

Eletrólise simultânea de Fe e Ni em catodo de cobre eletrólítico

* Francisco Rosas Gomes

A liga Fe — Ni obtida experimentalmente por eletrólise simultânea de Fe e Ni com composição determinada (25% - 35% Ni) em catodo de cobre eletrólítico, tem como objetivo principal investigar o efeito das variáveis (composição do banho, temperatura, tempo, densidade decorrente) bem como o estudo cinético da referida eletrólise.

Foi usada uma célula eletrólítica com dois anodos de aço comum (S.A. E. 1020), um catodo de cobre eletrólítico em um eletrólito de composição 0,2M - NiSO₄ e 0,8M-FeSO₄ sob a atmosfera protetora evitar oxidação do Fe⁺⁺

A liga obtida e posteriormente analisada quimicamente, apresentou boas características anti-corrosivas, quando efetuou-se a eletrólise a uma temperatura de 60°C, com 180 minutos de operação e uma densidade de corrente no intervalo de 1 a 3 mA/cm².

INTRODUÇÃO

Os problemas da degeneração de materiais metálicos são freqüentes e onerosos.

"The American National Bureau of Standard" afirma que, o custo da corrosão para a indústria, nos EUA, pode ser estimado em 10 bilhões de dólares por ano.

O processo de recobrimento de peças de aço comum,

com uma camada de aço inoxidável para torná-los resistentes a corrosão é, atualmente, um método empregado tanto nos EUA como na Europa. Tal processo apresenta vantagens econômicas positivas sobre a alternativa de se fabricar peças inteiramente de aço inoxidável devido a grande diferença em preço entre os aços comuns e os inoxidáveis.

O método até então utilizado para o recobrimento proposto é o da soldagem explosiva (Explosive Welding) o qual muito embora produzindo um produto aceitável, possui algumas desvantagens.

* M. Sc. Ciência da Engenharia Metalúrgica.
Professor Adjunto - UNIFOR

A liga Fe - Ni obtida experimentalmente tem por finalidade competir com o processo da soldagem explosiva. Variando os parâmetros do processo em foco (composição do banho, temperatura, tempo e densidade de corrente) e posteriormente feita a análise química do eletrólito e da liga, determinou-se a percentagem de Fe e Ni eletrodepositada, a espessura, aderência e resistência à corrosão.

O processo da eletrodeposição de Fe - Ni apresenta as seguintes vantagens sobre o processo da soldagem explosiva:

a) A ligação entre a camada depositada eletroliticamente e o substrato (cobre) é melhor ou ao menos tão boa quanto a obtida pelo processo de soldagem explosiva.

b) O perigo de manipulação de explosivo é eliminado.

c) Camadas mais finas podem ser depositadas representando portanto uma economia de materiais.

d) O recobrimento pode ser obtido com menor produção de tensões residuais localizadas.

O níquel é um elemento de liga de grande importância, melhorando não só a passividade, como também a resistência mecânica.

A liga obtida, representa uma melhora econômica e de desempenho à simples niquelagem de peças metálicas e permite competir com outros processos anti-corrosivos, tais como a galvanização, cromagem, fosfatização etc.

DESCRIÇÃO DA ELETRÓLISE E MÚTUA DEPOSIÇÃO DE Fe - Ni.

Em uma célula eletrolítica, ocorrem reações de oxidação e redução nos eletrodos, onde se estabelecem equilíbrios dinâmicos.

Um íon pode ser reduzido num catodo quando o potencial atinge ou excede um determinado valor "e" (Potencial de decomposição). Esse potencial de decomposição é igual à soma do potencial reversível, para o íon em questão, e_r , com a polarização ou sobre-potencial η .

$$e = e_r + \eta \dots \dots \dots (1)$$

O potencial reversível é dado pela a equação de Nernst:

$$e_r = e_o + \frac{RT}{\eta \cdot \mathcal{F}} \ln \frac{A_{ox}}{A_{red}} \dots \dots (2)$$

Onde:

- e_r = potencial reversível para o eletrodo
- e_o = potencial reversível padrão
- R = constante universal dos gases
- T = temperatura absoluta

n = números de elétrons necessários para neutralizar o íon.

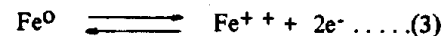
\mathcal{F} = constante de Faraday.

A_{ox} = atividade da forma oxidada

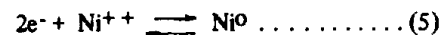
A_{red} = atividade da forma reduzida.

