

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DOUTORADO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS**

**OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO
DAS LIGAS Co-Mo E Ni-Co-Mo PARA MITIGAR O EFEITO
DA CORROSÃO**

RENATO ALEXANDRE COSTA DE SANTANA

TESE DOUTORADO

CAMPINA GRANDE – PARAÍBA

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
CURSO DE DOUTORADO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS**

**OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO
DAS LIGAS Co-Mo E Ni-Co-Mo PARA MITIGAR O EFEITO
DA CORROSÃO**

RENATO ALEXANDRE COSTA DE SANTANA

CAMPINA GRANDE – PB

Fevereiro 2007

OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO DAS LIGAS Co-Mo E Ni-Co-Mo PARA MITIGAR O EFEITO DA CORROSÃO

Tese apresentada ao curso de Doutorado em Engenharia de Processos da Universidade Federal de Campina Grande, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Doutor.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: OPERAÇÕES E PROCESSOS

**Prof. Dr. Shiva Prasad
Orientador**

**Prof. Dr. José Jaílson Nicácio Alves
Orientador**

**CAMPINA GRANDE – PB
2007**

RENATO ALEXANDRE COSTA DE SANTANA

**OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO
DAS LIGAS Co-Mo E Ni-Co-Mo PARA MITIGAR O EFEITO
DA CORROSÃO**

Tese Aprovada em: 01 /02 / 2007

Banca Examinadora

Prof. Dr. Shiva Prasad
UAEQ/CCT/UFCG
Orientador

Prof. Dr. José Jaílson Nicácio Alves
UAEQ/CCT/UFCG
Orientador

Prof. Dr. Gilmar Trindade de Araújo
UAEQ/CCT/UFCG
Examinador

Prof. Dr. Romildo Pereira Brito
UAEQ/CCT/UFCG
Examinador

Prof. Dr. Gecilio Pereira da Silva
UAE/CES/UFCG/UITÉ
Examinador

Prof. Dra. Marta Maria da Conceição
UAE/CES/UFCG/UITÉ
Examinadora

À Ana Regina N.C. de Santana,
À Rennan Campos de Santana,

Dedico.

A Anna Beatriz ,
Aos meus irmãos,
A meus pais Moacy e Antônia,

Ofereço.

AGRADECIMENTOS

A Deus, sem O qual nada seria possível, e através Dele venci mais uma etapa de minha vida.

Ao Prof. Shiva Prasad, pela sabedoria na orientação, amizade e confiança constante ao longo desta pesquisa.

Ao Prof. José Jailson, pela participação e valiosas sugestões.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro dado através da bolsa de estudo e taxa de bancada.

A coordenadora do Programa de Doutorado em Engenharia de Processos , Prof. Dra. Odelsia Leonor Sanches de Alsino.

Ao Prof. Gecilio Pereira da Silva do Campus de Cuité da UFCG pela valiosa colaboração prestada nesse trabalho.

A Prof. Ana Regina N. C. de Santana da UEPB pela colaboração nas análises e interpretação dos resultados mostrados nesta Tese.

Ao Prof. Pedro Lima da UFC, pela ajuda nas análises de EDX e MEV realizadas no Laboratório de Eletroquímica do Departamento de Química da UFC.

Ao grupo de pesquisa do Laboratório de Eletroquímica e Eletroanalítica da Unidade Acadêmica de Engenharia Química da UFCG. Aldrighi, Fernando, Emanuelle e Thalita pela colaboração em todas as etapas desta Tese.

Aos colegas do curso de Pós-graduação pela ajuda, amizade e compreensão.

A todos os professores e funcionários do Departamento de Engenharia Química.

RESUMO

Para o estudo dos depósitos binários e ternários, de acordo com a classificação de Brenner, o sistema de Co-Mo e Ni-Co-Mo são considerado como uma codeposição do tipo induzida uma vez que a eletrodeposição do molibdênio a partir do seu estado puro em solução aquosa não é possível de realizar, sendo depositado apenas na presença de um indutor, geralmente um metal do grupo do ferro. Na tentativa de resolver ou amenizar os problemas ligados à eletrodeposição das ligas de molibdênio contendo cobalto e níquel, foi feito um estudo sobre a influência dos parâmetros de operação na eficiência de deposição e da resistência a corrosão da liga binária Co-Mo e da liga ternária Ni-Co-Mo. Os filmes foram eletrodepositados sobre um substrato de cobre com área superficial de 8 cm^2 . O anodo consistia de uma malha cilíndrica de platina. Para a otimização do processo de eletrodeposição das ligas foi realizado um planejamento fatorial completo. Através do processo de eletrodeposição foram obtidos depósitos das ligas Co-Mo e Ni-Co-Mo de boa qualidade que apresentou boa aderência e brilho. De acordo com os resultados obtidos pelas curvas de polarização potenciodinâmica linear e pelos diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica a liga Ni-Co-Mo poderá ser uma boa alternativa para a substituição do cromo duro utilizado comercialmente com relação a resistência a corrosão. A liga Co-Mo não possui boa resistência à corrosão quando comparado com o cromo e a liga ternária Ni-Co-Mo. Mostrando dessa forma que as ligas ternárias podem ser uma boa alternativa para revestimento contra corrosão.

