



EFEITO DO pH SOBRE A ELETRODEPOSIÇÃO DA LIGA NiFe¹

Ana Isabel de Carvalho Santana²
Susana Losada Díaz³
Oswaldo Esteves Barcia⁴
Oscar Rosa Mattos³

Resumo

O comportamento de ligas NiFe é objeto de intensa investigação devido ao grande número de aplicações desses materiais no meio industrial. A eletrodeposição é um dos processos mais utilizados para produção dessas ligas devido ao seu baixo custo e sua capacidade de recobrir geometrias complicadas. Variáveis do processo como pH, densidade de corrente e composição do banho podem afetar a morfologia, a estrutura e a cinética de deposição da liga. O objetivo do presente trabalho foi estudar o efeito do pH sobre a cinética, composição e a morfologia dos filmes. Os resultados das curvas de polarização e análise química mostraram duas regiões (I e II), a primeira refletindo a redução de H⁺. Com aumento da polarização a corrente passa a variar linearmente com o potencial (II) e a redução metálica é observada com boa eficiência. A morfologia dos filmes varia com o pH da solução, em pH 5 os depósitos são homogêneos e compactos, em menores pH (pH 1), a boa aparência dos filmes diminui e trincas são observadas ao longo da superfície.

Palavras-chave: Ligas NiFe; Efeito do Ph; Codeposição anômala; Eletrodeposição.

pH EFFECT ON THE ELECTRODEPOSITION OF THE NiFe ALLOYS

Abstract

The behavior of the NiFe alloys has been object of intense research due to the wide number applications these materials in the industrial. Electrodeposition is one of the most used process for producing these films due to its low cost and capability to recover complex geometries. Parameters of the process such as pH, density of current, and bath composition can affect the morphology, structure and the kinetic of deposition. The aim of the present work is to study the effect of pH solution on the kinetics, composition and morphology of the films. The polarization curves and chemical analysis results show two major regions, the first one reflects the H⁺ reduction. Increasing polarization makes the current to vary linearly with potential (region II), and high efficiency on metal electrodeposition was observed in this part of the curves. The morphology of the films changes according to the pH solution, pH 5 the deposits are smooth and compact, in lower pH (1) the good aspect of the films is decreased and cracks are observed on the surface.

Key words: NiFe alloys; pH effect; Anomalous codeposition; Electrodeposition.

¹ Contribuição técnica ao 65º Congresso Anual da ABM, 26 a 30 de julho de 2010, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Msc, LNDC – Laboratório de Ensaios Não-Destrutivos e Corrosão, EE/PEMM/COPPE

³ Dsc, LNDC – Laboratório de Ensaios Não-Destrutivos e Corrosão, EE/PEMM/COPPE

⁴ Dsc, Dep. Físico-Química, IQ/UFRJ



1 INTRODUÇÃO

Ligas metálicas eletrodepositadas de metais do grupo do Fe (Ni, Co e Fe) para a produção de revestimentos e de novos materiais é justificada pela grande variedade de aplicações destas ligas no campo tecnológico, devido às suas propriedades magnéticas, estabilidade, ductilidade e resistência à corrosão. As ligas NiFe são amplamente utilizadas na indústria eletrônica como matéria prima para produção de memória de computadores, gravação/armazenamento de dados.⁽¹⁻⁵⁾ A eletrodeposição é um método vantajoso de obtenção destes revestimentos, pois fornece depósitos de grande pureza, alta eficiência, baixo custo e a capacidade de revestir objetos com geometria complicada. Este método de obtenção também permite um razoável controle das principais variáveis que influenciam o processo. Parâmetros como pH, composição do eletrólito, temperatura e densidade de corrente podem afetar a cinética do processo de eletrodeposição assim como a composição, estrutura e morfologia dos depósitos.