No caso particular os íons metálicos coexistentes no eletrólito são: O íon Ferroso (Fe^{++}) e níquel iônico (Ni^{++}).

O anodo passa pela oxidação:



Enquanto que no catodo as reduções:



No equilíbrio a equação de Nernst é expressa:

$$e_r)_{Fe/Fe^{++}} = e_o)_{Fe/Fe^{++}} + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \frac{A_{Fe^{++}}}{A_{Fe, liga}} \dots \dots (6)$$

$$e_r)_{Ni/Ni^{++}} = e_o)_{Ni/Ni^{++}} + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \frac{A_{Ni^{++}}}{A_{Ni, liga}} \dots \dots (7)$$

O potencial aplicado "e" para manter uma corrente "I" numa célula eletrolítica pode ser expresso de maneira mais geral do seguinte modo:

$$e = e_r + \eta_c + \eta_a + I.R \dots \dots (8)$$

$$e = (e_{r,c} - e_{r,a}) + \eta_c + \eta_a + I.R \dots \dots (9)$$

Onde:

- $e_{r,c}; e_{r,a}$ = Potenciais reversíveis para as reações catódicas e anódicas respectivamente.
- $\eta_c; \eta_a$ = Sobrepotenciais de concentração no catodo para a corrente I na célula e de ativação no anodo respectivamente.
- I.R = Queda de potencial através da resistência na célula.

Tanto η_a como η_c dependem da temperatura. Além disso η_c depende do grau de agitação ou convecção da solução.

O termo I.R depende da intensidade da corrente, da composição da solução e da temperatura.

O sobre potencial anódico é dado por:

$$\eta_a = e_a - e_{r,a} \dots\dots\dots(10)$$

O sobre potencial catódico é dado por:

$$\eta_c = e_c - e_{r,c} \dots\dots\dots(11)$$

Para se conseguir a deposição de uma liga metálica eletroliticamente é necessário que os potenciais de decomposição dos seus constituintes sejam atingidos, isto é, o potencial aplicado "V" deve ser maior do que "e decomposição" de todos os constituintes, sendo conseguido pelo controle das variáveis.

MÉTODO EXPERIMENTAL

Empregou-se uma solução com 0,2M - NiSO₄ e 0,8M - FeSO₄ e uma atmosfera protetora com lavadores de gás com composição: 0,5M - FeSO₄; 1,0M - H₂SO₄ e ácido ascórbico 33% peso, para evitar o aparecimento do precipitado interferente (Fe(OH)₃) no catodo. Anodos de aço comum com 2 cm de largura por 1,0 mm de espessura totalmente exposto, catodo de cobre eletrolítico com 2 cm de largura, 1,0 mm de espessura e área previamente estabelecida para uma determinada densidade de corrente.

Para o estudo cinético de deposição mediu-se os valores potencial versus tempo e corrente versus potencial do catodo, objetivando levantar a linha de Tafel, $\eta = a + b \log i$ para determinação de a e b.

Os potenciais catódicos foram medidos usando-se um eletrodo de Calomelano como referência, um eletrômetro, vibrating capacitor e um traçador Keithley, conforme figuras (1), (2) e (3).

Figura (1) Sistema de Obtenção de Atmosfera Protetora.

