2 d \text{ Sen } \theta$$

Nas tabelas 4.6.5 e 4.6.6 apresentamos os valores medidos do ângulo de difração (θ), as distâncias interplanares calculadas (d), a intensidade relativa dos picos e a possível identificação dos mesmos para as amostras em estudo, e na Tabela 4.6.7 apresentamos os dados obtidos na análise de um eletrodepósito de Ni.

AMOSTRA	2 θ (°)	d (Å)	Intensidade Relativa (%)	Identificação
13(7,8 μ)	43,7	2,07	100	(Fe, Ni)
	44,4	2,04	50	Ni ₃ Fe
	51,4	1,78	25	Ni ₃ Fe - (Fe, Ni)
	76,4	1,25	31	Ni ₃ Fe - (Fe,Ni)
16(6,3 μ)	44,0	2,05	100	Ni ₃ Fe
	50,4	1,81	8,3	(Fe, Ni)solução sólida
	52,0	1,76	8,3	(Ni ₃ Fe)
	75,0	1,26	8,3	(Fe, Ni)
	76,0	1,25	8,3	Ni ₃ Fe
18(6,6 μ)	43,6	2,07	100	(Fe, Ni)
	44,3	2,04	87	Ni ₃ Fe
	51,8	2,04	27	(Ni ₃ Fe) (Fe, Ni)
	52,4	1,74	20	(Fe, Ni) (Ni ₃ Fe)
	76,0	1,25	13	Ni ₃ Fe (Fe, Ni)

Tabela 4.6.5 - Linhas do difratograma de Raios-X das amostras com alto teor de ferro

Observamos na **tabela 4.6.5** que nos depósitos com alto teor de Fe, o Fe não aparece isoladamente na forma cristalina, pois não são detectadas as linhas correspondentes às distâncias interplanares do Fe (**Tabela 4.6.3**). As amostras **13** e **18** são constituídas de duas fases, devido ao aparecimento de 2 linhas próximas (2,07 e 2,04) com intensidades elevadas. Isto já não ocorre na amostra **16**, onde é observado um único pico com intensidade elevada, que é interpretado como sendo originado pelo composto Ni_3Fe . Como pelo diagrama de fase do Fe-Ni apresentado na **Fig. 4.6.**, não seria esperado a formação do composto (Fe,Ni) à temperatura ambiente, as linhas que aparecem no difratograma podem ser devido a estados da liga Ni_3Fe fora do equilíbrio, provavelmente com uma proporção de ferro maior.