A eletrodeposição mútua de metais do grupo do Fe, entre eles a liga NiFe é caracterizada por um fenômeno conhecido por codeposição anômala, onde o metal menos nobre se deposita preferencialmente ao metal mais nobre, na maioria das condições de deposição.⁽⁶⁾ Embora este fenômeno tenha sido amplamente investigado, o mecanismo da codeposição para Ni e Fe ainda não foi completamente compreendido. Entre as hipóteses encontradas na literatura a mais difundida e também alvo das principais controvérsias é a proposta de Dahms e Croll.⁽⁷⁾ Nela os autores sugeriram que uma adsorção do hidróxido do metal menos nobre ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) formado do resultado do aumento do pH devido à evolução de hidrogênio, inibiria a redução do metal mais nobre (Ni), enquanto promoveria uma maior redução de Fe. No entanto outros estudos sugeriram que a codeposição anômala poderia acontecer sem que necessariamente um aumento do pH ocorresse. Matlosz⁽⁸⁾ sugeriu que o comportamento anômalo se devia a uma competição entre os intermediários de níquel e ferro adsorvidos na superfície do eletrodo. Nesse modelo o metal mais nobre é inibido devido a uma adsorção preferencial de uma espécie intermediária de ferro.

Partindo do conhecimento prévio do comportamento individual de cada um dos metais componentes da liga NiFe obtidos em nosso laboratório,^(9,10) esse trabalho tem como proposta investigar o efeito do pH sobre a cinética do processo de codeposição anomala da liga, assim como o efeito sobre a morfologia dos depósitos através de curvas de polarização, microscopia eletrônica de varredura e análise química dos filmes obtidos.

2 MATERIAL E MÉTODOS

As soluções eletrolíticas utilizadas neste trabalho consistiram de soluções de sulfato simples (ferro e níquel) preparados com água bidestilada, reagentes de grau analítico e sem adição de nenhuma outra substância ou aditivo, como mostrado na Tabela 1. Nestas soluções, a concentração de Ni^{2+} foi mantida constante 0,6M, enquanto que a concentração de Fe^{2+} variou entre os valores de (1,89 M, 0,63 M e 0,2 M). Tais concentrações resultaram numa CRL de 25%, 50% e 75% respectivamente.

Tabela 1: Composição das soluções eletrolíticas.

Solução	NiSO ₄ .6H ₂ O (mol/L)	FeSO ₄ .7H ₂ O (mol/L)	Ni ²⁺ (g/L)	Fe ²⁺ (g/L)	CRL ^(*) (%)
1	0,60	1,89	35,2	105,7	25
2	0,60	0,63	35,2	35,2	50
3	0,60	0,21	35,2	11,7	75

$$(*)CRL = \left(\frac{[Ni^{2+}]}{[Ni^{2+}] + [Fe^{2+}]} \right) \times 100$$

Para o estudo da influência do pH da solução, o eletrólito 2 (CRL=50%) foi escolhido variando o pH da solução de 3 a 1 através de pequenas adições de H₂SO₄. Todos os experimentos foram realizados na ausência de oxigênio (soluções foram desaeradas com nitrogênio), a 25°C e a uma velocidade de rotação do eletrodo de disco rotatório (EDR) de 1.000 rpm. Todos os experimentos foram realizados adicionando-se pó de ferro ao fundo da célula, a fim de evitar a oxidação dos íons ferrosos. Os ensaios foram realizados com o uso de uma célula a três eletrodos: eletrodo de trabalho (EDR de Pt, 0,2 cm²), eletrodo de referência (eletrodo de sulfato saturado – ESS) e contra-eletrodo (grade circular de Pt, 300 cm²).

As curvas de polarização estacionárias foram obtidas mediante controle potencioestático através de uma interface eletroquímica Autolab (modelo PGSTAT30). A composição das ligas foi calculada mediante a remoção dos depósitos (obtidos galvanostaticamente e potencioestaticamente) através de uma solução ácida (HNO₃ + HCl), preparada com água bidestilada. Para determinação das massas de Ni e/ou Fe depositadas, as soluções resultantes da dissolução dos depósitos foram diluídas e analisadas por absorção atômica. Através destas análises foi possível obter os rendimentos da deposição e a proporção das ligas obtidas, utilizando-se para tal da lei de Faraday.

A morfologia da superfície das ligas depositadas foi avaliada através de microscopia eletrônica de varredura. Os filmes de NiFe foram depositados galvanostaticamente sobre um eletrodo de disco rotatório de platina, com uma velocidade de rotação de 1.000 rpm.

3 RESULTADOS

A influencia da concentração de íons ferrosos na solução eletrolítica é apresentada na Figura 1. Nesses ensaios a concentração de íons Ni²⁺ foi mantida constante e a concentração de íons Fe²⁺ variou conforme indicado na Tabela 1, na seção de materiais e métodos. Para tal o pH da solução foi mantido constante num valor igual a 2.