ABSTRACT

For studying the binary and ternary deposits, according to the classification by Brenner, the Co-Mo and Ni-Co-Mo systems are considered as an induced type of codeposition since the electrodeposition of molybdenum from its pure state in aqueous solution is not possible to realize, being deposited only in presence of an inductor, generally an iron group metal. With an objective of resolving or decreasing the problems related to electrodeposition of molybdenum alloys containing cobalt and nickel, a study was performed on influence of the operational parameters on the deposition efficiency and corrosion resistance of Co-Mo binary alloy and Ni-Co-Mo ternary alloy. The films were electrodeposited on a copper cathode of about 8 cm² surface area. The anode was made up of cylindrical platinum gauze. A complete factorial design was applied for optimization of the electrodeposition process. A good quality of Co-Mo and Ni-Co-Mo alloys were obtained by the electrodeposition process, which presented a good adherence and luster. According to the results obtained by potentiodynamic linear polarization curves and spectroscopy electrochemical impedance diagrams, the alloy Ni-Co-Mo could be a good alternative for substitution of the commercially used hard chrome for corrosion resistance. The electrodeposited Co-Mo alloy did not show good corrosion resistance as compared to that of the chrome and of the ternary alloy, Ni-Co-Mo. It showed that the ternary alloy could be a good alternative as corrosion resistant coating.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Representação gráfica da lei de Tafel	17
Figura 2	Curva de polarização esquemática em escala linear	19
Figura 3	Diagrama de Nyquist com o seu circuito equivalente	20
Figura 4	Diagrama de Bode representado a impedância de um sistema eletroquímico de corrosão em função da frequência angular	21
Figura 5	Equipamentos utilizados na eletrodeposição	30
Figura 6	Gráfico de Pareto dos efeitos do planejamento para a liga Co-Mo com relação à eficiência de deposição.	39
Figura 7	Gráfico de Pareto dos efeitos do planejamento para a liga Co-Mo com relação à resistência de polarização.	39
Figura 8	Superfície de resposta da liga Co-Mo da eficiência catódica do sistema em função da densidade de corrente e da agitação mecânica.	41
Figura 9	Superfície de resposta da liga Co-Mo da resistência de polarização do sistema em função da densidade de corrente e da agitação mecânica.	42
Figura 10	(A) MEV do depósito da liga Co-Mo que mostrou maior resistência a corrosão, com ampliação de 2000X. (B) MEV do depósito da liga Co-Mo que mostrou maior eficiência de deposição, com ampliação de 2000X.	44
Figura 11	– (A) Difractograma da liga Co-Mo otimizada para resistência à corrosão (B) Difractograma da liga Co-Mo otimizada para eficiência de deposição.	45

- Figura 12 Gráfico de Pareto dos efeitos do planejamento para a liga Ni-Co-Mo com relação à eficiência de deposição. 47
- Figura 13 Gráfico de Pareto dos efeitos do planejamento para a liga Ni-Co-Mo com relação à resistência de polarização. 47
- Figura 14 Superfície de resposta da liga Ni-Co-Mo para eficiência de deposição do sistema em função da densidade de corrente e da temperatura com pH 8,0. 49
- Figura 15 Superfície de resposta da liga Ni-Co-Mo para resistência de polarização do sistema em função da densidade de corrente e da temperatura com pH 4,0 50
- Figura 16 Superfície de resposta da liga Ni-Co-Mo para eficiência de deposição do sistema em função da densidade de corrente e do pH, com uma temperatura de 30°C. 51
- Figura 17 Superfície de resposta da liga Ni-Co-Mo para resistência de polarização do sistema em função da densidade de corrente e do pH, com uma temperatura de 70°C 52
- Figura 18 (A) MEV do depósito da liga Ni-Co-Mo que mostrou maior resistência a corrosão, com ampliação de 2000X. (B) MEV do depósito da liga Ni-Co-Mo que mostrou maior eficiência de deposição, com ampliação de 1000X. 53
- Figura 19 (A) Difratoograma da liga Ni-Co-Mo otimizada para resistência à corrosão (B) Difratoograma da liga Ni-Co-Mo otimizada para eficiência de deposição. 54
- Figura 20 Curva de polarização linear das ligas Ni-Co-Mo, Co-Mo e do cromo duro 55
- Figura 21 Diagramas de impedância eletroquímica obtidos a partir da liga amorfa Co-Mo e do cromo, sob polarização em potencial de circuito aberto, -0,2 V e 0,3 V obtidas em meio de cloreto ($\text{NaCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$). 58
- Figura 22 Diagramas de impedância eletroquímica obtidos a partir da liga amorfa Ni-Co-Mo e do cromo, sob polarização em potencial de circuito aberto, -0,2 V e 0,3 V obtidas em meio de cloreto ($\text{NaCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$). 59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Níveis reais e codificados das variáveis do planejamento fatorial 2^2 da liga Co-Mo	37
Tabela 2 - Matriz do planejamento fatorial 2^2 da liga Co-Mo	37
Tabela 3 - Resultados da ANOVA para a eficiência de deposição da liga Co-Mo	40
Tabela 4 - Resultados da ANOVA para resistência a corrosão da liga Co-Mo	40
Tabela 5 – Níveis reais e codificados das variáveis do planejamento fatorial 2^3 da liga Ni-Co-Mo	45
Tabela 6 - Matriz do planejamento fatorial 2^3 da liga Ni-Co-Mo	46
Tabela 7 - Resultado da ANOVA para eficiência de deposição da liga Ni-Co-Mo	48
Tabela 8 – Resultado da ANOVA para resistência de polarização da liga Ni-Co-Mo	49
Tabela 9 – Resultados das medidas de corrosão	56

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 Composição do banho eletrolítico da liga Co-Mo	28
Quadro 2 Composição do banho eletrolítico da liga Ni-Co-Mo	29