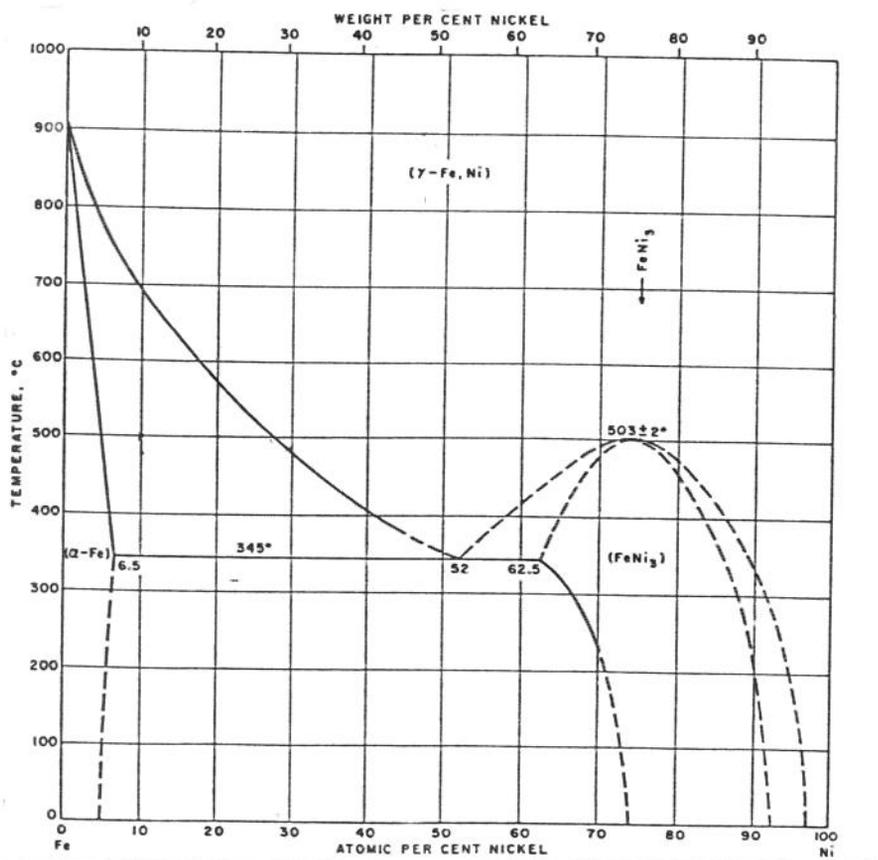


Fig. 4.6.- Diagrama de Fase da Liga Fe-Ni [33]

AMOSTRA	2 θ ($^{\circ}$)	d (Å)	Intensidade Relativa (%)	Identificação
II C	44,5	2,03	12 %	Ni (1,1,1)
	51,9	1,76	100 %	Ni (2,0,0)

Tabela 4.6.6 - Linhas do difratograma de Raio-X das amostras com baixo teor de ferro.

AMOSTRA	2 θ ($^{\circ}$)	d (Å)	Intensidade Relativa (%)	Identificação
Ni Watts	44,6	2,03	100	Ni (1,1,1)
	72,4	1,30	40,3	Ni (2,2,0)

Tabela 4.6.7 - Linhas da difratograma de Raios-X da amostra de Ni Watts

No caso dos depósitos com baixo teor de ferro o difratograma (Tab.4.6.6) apresenta 2 linhas correspondentes ao Ni, porém é diferente do difratograma do Ni Watts (Tab. 4.6.7), depositado a partir de uma solução sem íons de ferro nas mesmas condições. Observamos no caso do Ni-Fe uma deposição preferencial do plano (2,0,0) e não é detectada a presença de ferro ou cobalto, provavelmente devido à pequenas quantidades destes metais presentes na amostra.

CAPÍTULO V

CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos através dos diferentes ensaios realizados pudemos chegar as seguintes conclusões quanto ao comportamento do eletrólito de deposição e dos eletrodepósitos de Ni-Fe.

1. Eletrodepósitos obtidos no banho com alta concentração de Fe e com complexante.

Foi possível obter depósitos de Ni-Fe com concentração relativa em torno de 50% de Ni e 50% de Fe, utilizando-se como complexante o citrato de amônia.

Observa-se que a concentração relativa dos metais no depósito depende muito pouco da concentração relativa destes em solução, desde que se mantenha constante a relação sulfato ferroso/citrato. Portanto deve ser possível obter-se um depósito com uma dada composição através do controle da quantidade de complexante em solução. A presença do complexante é necessária para impedir a precipitação do ferro, e conseqüentemente aumentar o tempo de vida da solução.

O complexante no eletrólito de Ni-Fe dificulta a deposição do Fe, porque mesmo a deposição sendo anômala, a porcentagem de Fe no depósito não aumenta tanto quanto a porcentagem de Fe em solução.

Os revestimentos são aderentes e acompanham as irregularidades do substrato, não apresentam trincas, garantindo assim uma total proteção do material base.

A partir das medidas de espessura calculamos a eficiência da deposição e verificamos que em relação ao níquel Watts, o qual possui uma eficiência de quase 100%, o Ni-Fe com alta concentração de Fe apresenta uma menor eficiência, isto por causa de presença do complexante, que faz com que os metais se depositem a potenciais mais catódicos, havendo uma maior produção de hidrogênio a uma dada densidade de corrente.