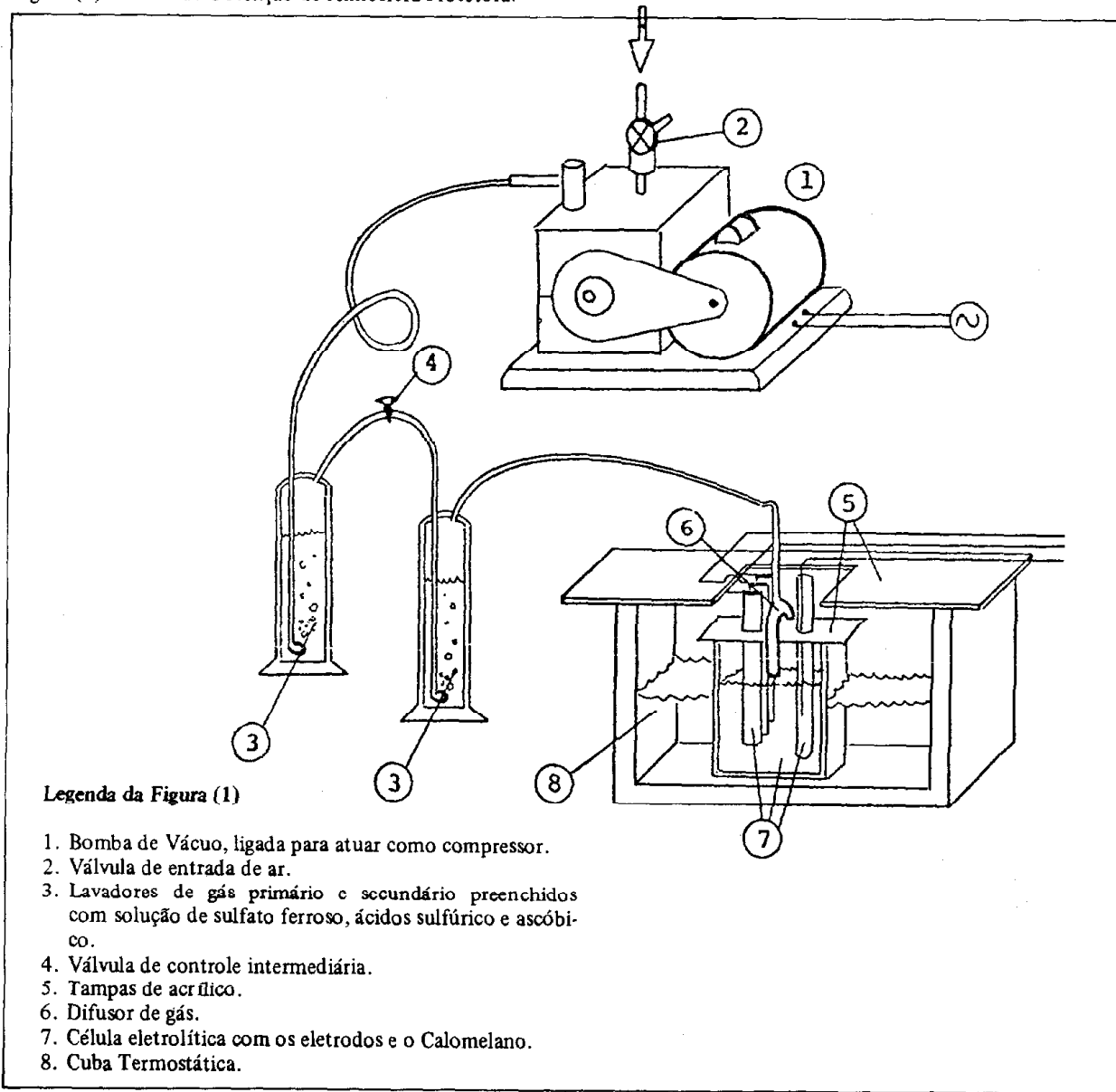