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE QUADROS

CAPÍTULO 1

1.	Introdução	01
1.1.	Justificativa	02
1.2.	Objetivo	03
1.2.1.	Objetivo Geral	03
1.2.2.	Objetivos Específicos	03

CAPÍTULO 2

2.	Revisão bibliográfica	04
2.1.	Eletrodeposição	04
2.2.	Tipos de codeposição	06
2.2.1.	Codeposição regular	06
2.2.2.	Codeposição irregular	07
2.2.3.	Codeposição equilibrada	07
2.2.4.	Codeposição anômala	07
2.2.5.	Codeposição induzida	08
2.3.	Parâmetros do sistema	08
2.3.1.	Composição do banho	09
2.3.2.	Efeito do pH	09
2.3.3.	Efeito da temperatura	09
2.3.4.	Efeito da densidade de corrente	11

2.3.5.	Efeito da agitação mecânica	13
2.4.	Eficiência catódica	14
2.5.	Corrosão	14
2.6.	Técnicas eletroquímicas para o estudo do processo corrosivo	15
2.6.1.	Extrapolação das retas de Tafel	15
2.6.2.	Resistência de polarização	18
2.6.3.	Espectroscopia de impedância eletroquímica	19
2.7.	Planejamento experimental	22
2.8.	Propriedades do molibdênio	23

CAPÍTULO 3

3.	Materiais e métodos	27
3.1.	Preparação do banho eletrolítico	27
3.1.1.	Preparação do banho eletrolítico da liga Co-Mo	27
3.1.2.	Preparação do banho eletrolítico da liga Ni-Co-Mo	28
3.2.	Preparação do substrato para eletrodeposição	29
3.3.	Planejamento experimental	29
3.4.	Eletrodeposição	30
3.5.	Cálculo da eficiência de deposição	31
3.6.	Caracterização das ligas	33
3.6.1.	Característica amorfa	33
3.6.2.	Composição da liga	33
3.6.3.	Morfologia da liga	34
3.6.4.	Ensaio de corrosão	34

CAPÍTULO 4

4.	Resultados e discussão	36
4.1	Resultados e discussão para liga Co-Mo	36
4.1.1	Planejamento experimental	36
4.1.2	Efeito da densidade de corrente	41
4.1.3	Efeito da agitação mecânica	43
4.1.4	Composição e aparência do depósito	43
4.2	Resultados e discussão para liga Ni-Co-Mo	45
4.2.1	Planejamento experimental	45
4.2.2	Efeito da densidade de corrente	49
4.2.3	Efeito da Temperatura	50
4.2.4	Efeito do pH	51
4.2.5	Composição e aparência do depósito	52
4.3	Resistência à Corrosão	54

CAPÍTULO 5

5.	Conclusões	60
----	------------	----

CAPÍTULO 6

6.	Perspectivas	62
----	--------------	----

CAPÍTULO 7

7.	Referências Bibliográficas	63
----	----------------------------	----

1 - Introdução

Uma das formas mais importantes de desgaste dos metais é sem dúvida a corrosão. Ela representa para a sociedade um significativo custo, além disso, é responsável por um considerável número de acidentes, muito deles fatais. Assim, seu controle e estudo são essenciais para minimizar seus efeitos (GENTIL, 1996).

A corrosão de metais manifesta-se em diferentes tipos de meios, porém o meio em que ela ocorre com maior frequência é o aquoso. Nesse meio o mecanismo da corrosão é essencialmente eletroquímico. Assim, técnicas eletroquímicas podem ser utilizadas na avaliação, no controle e na investigação da corrosão de metais e suas ligas que sofrem diferentes tipos de ataque corrosivo (WOLYNEC, 2003).

O processo da corrosão ocorre na superfície do metal e nas suas estruturas sob a influência do meio ambiente. As camadas protetoras, por outro lado, constituem uma importante prevenção contra a corrosão, particularmente contra a corrosão atmosférica. As principais camadas protetoras orgânicas são as tintas e os plásticos. As camadas protetoras inorgânicas mais relevantes são os metais, as películas de óxidos, os filmes de sais, os esmaltes, etc. (GONZALES-RODRIGUEZ, 2004).

As camadas metálicas protetoras são aplicadas por imersão a quente, cimentação, revestimento mecânico, eletrodeposição, condensação de vapor do metal e pulverização do metal. Em consequência do desenvolvimento dos geradores de corrente contínua a prática da eletrodeposição tornou-se o processo mais utilizado para a proteção dos metais (WOLYNEC, 1998).

Os processos de eletrodeposição de ligas metálicas tornaram-se conhecidos desde meados do século XIX, principalmente para as ligas de cobre, onde os exemplos mais comuns são o latão e bronze. Ligas a base de ouro também podem ser consideradas como precursoras nesta área, pois muito cedo se descobriu que as adições de metais como níquel e cobalto aumentam a dureza

deste metal precioso e, outros como a prata e cobre, auxiliam na obtenção de depósitos com cores específicas (BRENNER, 1963; FERNANDES, 2004). As ligas eletrodepositadas exibem propriedades superiores quando comparadas às daquelas dos elementos constituintes.

A eletrodeposição é a redução de íons metálicos oriundos de uma solução rica em sais do(s) elemento(s) dissociados, em uma superfície geralmente metálica, utilizando para isso corrente elétrica. Segundo Landau (1980), a deposição pode ser feita em superfície condutora (metais e ligas metálicas: aço carbono, latão) ou não-condutores (plásticos, couro, madeira).