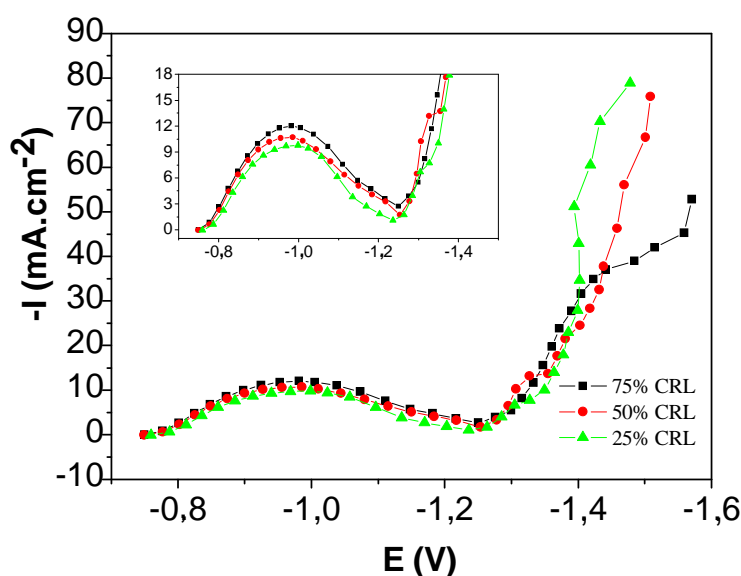


Figura 1: Curvas de polarização potenciostática obtidas para a deposição da liga NiFe nas concentrações: (▲) 25% Ni-75% Fe; (●) 50% Ni- 50% Fe; (■) 75% Ni-25% Fe.

Inicialmente observa-se a presença de duas regiões distintas nas curvas de polarização (corrente x potencial). A primeira região (denominada região I) não foi significativamente afetada pela variação na concentração dos íons ferrosos. Observou-se que nessa região a redução de hidrogênio predomina sobre a redução dos íons Fe^{2+} e Ni^{2+} . O aumento da polarização leva a um súbito aumento das correntes e a uma maior eficiência da redução metálica (região II), nessa região da curva observa-se a influência dos íons ferrosos. Verificou-se que, para potenciais $E > -1,4\text{V}$, a corrente é praticamente independente da concentração de Fe^{2+} . Contudo, para potenciais $E < -1,4\text{V}$ (mais catódicos) as correntes aumentam com o aumento da concentração de Fe^{2+} , ocorrendo um deslocamento dessa região da curvas para potenciais menos catódicos.

O efeito do pH foi investigado na solução 2 (CRL = 50%) e pode ser observado através das curvas de polarização mostradas na Figura 2. Assim como na Figura 1 duas regiões distintas podem ser verificadas, independentemente do pH da solução. Ambas regiões da curva mostraram ser fortemente dependentes do pH. Na primeira região (I), a eficiência da deposição metálica é muito baixa, e a redução de hidrogênio prevalece. Nota-se nesta região, que existe um considerável aumento nos valores de densidade de corrente à medida que o pH diminui. Com aumento da polarização a densidade de corrente mostra um súbito aumento e as curvas começam a variar linearmente com o potencial (II), nesta região observou-se uma alta eficiência da deposição metálica para todos os pH investigados. Com aumento do Ph (1 a 2) observa-se uma tendência da parte linear das curvas em deslocar-se para potenciais mais catódicos, sugerindo uma desativação da deposição da liga. Contudo a curva obtida em pH 3 não seguiu a tendência mostrada pelas demais curvas e foi deslocada para potenciais menos catódicos.

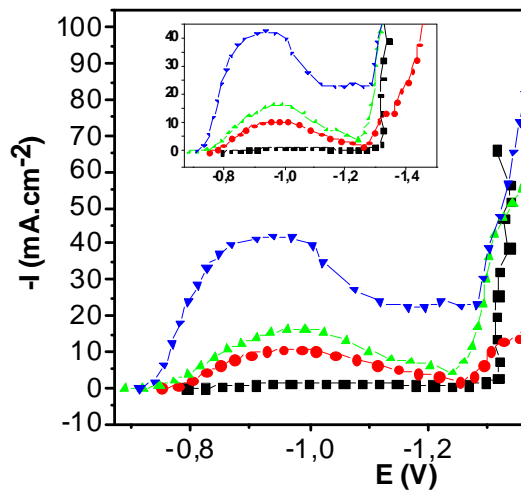


Figura 2: Curvas de polarização potenciostáticas obtidas durante a codeposição da liga NiFe (0.6 M de NiSO₄ + 0.6 M de FeSO₄) a 1.000 rpm. (▼) pH 1; (▲) pH 1,5; (●) pH 2; (■) pH 3.