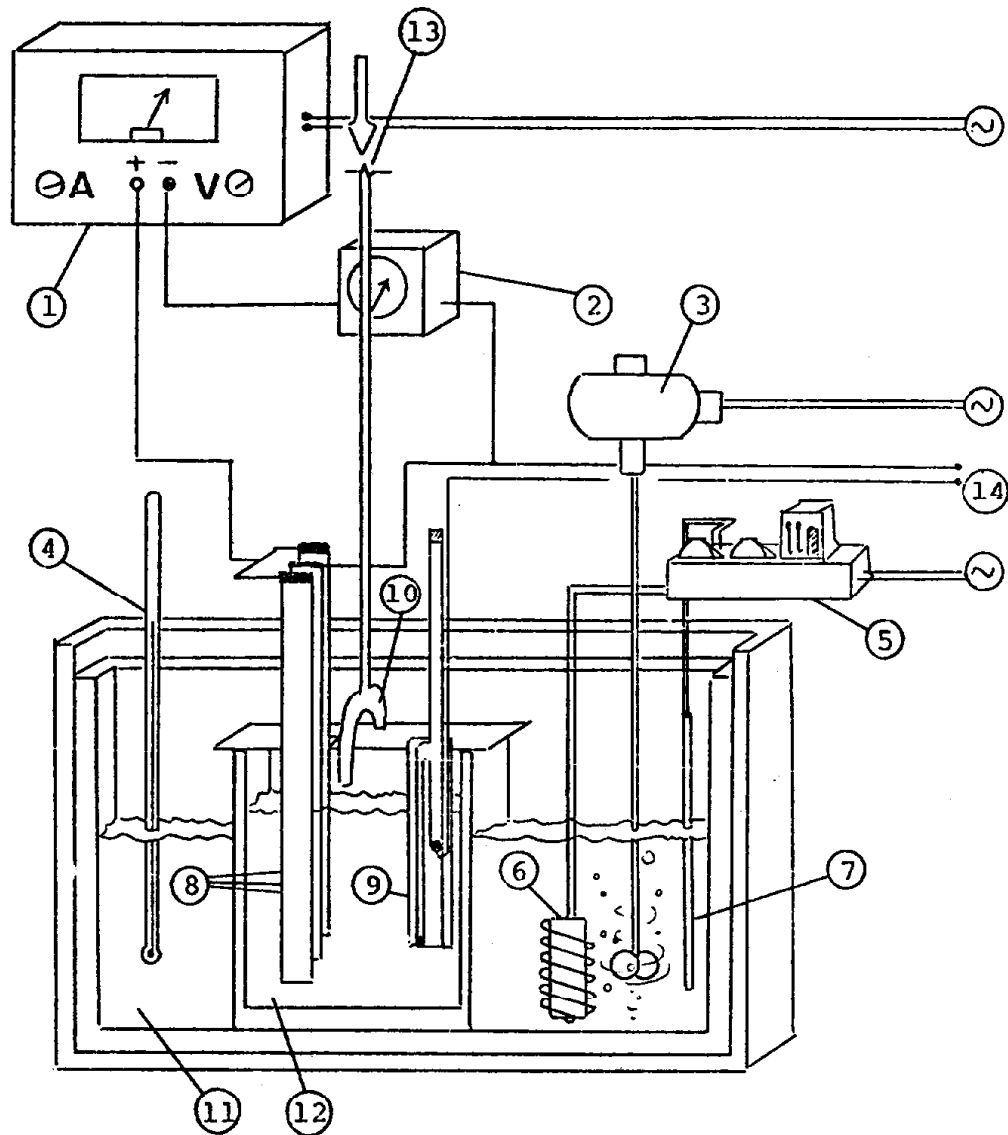