A eletrodeposição do molibdênio e suas ligas vêm sendo estudadas por muitos pesquisadores, esse interesse deve-se às suas propriedades tais como: alta resistência à corrosão e ao desgaste e baixo sobrepotencial de evolução de hidrogênio (BELTOWSKA-LEHEMAN, 2002; ZENG *et al.*, 2000; SIU *et al.* 2005). É conhecido que o molibdênio não pode ser eletrodepositado no seu estado puro em solução aquosa, mas pode ser prontamente codepositado em forma de ligas com os metais do grupo do ferro (BELTOWSKA-LEHMAN, 1986; SANCHES *et al.*, 2003).

Para dar continuidade aos trabalhos que estão sendo desenvolvidos pelo Laboratório de Eletroquímica e Eletroanalítica da Universidade Federal de Campina Grande, este trabalho tem como tese obter e caracterizar as ligas Co-Mo e Ni-Co-Mo quanto à sua resistência à corrosão e eficiência de deposição. Será utilizado o planejamento experimental, para auxiliar nas atividades anteriormente mencionadas (PRASAD, 1993; PRASAD, 1994; PRASAD, 1996; PRASAD 1997; PRASAD *et al.*, 2000).

1.1 - Justificativa

A corrosão é responsável por grande parte dos acidentes com petróleo que vêm ocorrendo ultimamente, em especial no caso de corrosão de dutos, causando prejuízos incalculáveis ao meio ambiente.

Com o avanço tecnológico, mundialmente alcançado, e conseqüente aumento da demanda de produção, os custos da corrosão evidentemente se elevam, tornando-se um fator de grande importância a ser considerado já na fase de projeto de grandes instalações industriais para evitar ou minimizar futuros processos corrosivos. Rudzki (1992), afirma que a corrosão representa um prejuízo anual de 150 a 375 bilhões de dólares, dos quais 15 bilhões de dólares poderiam ser evitados, e que, no Brasil, a corrosão metálica representa prejuízos entre 2,84 a 7,1 bilhões de dólares anuais, dos quais 284 milhões poderiam ser evitados. Hoje em dia convém-se estimar os custos relacionados à corrosão em 3,5 % do PNB (Produto Nacional Bruto).

Por isso faz-se necessário o desenvolvimento de materiais que visem combater ou amenizar o efeito da corrosão.

1.2 - Objetivo

1.2.1 - Objetivo Geral

O objetivo desse trabalho é tentar obter ligas de Co-Mo e Ni-Co-Mo de boa qualidade pela técnica da eletrodeposição com o intuito de mitigar o efeito da corrosão.

1.2.2 - Objetivos Específicos

- Tentar obter por eletrodeposição liga de Co-Mo e Ni-Co-Mo de boa qualidade;
- Otimizar os parâmetros operacionais (temperatura do banho, agitação mecânica do banho e densidade de corrente) em função da eficiência de deposição e da resistência à corrosão;
- Caracterizar essas ligas quanto a morfologia e amorficidade;
- Comparar a resistência à corrosão das ligas estudadas com o cromo duro.

Capítulo 2

2 - Revisão bibliográfica

2.1 - Eletrodeposição

A eletrodeposição é um dos métodos mais importantes de deposição metálica para a produção comercial de películas protetoras comerciais. As coberturas por eletrodeposição são de espessuras mais uniformes do que as obtidas por imersão a quente, menos porosas do que as vaporizadas, e de maior pureza (LOWENHEIM, 1974). O método da eletrodeposição é o processo de deposição de uma camada metálica de forma desejável sobre uma superfície, por meio da eletrólise. De modo geral, seu propósito é alterar as características das superfícies, tais como promover uma aparência melhorada, elevar a resistência à abrasão ou resistir a agentes corrosivos. Na operação de eletrodeposição, a peça a ser tratada é o catodo de uma célula eletrolítica, que contém, geralmente, uma solução aquosa, utilizando sais simples ou complexos, ou em soluções de sais fundidos; na prática estes meios são, quase invariavelmente, soluções aquosas. O eletrólito da eletrodeposição, conhecido como banho eletrolítico, contém os íons a serem depositados associados a vários constituintes. Estes constituintes compreendem o meio condutor necessário ao fluxo de corrente, funcionando, também, como agente tamponador do pH da solução do nível requerido.

O anodo desta célula é, constituído geralmente, do mesmo metal a ser depositado, mas pode ser também de algum material altamente condutor (inerte, como a platina), insolúvel no banho nas condições atuantes. A operação de deposição é efetuada pela passagem de uma corrente através da célula, onde a fonte da força eletromotriz poderá ser uma bateria ou um gerador de corrente contínua ou de corrente alternada retificada.

Devido à diferença de potencial, íons metálicos entram na solução por dissolução, move-se na direção do catodo, sobre o qual são depositados em estado metálico.

No caso do anodo ser do tipo insolúvel, a reação eletroquímica neste eletrodo consistirá na descarga de íons negativos (oxidação) e, usualmente em meio aquoso, em desprendimento de oxigênio.

A eletrodeposição de ligas metálicas teoricamente fundamentada na lei de Ohm e nas leis de Faraday, compreende a redução de certos componentes presentes no eletrólito em decorrência da passagem de uma corrente elétrica pelo meio eletrolítico, no entanto a reação eletroquímica processa-se exclusivamente na interface eletrodo-eletrólito (DELAHAY, 1965). De acordo com a lei de Faraday para a eletrólise, a quantidade de todos os elementos liberados no catodo ou no anodo durante a eletrólise é proporcional à quantidade de eletricidade que passa através da solução (DENARO, 1974). Desde que no catodo, íons hidrogênio sejam descarregados ao mesmo tempo em que os íons metálicos, a eficiência do processo pode ser, e geralmente é, menor que 100%. De qualquer modo, geralmente, a espessura do depósito é proporcional ao tempo de deposição.