Os resultados obtidos através da difração de Raios-X mostram que as amostras identificadas por **I6** apresentam um único composto (Ni_3Fe), enquanto que as amostras **I3** e **I8** apresentam dois compostos: (Fe, Ni), solução sólida e o (Ni_3Fe)

As voltametrias na solução de deposição mostraram o efeito do complexante no eletrólito de Ni, Fe e Ni-Fe. Na deposição do Ni ele não provoca nenhum efeito enquanto que na deposição do Fe a sobretensão para uma dada densidade é maior. Conseqüentemente a quantidade relativa de Fe depositada numa dada densidade de corrente será menor num banho complexado do que num banho sem complexante.

Concluimos também que os codepósitos de Ni-Fe (**I6**) de alta concentração e com ativação em H_2SO_4 0,05 N quando comparados com outros tradicionalmente usados na eletrólise de água, apresentam-se como revestimentos que podem ser usados tanto como anôdo quanto como catodo na eletrólise.

2. Eletrodepósitos obtidos no banho com baixa concentração e sem complexante

- . A concentração relativa de Fe nos depósitos não depende de densidade de corrente, quando esta é menor ou igual a 2A/dm^2 . Observa-se um aumento significativo de Fe no depósito quando a densidade de corrente é bem elevada ($7,5\text{ A/dm}^2$).
- . Os revestimentos de Ni-Fe apresentaram aspectos uniformes e brilhantes, com boa aderência, podendo substituir o Níquel tradicionalmente usado.
- . Eletrólitos de Ni e Fe na presença de 2 a 5% de Fe operam com soluções mais diluídas, isto significando um menor custo na montagem e também no tratamento de efluentes, pois haverá um arraste de metal bem menor nas águas de lavagem.
- . A eficiência do banho de Ni e Fe com baixa concentração de ferro aproxima-se da eficiência do Ni Watts.
- . A análise do eletrólito mostrou que é um banho fácil de ser controlado, com boa estabilidade, não necessitando controle freqüente.
- . Os ensaios em H_2SO_4 0,05 N mostraram que os codepósitos de Ni-Fe são mais resistente a corrosão nesse meio que o níquel eletrodepositado.
- . Na difração de Raios-X a estrutura dos codepósitos é a mesma do níquel, isto porque a concentração de Fe no depósito é muito baixa.

Proposta para futuros trabalhos

1. Estudar o efeito da ativação em H_2SO_4 nos eletrodepósitos de Ni-Fe de alta concentração.
2. Verificar as propriedades magnéticas e resistividade elétrica dos eletrodepósitos de Ni-Fe.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] DA SILVA, E.P., "Introdução à Tecnologia e Economia do Hidrogênio", Ed. UNICAMP, Campinas, 1991.
- [2] DE CARVALHO, J., Tremiliosi, F.G., Avaca, L.A., et al, "Electrodeposits of Iron and Nickel-Iron for Hydrogen Evolution in Alkaline Solutions", Int. J.Hydrogen Energy, 14 (3) , pp. 161 - 165, 1989.
- [3] BERTORELLE, E., "Trattato di Galvanotécnica", Editora Ulrico Hoepli, Milão, 1974
- [4] AGOSTINHO, S.M.L., "Introdução à Engenharia Eletroquímica- Proces-sos Eletrometalúrgicos", ABM, São Paulo, 1987
- [5] BARD, A.J., and Faulkner, L.R., "Electrochemical Methods - Fundamentals and Aplications", J.Wiley and Sons, New York, 1980.
- [6] SANTOS, C.R.T., "Estudo da Eletrodeposição e Caracterização da Liga Sn-Ni com o Uso de Eletrólito de Pirofosfato", Tese de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Mecânica, Unicamp, Campinas, 1992.
- [7] POUDEROUX, P., Bonino, J.P., Rousset, A., "Fe-Cr-Ni Alloys Obtained by Pulse Codeposition and Diffusion Heat Treatment of Codeposited Cr powder in Fe-Ni Matrix", Internacional Congress for Surface Finishing, Vol. I, pp. 451, 1992.
- [8] DJOKIC, S. S., Maksimovic, M.D., Stefanovic, D.C., "The Effect of A.C. Superimposed on the Coercivity of Electrodeposited Ni-Fe Alloy thin Film", Journal of Applied Electrochemistry 19, pp. 802-806, 1989.
- [9] RAMAN, Vidyalakshmi, Puschpayanam, M., Shenoi, B.A., "Property Data for Nickel-Iron Alloy Electrodeposits", Plating and Surface Finishing, pp.132 -136, 1982.
- [10] GRAHAM, A.K., "Electroplating Engineering Handbook", 3ª edição, Van Nostrand Reinhold Company, 1971.