Figura (2) Esquema do Equipamento de eletrólise Definitivo.

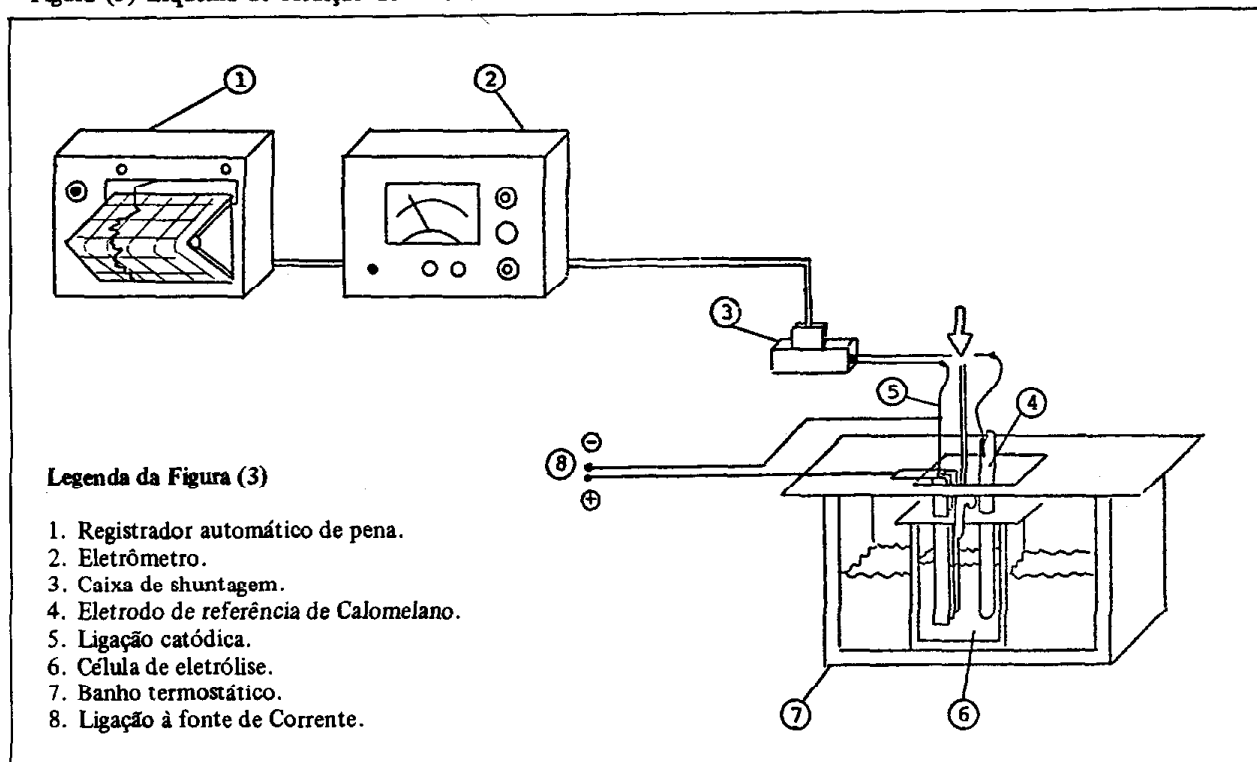


Legenda da Figura (2)

1. Fonte de corrente contínua.
2. Amperímetro.
3. Agitador do banho termostático.
4. Termômetro de fio de mercúrio.
5. Sistema de controle de temperatura (Relé de temperatura) Termostato Yellow Springs, mod. 63 RC.

6. Aquecedor.
7. Sensor de Temperatura.
8. Conjunto de anodos e catodos.
9. Eletrodo de Calomelano de referência.
10. Difusor de gases da atmosfera redutora.
11. Banho termostático.
12. Célula eletrolítica.
13. Entrada dos gases protetores.
14. Terminais para o eletrômetro.

Figura (3) Esquema de Medição de Potencial Catódico da Eletrólise.



RESULTADOS E CONCLUSÕES

Das 50 experiências realizadas (6.010 minutos de operação) os melhores resultados para a obtenção da Liga Fe - Ni, relativas às experiências de 21 a 40, foram atingidas para:

- Banho na célula: 0,2M - NiSO₄; 0,8M - FeSO₄
 - Tempo: 180 minutos
 - Temperatura: 60°C
 - Densidade de corrente: 2,5 mA/cm²
 - Acidulante do banho: 0,1M - H₂SO₄
- Esses resultados são apresentados na tabela A.

Após análise dos depósitos, as ligas com teores entre 25% e 35% de Níquel foram as de melhor qualidade, tendo em vista a ótima aderência, o brilho, a resistência à corrosão em meio ácido (HCl 1:1) e a espessura variando entre 60μ a 80μ observadas no microscópio.

Através de análises cuidadosas durante as experiências, levantaram-se os seguintes gráficos:

- Percentagem de Ni na liga vs. concentração média, de Ni⁺⁺ no eletrolito.
- Percentagem de Ni na liga vs. temperatura.
- Percentagem de Ni na liga vs. tempo de eletrólise.
- Percentagem de Ni na liga vs. densidade de corrente.

TABELA (A)

Composições e condições de operação dos Banhos da Liga - Fe - Ni Simultaneamente Electrodepositada.

Exp	Tempo (min)	θ (°C)	Área do Catodo (cm ²)	Densidade Corrente (mA/cm ²)	Composição dos Banhos					% Ni Liga	Massa Corr. (g)	Massa Depos. (g)	Depósito: (Obs. Qualitativa)
					Inicial			Final					
					Fe ⁺⁺	Ni ⁺⁺	H ₂ SO ₄	Fe ⁺⁺	Ni ⁺⁺				
31	180	60	20	2,0	0,8M	0,2M	0,10M	1,05M	0,18M	21,7	0,938	0,033	AO C
32	180	60	20	1,5	0,8M	0,2M	0,10M	0,91M	0,14M	42,3	1,090	0,006	AO C
33	180	60	20	1,0	0,8M	0,2M	0,10M	0,97M	0,17M	37,2	1,131	0,006	AO C
34	180	60	20	0,5	0,8M	0,2M	0,10M	1,03M	0,18M	3,5	0,842	0,001	Inexist.
35	180	55	20	2,5	0,8M	0,2M	0,10M	0,96M	0,17M	87,2	0,707	0,005	AO C
36	180	65	20	2,5	0,8M	0,2M	0,10M	1,04M	0,17M	19,9	1,009	0,032	AO C
37	180	70	20	2,5	0,8M	0,2M	0,10M	1,21M	0,16M	11,5	1,056	0,059	AO C
38	180	75	20	2,5	0,8M	0,2M	0,10M	1,40M	0,15M	10,5	1,081	0,059	AO C
39	180	60	20	2,5	0,8M	0,2M	0,10M	0,94M	0,17M	32,3	4,353	0,084	AO C
40	180	60	20	2,5	0,8M	0,2M	0,10M	1,17M	0,19M	20,3	1,084	0,064	AO C

Legenda: AO - ader. ótima; C - claro.