A operação satisfatória de um banho de deposição requer o controle de, no mínimo, três variáveis, a saber: composição química do banho, temperatura e densidade de corrente catódica. Estas variáveis exercem influência entre si de tal forma que se uma delas for alterada dever-se-á alterar as outras.

A preparação da superfície dos substratos sobre os quais se deseja efetuar eletrodeposição é extremamente importante para a obtenção de depósitos aderentes, compactas e homogêneas. Inicialmente é fundamental para o êxito da deposição que a superfície do substrato esteja perfeitamente limpa.

Substâncias orgânicas e sujeiras podem ser removidas por solventes orgânicos (geralmente derivados de petróleo, hidrocarbonetos aromáticos e hidrocarbonetos clorados), detergentes e soluções alcalinas (soluções aquosas de NaOH ou sais de sódio de ácidos fracos). Depois dessa limpeza resta ainda sobre a superfície uma camada de óxido metálico. Sua remoção pode ser feita por abrasão mecânica (jatos de areia, abrasivos, escova de aço) ou por decapagem química com soluções ácidas.

Depois de completamente limpo, o objeto deverá ser polido levemente, de modo a tornar a superfície lisa e uniforme. Devem ser mencionadas ainda, as operações posteriores à deposição: lavagem, secagem, seguida de um polimento

adequado com abrasivos leves, como Trípoli (SiO_2), rouge (Fe_2O_3), pedra-pomes, etc.

A otimização do sistema conduz a obtenção de ligas de elevada dureza mecânica, podendo ser resistente à corrosão e a erosão, aderente ao substrato e de constituição físico-química homogênea.

As propriedades dos metais e das ligas eletrodepositadas diferem daquelas obtidas por via metalúrgica porque, em geral, os eletrodepósitos tendem a ser mais duros, menos densos, menos dúcteis, de granulação mais fina e tendem a possuir maior resistência elétrica, resistência à corrosão e excelente aparência. As propriedades físico-químicas das ligas eletrodepositadas são determinadas não somente por sua composição química, mas também pela sua estrutura de fase. Ligas eletrodepositadas de uma mesma composição química comumente têm diferentes estruturas de fase, possivelmente devido à influência de alguns fatores, tais como temperatura, substâncias tensoativas e inclusão de hidrogênio. Os eletrodepósitos apresentam propriedades importantes como: propriedades protetoras, aderência ao metal-base, brilho, aspecto e propriedades mecânicas (TICIANELLI & GONZALEZ, 1998).

2.2 - Tipos de codeposição

O efeito das variáveis sobre a composição da liga depositada é melhor estudado, classificando-se todos os processos de deposição de ligas nos cinco tipos: codeposição regular, codeposição irregular, codeposição equilibrada, codeposição anômola e codeposição induzida.

2.2.1 - Codeposição regular

O processo da codeposição regular é regido normalmente sob o controle difusional. Os efeitos das variáveis de deposição sobre a composição do depósito são previsíveis com o auxílio da teoria da difusão. A percentagem dos metais mais nobres no depósito aumenta em função direta daqueles fatores, os quais incrementam o conteúdo do íon metálico na camada de difusão do cátodo, assim com o aumento no conteúdo total do metal no banho, a diminuição da densidade de corrente, a elevação da temperatura do banho e o aumento da agitação

mecânica do mesmo. A codeposição regular muito provavelmente ocorrerá em banhos contendo íons simples do metal, mas poderá ocorrer em banhos contendo íons complexos. É altamente provável que ela ocorra em banhos nos quais os potenciais estáticos dos metais estejam bem distanciados e com que não formem soluções sólidas (PRASAD, 1996).

2.2.2 - Codeposição irregular

A codeposição irregular caracteriza-se pelo fato de que está controlada pelas particularidades dos potenciais dos metais do que pelos fenômenos da difusão. O efeito das variáveis de deposição sobre a composição do depósito é muito menor do que sobre os sistemas de deposição regular de ligas. A codeposição irregular, muito provavelmente, ocorrerá com soluções de íons complexos, particularmente com sistemas cujos potenciais estáticos dos metais que estão sendo depositados, são marcadamente afetados pela concentração dos agentes complexantes. É possível, que a codeposição irregular ocorra em sistemas nos quais os potenciais estáticos dos metais que estão sendo depositados estejam próximos e com metais que formam soluções sólidas (PRASAD, 1996).

2.2.3 - Codeposição equilibrada

Este tipo de codeposição está caracterizado pela deposição de uma solução que está em equilíbrio químico com ambos os metais depositáveis. O sistema de liga em equilíbrio é singular, porque a relação dos metais no depósito é a mesma que existe no banho (PRASAD, 1996).

2.2.4 - Codeposição anômala

Este tipo de codeposição caracteriza-se pelo fato de que o metal menos nobre deposita-se preferencialmente. Com um determinado banho de deposição, a codeposição anômala ocorrerá apenas sob certas condições de concentração e variáveis operacionais. A codeposição anômala, contudo, é rara (NEFEDOV & POZDEEVESCA, 1986). Ela está mais frequentemente associada à eletrodeposição de ligas contendo um ou mais dos três metais do grupo do ferro,

isto é, Fe, Co e Ni (LINGLING *et al.*, 1997; HU *et al.*, 1993; GE *et al.*, 1998). O fenômeno vem sendo estudado através de uma apreciável quantidade de trabalhos, uma vez que a sua elucidação proporcionara um grande avanço em nosso conhecimento sobre a polarização dos eletrodos em geral e da deposição de ligas, em particular (DAI *et al.*, 1997; LI *et al.*, 2001; LI *et al.*, 2003).