A composição das ligas em função do pH foi calculada através da análise química dos depósitos obtidos em pontos específicos das curvas de polarização mostradas nas Figuras 3 a 6 e Tabelas 2 a 5.

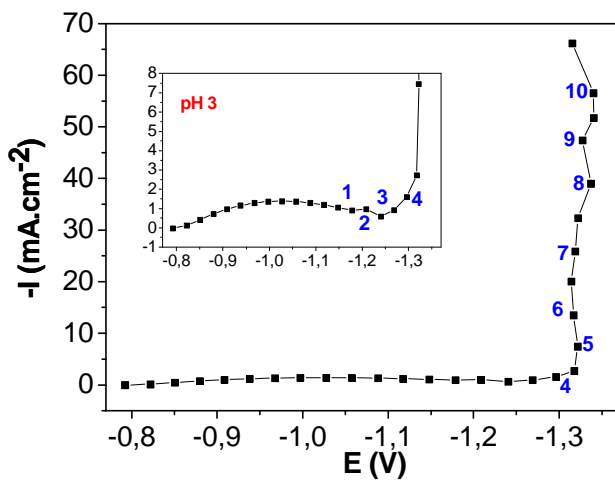


Tabela 2: Composição da ligas obtidas em pH 3

	Teor de Ni (%)	Teor de Fe (%)	Rendimento (%)
1	41,9	58,1	27,88
2	25,3	74,7	49,46
3	19,6	80,4	25,60
4	11,3	88,7	47,97
5	13,6	86,4	88,65
6	13,6	86,4	74,58
7	16,3	83,7	82,70
8	16,9	83,1	85,41
9	16,8	83,2	84,94
10	16,8	83,2	84,91

Figura 3: Pontos escolhidos para obtenção de ligas NiFe em pH 3 (solução 2).

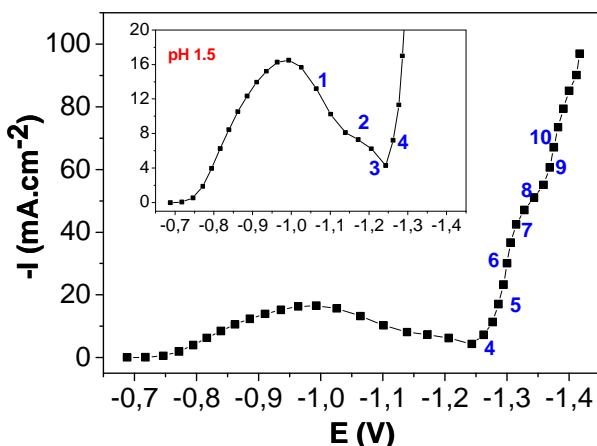


Tabela 3: Composição da ligas obtidas em pH 2

	Teor de Ni (%)	Teor de Fe (%)	Rendimento (%)
1	38,5	61,5	1,65
2	65,1	34,9	1,08
3	58,9	41,1	1,65
4	45,9	54,1	6,44
5	32,8	67,2	2,79
6	28,6	71,4	4,91
7	17,7	82,3	4,69
8	10,9	89,1	19,82
9	9,8	90,2	31,93
10	8,2	91,8	28,7

Figura 4: Pontos escolhidos para obtenção de ligas NiFe em pH 2 (solução 2).