Figura 4 - Relação entre a percentagem de Níquel na liga e concentração média de Níquel nos banhos à base de sulfato.

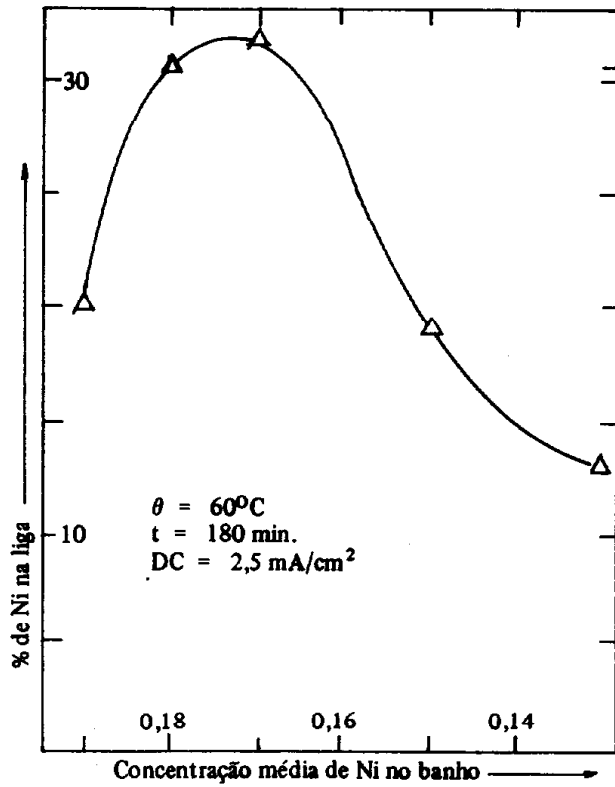


Figura 5 - Efeito da Temperatura nos banhos, contendo Níquel e Ferro, na eletrodeposição da Liga.

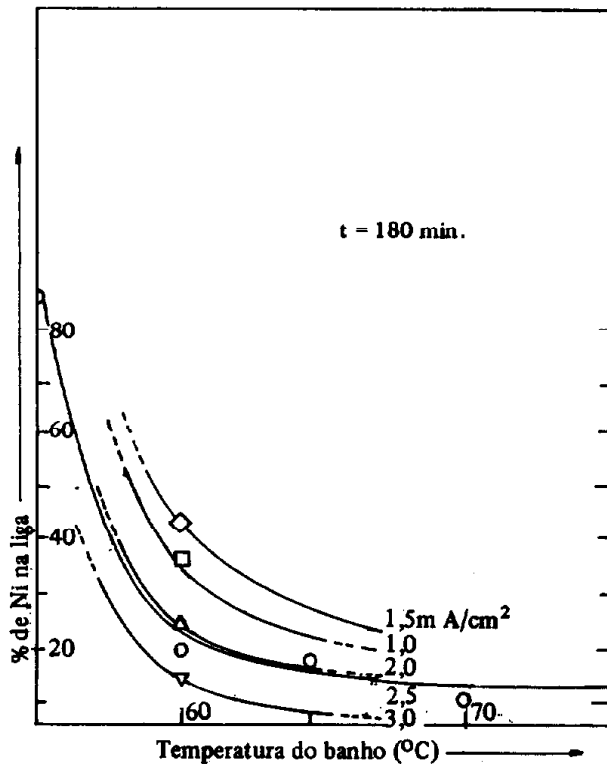


Figura 6 - Relação do teor de Níquel na liga com o tempo de eletrólise.