2.2.5 - Codeposição induzida

A codeposição induzida é caracterizada pela deposição de ligas contendo metais, como Mo, W ou Ge, que não podem ser depositados isoladamente (DONTEN *et al.*, 2000; BELTOWSKA-LEHMAN, 2002). Contudo estes metais se depositam facilmente com os metais do grupo do ferro (DOLATI *et al.*, 2003). Os metais que estimulam a deposição são chamados metais indutores e os que não se depositam individualmente e recebem o nome de metais relutantes (DELPHINE *et al.*, 2003; DELPHINE *et al.*, 2005). Os efeitos das variáveis da deposição sobre a composição das ligas de codeposição induzida são mais errantes e imprevisíveis do que os efeitos sobre a codeposição de ligas de qualquer dos outros tipos de deposição (PRASAD, 1996).

2.3 - Parâmetros do sistema

Os métodos utilizados para a confecção dessas ligas são totalmente baseadas no empirismo, daí a dificuldade de se obter resultados satisfatórios acerca deste assunto.

Os parâmetros que influenciam este sistema são distribuídos em parâmetros do banho, que compreende a composição do banho, bem como o seu pH e parâmetros operacionais que engloba a temperatura do sistema, a agitação mecânica do banho, geometria do anodo e a densidade de corrente (PRASAD, 1996; SANTANA, 2003).

2.3.1 - Composição do banho

A solução eletrolítica contém substâncias que servem como agentes quelantes, surfactantes, estabilizantes e niveladores. Entre eles, por exemplo, está o citrato de sódio (complexante), sulfato de amônia (estabilizador) e 1-

dodecilsulfato de sódio (surfactante). Acredita-se que o citrato de sódio reage com o indutor (níquel, cobalto ou ferro) e os sais de molibdênio, formando complexos estáveis que possuem potenciais de redução próximos, o que ajuda na eletrodeposição dos mesmos (YOUNES-METZLER *et al.* 2003). A taxa de eletrodeposição de sais de molibdênio depende do agente indutor (sais de metais do grupo do ferro) presentes no eletrólito, uma vez que ocorrendo a eletrodeposição de íons complexos do indutor, o mesmo irá induzir os íons complexos do molibdênio, causando sua eletrodeposição.

2.3.2 - Efeito do pH

O pH do banho eletrolítico influencia o potencial da descarga do hidrogênio, a precipitação das inclusões básicas no resíduo, a composição dos complexos com os metais a serem depositados e o grau de adsorção dos agentes de adição. Como é inviável prever estes fatores, não é possível prognosticar o melhor intervalo de pH para uma determinada eletrodeposição, se não, pelo empirismo.

Durante as eletrólises de soluções aquosas os íons de hidrogênio podem ser descarregados juntamente com os íons metálicos que estão sendo depositados. O hidrogênio liberado pode prejudicar além da taxa de deposição e da eficiência de corrente catódica, a estrutura e as propriedades do revestimento, produzindo depósitos esponjosos ou pulverulentos, com rachaduras ou outros defeitos (MARINHO *et al.*, 2002).

2.3.3 – Efeito da temperatura

O efeito da temperatura sobre a composição das ligas eletrodepositadas pode estar relacionado à mudança no potencial de equilíbrio, da polarização, da concentração do metal na camada de difusão e da eficiência da corrente catódica.

Com o aumento da temperatura os potenciais de deposição dos metais usualmente torna-se mais nobres, porque diminui a polarização. Se a deposição do metal mais ou menos nobre for favorecida, ela irá depender da deposição que apresente maior intensidade na diminuição da polarização. Tais efeitos são

específicos e, portanto, o efeito da temperatura, via polarização, não poderá ser predito sem a medição atual do potencial de deposição de cada um dos metais.

Um aumento da temperatura aumenta a concentração dos metais na camada de difusão do catodo, porque as taxas de difusão e de convecção crescem com a temperatura. Este é o mecanismo mais importante pelo qual a temperatura afeta a composição das ligas eletrodepositadas. Uma vez que nos sistemas de deposição regular de ligas, o metal mais nobre sempre se deposita preferencialmente, o efeito da temperatura corresponderá, sempre, a um aumento do conteúdo do metal mais nobre no depósito.

A composição da liga eletrodepositada poderá ser afetada pela temperatura, isso ocorre indiretamente, através dos seus efeitos sobre a eficiência da corrente catódica da deposição dos metais, particularmente aquelas ligas depositadas de íons complexos. Na codeposição do estanho ou do cobre, cujas eficiências de deposição não são afetadas pela temperatura, os teores de estanho ou do cobre do depósito aumentam com a temperatura, independente de se saber se o estanho ou cobre seja o mais ou menos nobre do par.