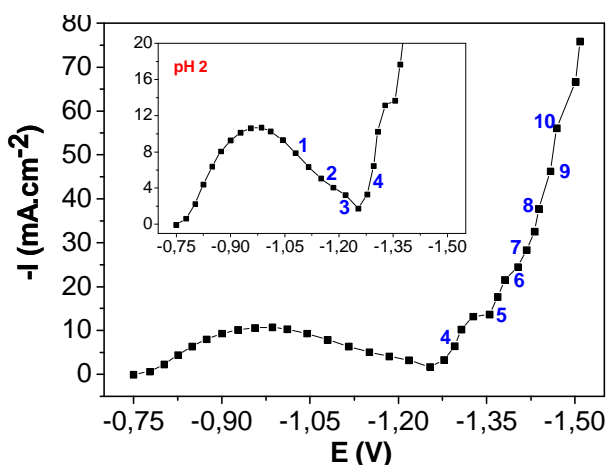


Tabela 4: Composição da ligas obtidas em pH 1,5

	Teor de Ni (%)	Teor de Fe (%)	Rendimento (%)
1	35,0	65,0	2,42
2	52,4	47,6	2,41
3	56,8	43,2	1,34
4	48,5	51,5	2,02
5	36,0	64,0	6,55
6	25,0	75,0	2,21
7	36,1	63,9	6,10
8	18,2	81,8	5,13
9	31,7	63,3	9,70
10	24,1	75,9	8,40

Figura 5: Pontos escolhidos para obtenção de ligas NiFe em pH 1,5 (solução 2).

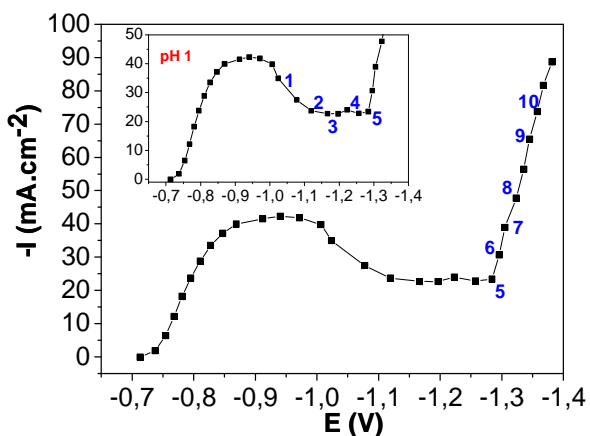


Tabela 5: Composição da ligas obtidas em pH 1

	Teor de Ni (%)	Teor de Fe (%)	Rendimento (%)
1	45,5	54,5	0,02
2	36,4	63,3	0,58
3	26,7	73,3	0,10
4	55,2	44,8	0,14
5	74,8	25,2	0,27
6	58,3	41,7	0,23
7	55,6	44,4	0,37
8	31,3	68,7	0,80
9	38,5	61,5	0,94
10	41,7	58,3	0,95

Figura 6: Pontos escolhidos para obtenção de ligas NiFe em pH 1 (solução 2).

Os resultados apresentados acima mostram que o pH da solução possui uma forte influencia sobre a composição da liga. A quantidade de Fe na liga aumenta com o aumento do pH. Todos os filmes obtidos em pH 3 apresentaram características anômalas. À medida que o pH diminui, a quantidade de Ni nos depósitos começa a aumentar. Outro aspecto a ser observado é que os depósitos obtidos na região I da curva para todos os pH estudados mostraram uma baixa eficiência da redução metálica, comprovando que nesta região a redução de hidrogênio prevalece sobre as a redução de íons Fe^{2+} e Ni^{2+} .

A morfologia dos filmes NiFe obtidos em função do pH pode ser observada através da microscopia eletrônica de varredura. Os filmes foram obtidos numa media de densidade de corrente de aproximadamente $i = -70 \text{ mA.cm}^{-2}$ e podem ser verificados na Figura 7.