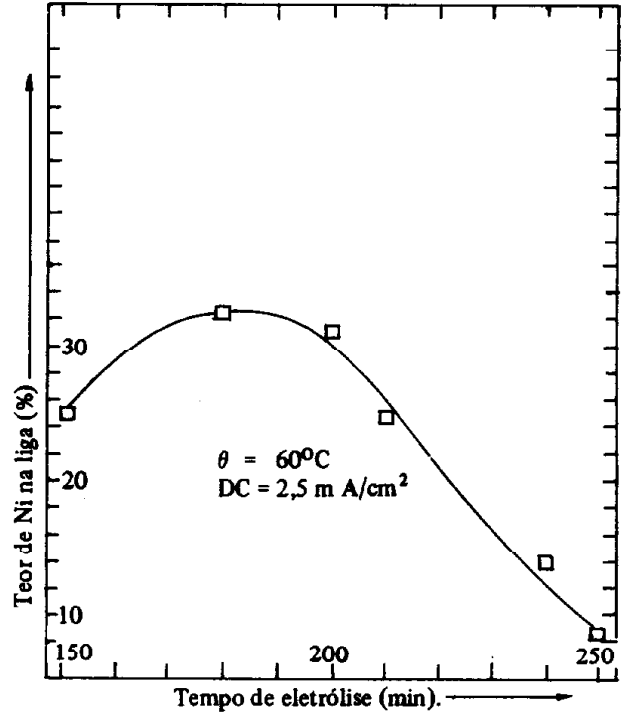


Figura 7 - Efeito da densidade de corrente no teor de Níquel e peso total das ligas de Ferro-Níquel eletrodepositadas a partir de banhos de sulfato (O teor de Ni; Δ peso da liga Fe - Ni).

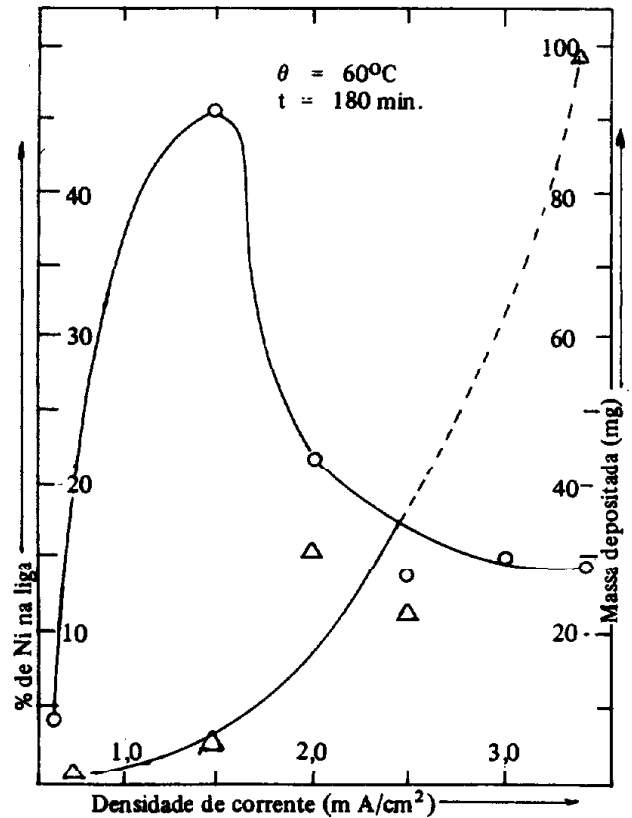


Figura 8 - Relação potencial X tempo durante a eletrodeposição da liga.

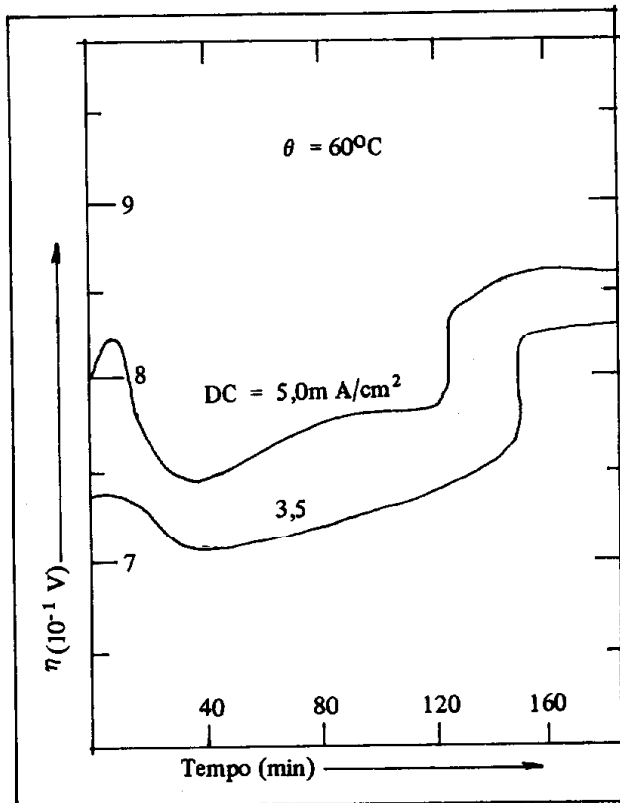
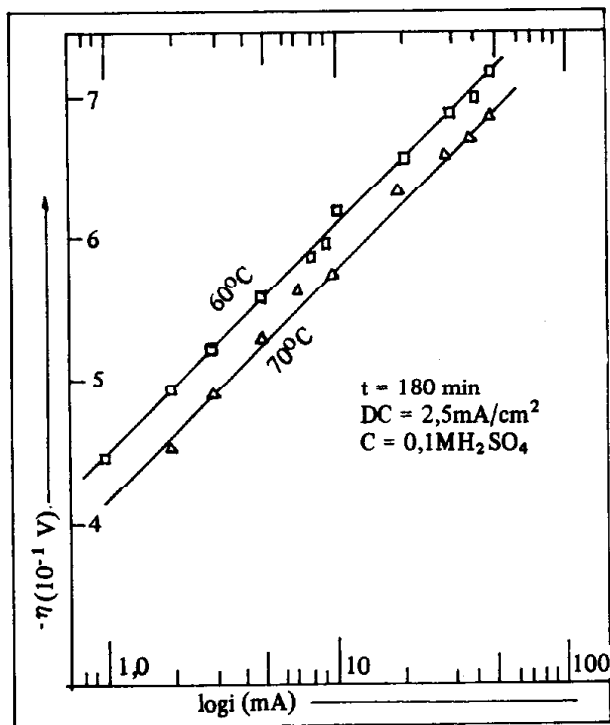