Uma elevação da temperatura sempre motiva um aumento da concentração do metal mais nobre na liga depositada nos sistemas de codeposição regular. Dos cinco tipos de codeposição, a regular exhibe a maior variação de composição da liga com a temperatura do banho de deposição. O efeito da temperatura sobre a composição das ligas depositadas nas codeposições irregular e anômala, respectivamente, não é consistente, ao contrário do que ocorre nos sistemas de deposição regular de ligas. Muitas vezes já foram observadas tendências indeterminadas de composição de ligas com a temperatura (GLASSTONE & SPEAKMAN, 1931; YOUNG & STRUYK, 1946) O efeito da temperatura sobre a composição da liga depositada na codeposição anômala é geralmente determinada por duas influências opostas – polarização e difusão – cujo efeito é relativo não podendo ser preditivo, a menos que seja precedido de um estudo prático. O efeito da temperatura sobre a composição das ligas na codeposição induzida não é inconsistente, como no caso das codeposições irregulares e anômalas, respectivamente. Uma elevação da

temperatura do banho habitualmente provoca um pequeno aumento no conteúdo do metal relutante no depósito (BRENNER *et al.*, 1947; LIETZKE & HOLT, 1948).

2.3.4 – Efeito da densidade de corrente

Densidade de corrente em eletrodeposição é a razão entre a corrente elétrica fornecida ao sistema e a área do eletrodo em questão, devendo-se distinguir densidade de corrente no catodo e no anodo.

O efeito da densidade de corrente pode ser examinado sob o aspecto de controle da difusão e do potencial do catodo; este último efeito é particularmente elevado quando o potencial do catodo é muito modificado. Um aumento na densidade de corrente torna mais negativo o potencial do catodo e, portanto, as condições de deposição aproximam-se do potencial do metal menos nobre, aumentando a proporção do metal menos nobre no depósito. De acordo com a teoria da difusão simples, a taxa de deposição de um metal tem um valor limite superior, que está determinado pela taxa em que os íons podem mover-se através da camada de difusão do catodo. A uma certa densidade de corrente a taxa de deposição do metal mais nobre está relativamente muito mais próximo do seu valor limite do que aquele do metal menos nobre. Um aumento na densidade de corrente, portanto, será seguido, principalmente, por um aumento na taxa de deposição do metal nobre (SANTANA *et al.*, 2003).

No tipo regular de codeposição o conteúdo do metal menos nobre no depósito aumenta com o aumento da densidade de corrente. Todavia nos outros tipos de codeposição a relação oposta ocorre com freqüência e, em alguns exemplos, o conteúdo de um dos metais atingiu um máximo ou um mínimo, conforme varie a densidade de corrente. São difíceis de explicar estas discrepâncias das relações qualitativas esperadas.

As grandezas das modificações na composição de uma liga resultante da variação da densidade de corrente são maiores no tipo de codeposição regular do que nos outros tipos. Contudo não poderá ser formulada nenhuma regra geral, uma vez que os citados efeitos dependem das propriedades específicas de cada sistema de deposição de liga (GLASSTONE & SPEAKMAN, 1931).

Em eletrodeposição, para cada tipo de banho e condições de operação são fixadas faixas de densidade de corrente, tanto catódica, quanto anódica. Na deposição com densidade de corrente catódica, com valores acima ou abaixo da faixa fixada, os depósitos não apresentam qualidades desejáveis podendo ser rugosos, escuros, pulverulentos ou frágeis. Aqui, poderia-se imaginar que a densidade de corrente mais adequada fosse a de maior valor permitido, pois o tempo de deposição seria mínimo e, conseqüentemente, o rendimento do ponto de vista comercial seria maior. Porém, cabe lembrar que, na prática, as peças que serão revestidas possuem geometrias diversas, existindo muitas vezes, dificuldades em se realizar o cálculo da área para fixação de uma corrente adequada. Além disso, a distribuição de corrente na peça não é uniforme, o que faz com que as densidades de corrente, nas várias regiões da peça, sejam diferentes. Caso este parâmetro não seja levado em consideração, ao se aplicar uma determinada densidade de corrente, poderão existir regiões na peça cuja densidade de corrente seja inferior ao limite mínimo. Como resultado, será obtido uma deposição com regiões revestidas de qualidade desejada e outras com qualidade não-desejada. Assim, na prática, em especial para peças de geometria complexa, é aconselhável a adoção do valor médio da faixa de densidades de correntes recomendadas pelo fornecedor do processo de eletrodeposição em questão (TICIANELLI & GONZALEZ, 1998).

O aumento da densidade de corrente favorece ao aumento da redução de hidrogênio que é considerada uma das reações mais importantes que ocorre no catodo. A quantidade de hidrogênio reduzido é função da eficiência de corrente catódica ou de deposição, sendo tanto maior quanto menor for esta eficiência. Quando houver um apreciável desprendimento de hidrogênio, o depósito provavelmente será quebradiço e irregular, sob estas condições, os depósitos obtidos geralmente são esponjosos e pouco aderentes. Uma outra desvantagem da produção de hidrogênio no catodo é que contribui para a formação da corrosão localizada. De acordo com a literatura as moléculas de hidrogênio formadas na superfície do catodo deve se desprender da superfície metálica para borbulhar no banho e, finalmente, escapar para a atmosfera. A facilidade deste desprendimento é função da tensão interfacial metal/banho. Em casos de alta

tensão interfacial, bolhas de hidrogênio ficam aprisionadas na superfície do catodo. A redução do íon metálico para formação do revestimento não pode ocorrer no local de aderência da bolha. A deposição ocorre, então, em todo o restante da superfície catódica ficando um “buraco” na região de contato bolha/substrato obtendo-se, como resultado, revestimentos com pites circulares. Esta situação pode ser evitada com a adição de substâncias tensoativas no banho que abaixam a tensão interfacial, e facilitam o desprendimento das bolhas de hidrogênio. A adição de 1-dodecilsulfato de sódio ao banho é uma boa maneira de se reduzir o desprendimento de bolhas de hidrogênio no catodo (PRASAD, 1996).