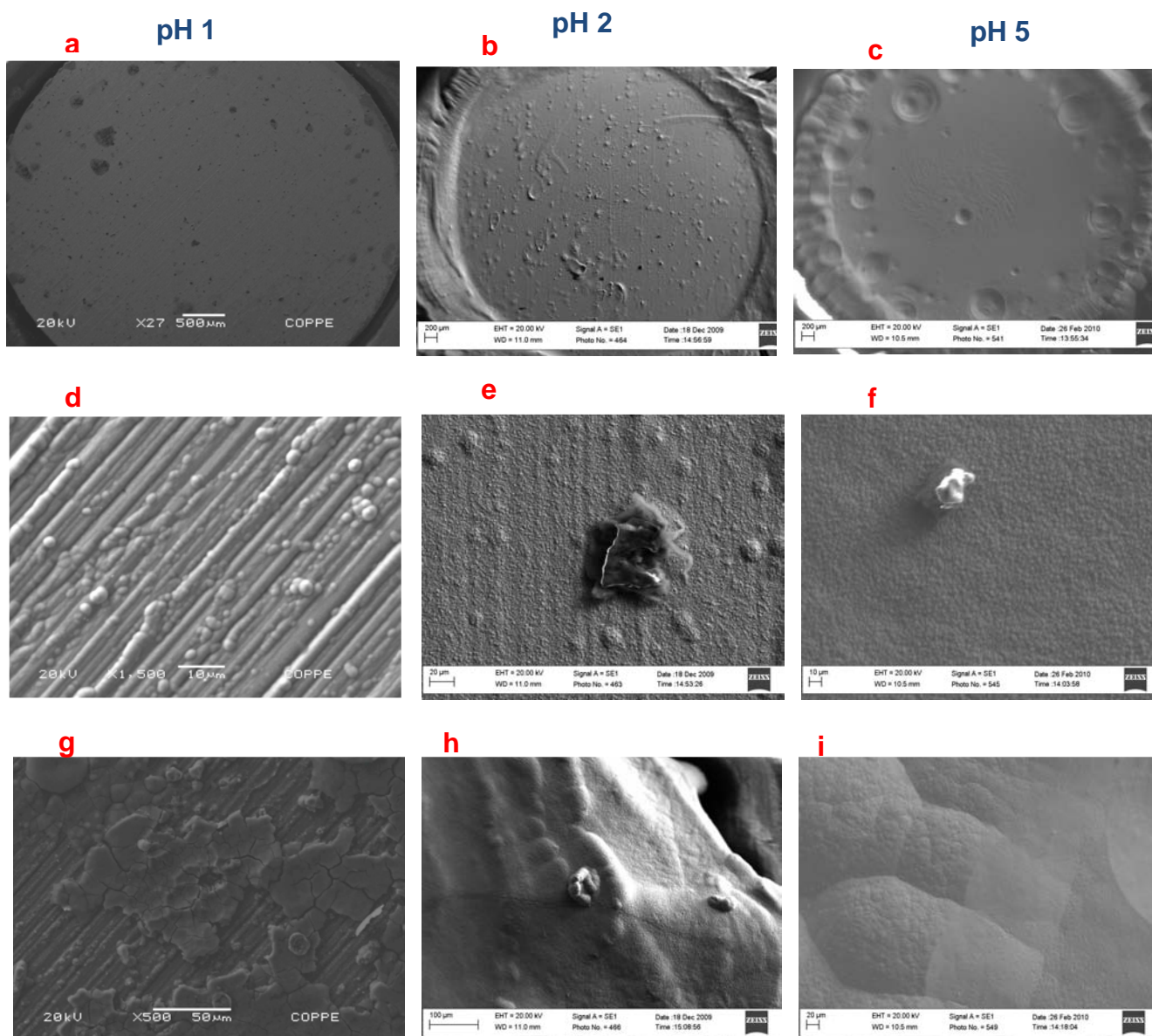


Figura 7: Morfologia dos depósitos Ni-Fe eletrodepositados em pH 1, 2 e 5. As Figuras 7(a) a 7 (f) foram obtidas na região central do eletrodo, com diferentes aumentos 40x (a – c), 1000x (d – f). As Figuras 7 (g - i) foram registradas na borda do eletrodo com aumento de (500 x).

Podemos observar que efeito do pH da solução sobre a morfologia dos depósitos é pronunciado. Verifica-se que em pH 1 a cobertura do eletrodo é heterogênea, as microscopias mostraram a presença de núcleos esféricos e de trincas ao longo da superfície. Em pH 2 ainda se nota a presença dos núcleos esféricos, mas observa-se uma maior homogeneidade e um menor quantidade de trincas. Em pH 5 a diferença é ainda maior, a superfície se apresenta mais homogênea, compacta e não se verifica a presença das trincas observadas nos pH anteriores. Nesse pH os depósitos obtidos também apresentaram uma maior aderência.