- [11] FOLDES, P.A., "Galvanotécnica Prática", 1ª ed., São Paulo, Ed. Polígono, 1973.
- [12] GLASSTONE, S., Symes, T.E., "Trans.Faraday Soc.", 23, 213, 1927.
- [13] BRENNER, A., "Electrodeposition of Alloys - Principles and Practice", Academic Press New York, EUA, 1963.
- [14] VENKATASETTY, H.V. "Electrodeposition of Thin Magnetic Permalloy Films", Journal of the Electrochemical Society , New York, 117 (3), pp. 403, 1970.
- [15] DAHMS, H, and CROLL, I.M., "The Anomalous Codeposition of Iron-Nickel Alloys", Journal of the Electrochemical Society, 112 n° 8, pp. 771 - 775, 1965.
- [16] HORKANS, J. "Effects of Plating Parameters on Electrodeposited Ni-Fe", Journal of the Electrochemical Society, 128 (1), pp. 45-49, New York, 1981.
- [17] ANDRICACOS, P.C., Arana C., Tabib J., Dukovic J., Romankiw, L. T., "Electrodeposition of Ni-iron Alloys", Journal of the Electrochemical Society, 136 (5), pp.1336-1340, New York, 1989.
- [18] PHAN, N., Schwartz M.,Nobe, K., "Electrodeposition of Fe-Ni and Fe-Ni-Co Invar Alloys", Plating and Surface Finishing, pp. 46 - 49, 1988.
- [19] ANDRICACOS, P.C., Tabid, J., Romankiw, L.T., "Stripping Voltammetry of Nickel-Iron Films Electrodeposited on Platinum Using a Rotating Ring-Disk Electrode", Journal of the Electrochemical Society, V. 135, n° 5, New York, 1988.
- [20] KIELING, V., Nautone, A., "Influência de Algumas Variáveis na Eletrodeposição de Ligas Ni-Fe", Anais do IV Ebrats, pp. 22 - 34, Guazelli, 1985.
- [21] HORKANS, J. "On the Role of Buffers and Anions in Ni-Fe Electrodeposition", Journal of the Electrochemical Society, 126 (11), pp. 1861-1867, New York, 1979.
- [22] GRIMETT, D.L., Schwartz, M. Nobe, K., "Electrodeposition of Iron-Nickel (Invar) Alloys", Plating and Surface Finishing, pp. 94-98, 1988.
- [23] CESTA, J.F., "Quatro Anos de Prática de Ni-Fe", Anais do IV

Ebrats, V.I, pp. 35 - 45, Guazelli, São Paulo, 1985.