Figura 9 - Curvas de Tafel para eletrodeposições a temperaturas diferentes.



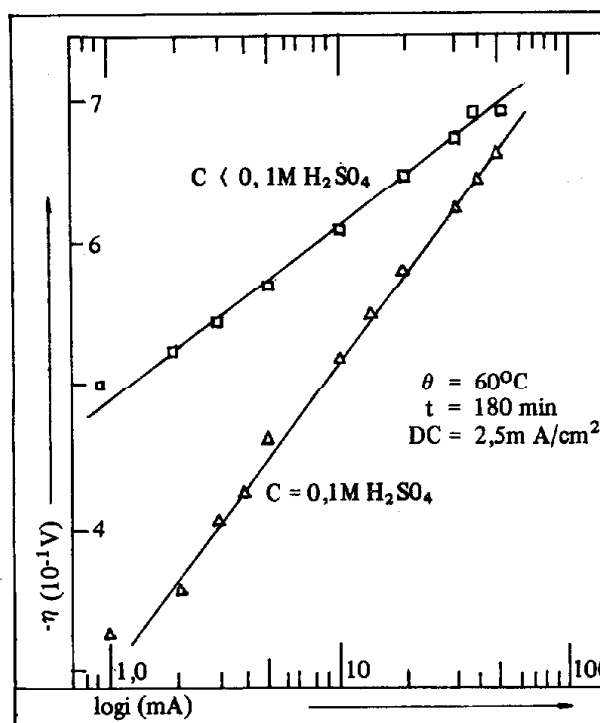
Além desses gráficos citados foram levantados outras representando potencial vs. tempo com o objetivo de entender qualitativamente a cinética do processo e outros representando o potencial vs. logaritmo da corrente para a determinação dos parâmetros da Equação de Tafel, conforme figuras 8, 9 e 10.

O levantamento dos gráficos potencial vs. tempo possibilitou a interpretação da deposição da camada Fe - Ni.

Uma deposição primária de Ni tem prioridade, seguida da evolução de hidrogênio sobre essa camada. Findado esse comportamento o Fe começa a se depositar acentuadamente, num processo secundário.

Finalmente segue-se a codeposição de Ni e Fe com empobrecimento de íons de Ni^{++} (devido à ausência do anodo de Níquel) e enriquecimento de íons Fe^{++} na solução.

Figura 10 - Curvas de Tafel para eletrodeposição com acidez de banho diferentes.



BIBLIOGRAFIA

1. HOLME, A. "The Economics of Corrosion and Corrosion Control, Anti-Corrosion". Methods and materials, Vol. 16 February, 12, 1969.
2. A. BRENNER, A. *Eletrodeposition of Alloys*. Academic Press, N. York and London, 1963.
3. POTTER, E.C. *Eletrochemistry Principles and Applications*. Cleaver-Hume Press Ltd., London, 1961.
4. KORTUM, G. *Treatise on Electrochemistry*. Elsevier Publishing Company, Amesterdan, 1965.
5. ANTROPOV, L.I. *Theoretical Electrochemistry*. Mir Publishers, Moscow, 1972.