4 DISCUSSÃO

A influência dos íons ferrosos sobre a deposição da liga foi mostrada na Figura 1. Inicialmente observou-se a presença de duas regiões distintas (região I e II), a primeira onde a redução de hidrogênio predomina e a segunda onde a redução metálica é observada com boa eficiência. A presença de ambas as regiões foi observada anteriormente por Diaz et al.⁽¹¹⁾ durante o estudo da eletrodeposição de uma liga ZnFe. Os autores observaram através de análise química que os depósitos obtidos na região I, apresentaram uma eficiência de corrente muito baixa, o que indicava que a redução de hidrogênio prevalecia sobre as demais reações. Trabalhos anteriores realizados em nosso laboratório por Santana et al.⁽⁹⁾ e Diaz et al.⁽¹¹⁾ também verificaram a presença de duas regiões distintas nas curvas de polarização obtidas durante a eletrodeposição individual de Ni e Fe. Observou-se que os íons ferrosos apresentam uma influência em potenciais mais catódicos a partir de $E = -1,4$ V. À medida que a concentração de íons Fe^{2+} aumentou, essa região da curva foi deslocada para potenciais menos catódicos. Em potenciais menos catódicos a variação da concentração de íons ferrosos não apresentou uma influência significativa.

O efeito do pH pode ser observado na Figura 2. Verifica-se que ambas regiões sofrem forte influência do pH da solução. Na região I onde a redução de hidrogênio predomina, as densidade de corrente aumentam com a diminuição do pH, esses resultados são corroborados por trabalhos anteriores realizado em nosso laboratório.⁽⁹⁻¹¹⁾ Contudo na região II, percebe-se uma tendência geral em que com o aumento do pH as correntes diminuem e as curvas são deslocadas para potenciais mais catódicos, contudo esse comportamento é aplicado até o pH2, pois em pH 3 essa região é deslocada para potenciais menos catódicos. Esse comportamento parece estar associado ao comportamento cinético da eletrodeposição de Ni como foi observado por Santana et al.⁽⁹⁾ Contudo para confirmar tal afirmação é necessário investigar a deposição da liga em pH mais alto (> 3) a fim de verificar se a tendência observada por Santana et al.⁽⁹⁾ durante a eletrodeposição de Ni, se repete para a eletrodeposição da liga NiFe.

A composição das ligas em função do pH foi obtida através da análise química por absorção atômica dos depósitos obtidos. Como era esperado na região I das curvas de polarização a eficiência da deposição metálica é baixa, principalmente para os filmes obtidos em pH 1 onde a influência da redução de hidrogênio é maior. No entanto os depósitos obtidos em pH 3 apresentaram um rendimento mais significativo nessa região que os demais pH.

Todos os depósitos obtidos em pH 3 apresentaram uma maior concentração de Fe, como pode ser observado na Figura 3. Isso sugere que nesse pH para um solução com igual quantidade de íons Fe^{2+} e Ni^{2+} predomina o comportamento anômalo da liga NiFe. A diminuição do pH da solução acarreta numa queda da eficiência de corrente, e num aumento da quantidade de Ni nos depósitos pois verificou-se que alguns dos filmes obtidos em pH 1 apresentaram maior teor de Ni. Os filmes eletrodepositados de soluções a pH 2 e 1.5 apresentaram em geral comportamento anômalo, contudo com menor eficiência do que aqueles obtidos em pH 3. Esses resultados são corroborados por Díaz et al.⁽¹¹⁾ que observou o mesmo efeito do pH durante a codeposição de uma liga ZnFe. Os autores observaram um deslocamento nas curvas de polarização e uma diminuição na quantidade de Fe nas ligas ZnFe obtidas com o aumento do pH. Foi sugerido então que o deslocamento e a menor proporção de Fe, estaria relacionado com uma ativação da deposição do

Zn, caracterizando um comportamento anômalo. Este resultado também estaria de acordo com o que foi obtido por Dahms and Croll⁽⁷⁾ que sugere que o comportamento anômalo é observado na eletrodeposição de ligas que contem metais susceptíveis a hidrólise (Ni, Fe, Co, Zn). Neste caso a codeposição anômala seria causada por um súbito aumento do pH na superfície do eletrodo. Contudo, a fim de confirmar o comportamento dos filmes NiFe em função do pH, mais depósitos devem ser obtidos em soluções com pH mais elevado, e uma cuidadosa investigação da evolução do pH interfacial com a densidade de corrente deve ser efetuada.

A morfologia dos depósitos obtidos em função do pH (1, 2 e 5), pode ser observada na Figura 7. Verifica-se que os filmes depositados em pH 5 possuem uma morfologia mais homogênea, compacta e aderente do que os obtidos em menores pH. Os depósitos obtidos em pH mais baixo, sobretudo em pH 1, apresentaram a formação de núcleos esféricos, contudo essa cobertura não é homogênea e é possível notar o surgimento de trincas ao longo da superfície. O pH 2 apresentou uma maior homogeneidade que o pH 1 e uma diminuição da quantidade de trincas.