- [24] SINGH, R.N., Pandey, J.P., Anitha, K.L., "Preparation of Electrodeposited thin Films of Nickel-Iron Alloys on Mild Steel for Alkaline Water Electrolysis", *Int. J. Hydrogen Energy.*, 18 (6), pp. 467-473, 1993,
- [25] PHAN, N.H., Schwartz, M., Nobe, K., "Electrodeposition of Fe-Ni-Co Alloys, Part I: Direct Current Deposition", *Journal of Applied Electrochemistry* 21, pp. 672-677, 1991.
- [26] Boletim Técnico da Rohco Indústria Química Ltda, Processo de Ni-Fe Reflectalloy, 1986.
- [27] SANTOS, M.B.F., da Silva, E.P., Dias, J.A.F., Favaron, R., "Obtenção e Caracterização de um Eletrodepósito de Ni-Fe para Utilização na Eletrólise da Água", in *International Congress for Surface Finishing*, vol. 1, pp. 473, Guazelli, São Paulo, 1992.
- [28] DIAS, Josiane A.F., Favaron, R., Kawakami, K., "Eletrodeposição da Liga Ni-Fe e sua Corrosão em Meios Ácidos", *Anais do 10^o CBECIMAT*, pp, 694-697, Águas de Lindóia, SP, 1992.
- [29] EVANS, U.R. "The Corrosion and Oxidation of Metals", Arnold, London, 1960
- [30] SANTOS, M.B.F., da Silva, E.P., Fidélis, J.A., "Obtenção e Estudo de Camadas Finas de Níquel Poroso para Eletrólise da Água", *Anais do V Ebrats, Vol. I*, pp. 129-137, Guazelli, SP, 1987.
- [31] SANTOS, M.B.F., da Silva, E.P., Fidélis, J.A., "Análise Estrutural de Eletrodepósitos de Ni-Zn", *Anais do VI SIBEE*, pp. 375-380, SP, 1988.
- [32] HANSEN, Max, "Constitution of Binary Alloys", Ed. Mc Graw Hill Book Company, New York, 1958.
- [33] BOCKRIS, JO'M, Reddy, A.K.N., "Modern Electrochemistry", Plenum Press, 1970.
- [34] HORWOOD, Ellis, "Instrumental Methods in Electrochemistry", Southampton Electrochemistry Group, New York, 1985.
- [35] DAMASKIN, B., Petri, O., "Fundamentos de Eletroquímica Teórica", Editor Mir, Moscou.

- [36] WALKER, R., Perrins, C.J., "The Hardness of Iron Electrodeposited with Ultrasound", *Plating and Surface Finishing*, pp. 77-83, 1984.
- [37] WALKER, R., Halagan S.A., "Electrodeposition of Nickel-Iron Alloys with Ultrasound", *Plating and Surface Finishing*, pp. 68 - 72, 1985.
- [38] HESSAMI, Sholeh, Tobias, Charles W, "A Mathematical Model for Anomalous Codeposition of Nickel-Iron on a Rotating Disk Electrode", *Journal of the Electrochemical Society*, 136 (12), pp. 3611-16, New York , 1989.
- [39] CHANG, Y.S., Hsieh, I.J., "Electron Microscopy Investigation of the Initial Electroless Deposition of Iron-Nickel Alloy on Silicon from a Hydrazine Bath", *Plating and Surface Finishing*, pp. 52-55, 1990.
- [40] GANGASINGH, Denish, Talbot, J. B., "Anomalous Electrodeposition of Nickel-Iron", *Journal of Electrochemical Society*, 138 (12), pp. 3605 - 3611, 1991.
- [41] MATSVOKA, Masao, Hayashi, T., "Properties of Chemically Deposited Ni-Fe-B Alloys, *Plating and Surface Finishing*", pp. 53-58, 1982.
- [42] KAWAKAMI, Kenji, Santos, M.B.F., Freire, C.M.A., Dias, J.A.F., "Estudo da Corrosão da Liga Ni-Fe Eletrodepositada através de Medida de Impedância Eletroquímica", *Anais do 17º Congresso Brasileiro de Corrosão, Abraco, Vol. I*, pp. 816 - 827, Rio de Janeiro, 1993.
- [43] DIAS, Susana L., Sathler Lúcio, "Alguns Resultados Relativos à Obtenção de Camadas Finais de Níquel sobre o Aço Carbono Resistentes à Corrosão", *Anais da IV EBRATS, Vol. I*, pp. 23 - 34, Guazelli, SP, 1985.
- [44] Boletim Técnico de Orwec Química S.A., *Processo Udylite Niron CR e Processo Udylite Niron LC*, 1986.