Os resultados da microscopia corroboram com a análise química dos depósitos, pois à medida que o pH aumentou, os filmes mostraram uma superfície mais homogênea e compacta. A diminuição do pH levou a uma diminuição da eficiência de corrente e conseqüentemente a filmes com superfície heterogênea, onde se pode notar a presença de trincas.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho investigou-se o efeito do pH sobre a cinética, a composição e a morfologia dos depósitos de NiFe. Verificou-se que as curvas de polarização apresentam duas regiões distintas, independente do pH da solução. Na primeira região a redução de hidrogênio predomina sobre a redução de Fe e Ni, e a eficiência metálica é baixa. Com o aumento da polarização ocorre um súbito aumento de corrente, (região II) e a redução metálica começa a ocorrer com uma maior eficiência. Na região I observou-se que as correntes aumentam a medida que o pH diminui, enquanto que a região II segue uma tendência em deslocar-se para potenciais mais catódicos como aumento do pH.

Observou-se que o aumento do pH provoca um aumento da proporção de Fe nos depósitos (codeposição anômala), em pH 3 todos os depósitos analisados apresentaram características anômalas (maior quantidade de Fe). A diminuição do pH da solução aumentou a quantidade de Ni nos depósitos, mas a eficiência da deposição metálica diminuiu.

A morfologia dos depósitos mostrou que em pH mais elevados, os filmes possuem uma superfície mais homogênea, compacta e aderente. Com a diminuição do pH, ocorre também uma diminuição da homogeneidade e observou-se filmes com núcleos esféricos e trincas ao longo da superfície.

Mediante os resultados obtidos pode-se afirmar que o pH da solução tem uma forte influência sobre a liga NiFe, tanto na parte cinética quanto na morfologia e composição dos filmes. Contudo uma cuidadosa investigação da evolução do pH interfacial com a densidade de corrente é necessária a fim de verificar se ocorre realmente um significativo aumento de pH na interface do eletrodo. Medidas também devem ser efetuadas em soluções com maior pH do bulk a fim de verificar se o comportamento observado em pH 3, se repete em pH mais elevado.

Agradecimentos

CAPES, CNPQ e FAPERJ.

REFERENCIAS

- 1 EBRAHIMI, F., HONGQI, L. Grain growth in electrodeposited nanocrystalline fcc Ni-Fe alloys. *Scripta Materialia*, v 55, p. 263-266. 2006.
- 2 BENTO, F.R., MASCARO, L.H. Electrocrystallisation of Fe-Ni alloys from chloride electrolytes. *Surface & Coatings Technology*, v 201, p. 1752-1756. 2006.
- 3 BALACHANDRAN, R. et al. Effects of ultrasonic field in pulse electrodeposition on NiFe film on Cu substrate. *Journal of Alloys and Compounds*, v 481, p. 336-339. 2009.
- 4 YIN, K.-M., JAN, S.-L. Current pulse plating of nickel-iron alloys on rotating disk electrodes. *Surface and Coatings Technology*, v 79, p. 252-262. 1996.
- 5 GANGASINGH, D., TALBOT, J. B. Anomalous electrodeposition of nickel-iron. *Journal of the Electrochemical Society*, v 138, p. 3605-3611. 1991.
- 6 BRENNER, A. *Electrodeposition of Alloys – Principles and Practice*, vol 1 e 2. New York: Academic Press Inc, 1963.
- 7 DAHMS, H., CROLL, I. M. The anomalous codeposition of iron-nickel alloys. *Journal of the Electrochemical Society*, v 112, p. 771-775. 1965.
- 8 MATLOSZ, M. Competitive adsorption effects in the electrodeposition of iron-nickel alloys. *Journal of Electrochemical Society*, v 140, p. 2272-2279. 1993.
- 9 SANTANA, A.I.C. et al. A kinetic study on nickel electrodeposition from sulfate acid solutions. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 156, n. 8, p. D326 – D330. 2009.
- 10 DÍAZ, S.L. et al. Electrodeposition of iron in sulphate solutions. *Electrochimica Acta*, v. 53, p. 7426-7435. 2008.
- 11 DÍAZ, S. L. et al. ZnFe anomalous electrodeposition: stationaries and local pH measurements. *Electrochimica Acta*, v 47, p. 4091-4100. 2002