2.3.5 - Efeito da agitação mecânica

A agitação mecânica do banho eletrolítico neste projeto é implantada sob forma de rotação catódica, ela é um fator que pode influenciar a composição do depósito de modo similar a um aumento na concentração do metal no banho, visto que compensa a perda de cátions ao redor da placa do substrato (catodo), constituindo uma ação puramente mecânica; não acarretando nenhuma modificação nas propriedades eletroquímicas do banho ou do processo de deposição. Logo, a agitação tem uma influência mais efetiva sobre a composição do depósito que a densidade de corrente ou a temperatura.

Um aumento na agitação mecânica geralmente conduz a uma maior deposição do metal mais nobre na liga depositada, compensando o efeito do aumento da densidade de corrente. Por isso, a agitação permite o uso de maiores densidades de corrente, embora tenda a favorecer naturalmente a formação de depósitos com granulação grossa, devido a inclusão mecânica de resíduos e impurezas contidas no banho. Por isto, a agitação é, freqüentemente acompanhada pela filtração do banho eletrolítico (MARINHO *et al.*, 2002).

2.4 - Eficiência catódica

A eficiência de um processo pode ser analisada sob vários aspectos. No caso da eletrodeposição, por exemplo, pode-se pensar em eficiência em termos da energia efetivamente utilizada para deposição e da energia total fornecida ao processo. Porém, o que interessa na eletrodeposição é a produção de revestimentos no menor tempo possível, sendo a eficiência de corrente o parâmetro mais importante.

Por definição, eficiência de corrente é a razão entre a corrente efetivamente utilizada para reduzir (ou oxidar) o íon metálico (ou metal) e corrente fornecida ao sistema. No caso de redução, essa eficiência é denominada catódica e, na oxidação, anódica.

Dessa maneira, num banho com eficiência de corrente catódica de 90%, apenas esta porcentagem de corrente elétrica total fornecida ao sistema é utilizada para a deposição do metal. Os 10% restantes são utilizados na redução de outras espécies, sendo a principal a redução do hidrogênio. Neste caso, também, as especificações dos banhos comerciais fazem referência, principalmente, à eficiência de corrente catódica, muitas vezes referida como eficiência de corrente (PRASAD, 1996).

2.5 - Corrosão

Define-se corrosão como sendo um conjunto de fenômenos de deterioração progressiva dos materiais, principalmente metálicos, em consequência de uma ação mecânica de reações químicas ou eletroquímicas entre o material e o meio ambiente, que, uma vez iniciada, tende a continuar com progressiva intensidade, levando a rápida deterioração do metal.

A corrosão pode combinar-se com outras formas de deterioração de materiais, acelerando o processo destrutivo, como ocorre nos casos de fadiga, erosão e abrasão. Em temperaturas elevadas a corrosão é, em geral, bastante intensa e ocorre através de interação com os gases, constituindo a oxidação, ou com sais ou óxidos fundidos, constituindo a corrosão quente (FONTANA, 1987).

A lista de tipos e formas com que a corrosão se manifesta é bastante extensa e os mecanismos envolvidos são bastante complexos e, em muitos

casos, ainda pouco conhecidos. A corrosão-sob-tensão, apesar de ser um dos fenômenos mais intensamente investigados em corrosão, ainda está à espera de um modelo que explique a sua ocorrência. Do mesmo modo, apesar dos grandes avanços na tecnologia de controle da corrosão, ainda se tem muitas formas de ataque de difícil diagnose e combate (HUI *et al.*, 1994).

2.6 - Técnicas eletroquímicas para o estudo do processo corrosivo

As técnicas eletroquímicas podem ser utilizadas na avaliação, no controle e na investigação da corrosão de metais sofrendo diferentes tipos de ataque corrosivo, além de obter informações sobre a velocidade de corrosão controlada pela transferência de carga (polarização por ativação). Existem vários métodos experimentais de ensaios eletroquímicos, a extrapolação das retas de Tafel e a medida da resistência de polarização, impedância, etc (WOLYNEC, 2003)..

2.6.1 - Extrapolação das retas de Tafel

Nas condições de equilíbrio de um eletrodo se estabelece, através da dupla camada elétrica, um potencial de equilíbrio que caracteriza a reação que ocorre na interface eletrodo/eletrólito. No equilíbrio, a velocidade da reação de oxidação é igual à de redução tendo a denominação especial densidade de corrente de troca, sendo este também um parâmetro que caracteriza a reação.

Quando o sistema está em equilíbrio e, por exemplo, é imposto um potencial externo, a diferença de potencial através da dupla camada é alterada, diz-se que o eletrodo sofreu polarização. A extensão da polarização, medida em relação ao potencial de equilíbrio é chamada de sobretensão ou sobrepotencial e é normalmente designada por η . Assim, se o potencial resultante da polarização for E_x e o potencial de equilíbrio for E_e , tem-se então:

$$\eta = E_x - E_e$$

Se η for positivo tem-se polarização anódica e se η for negativa, polarização catódica, sendo as correspondentes sobretensões designadas por sobretensão anódica (η_a) e sobretensão catódica (η_c), respectivamente.

Sendo a corrente anódica igual a corrente de corrosão que circula no metal no resistência de polarização (E_{corr}), não poderá ser medida diretamente, porque no resistência de polarização circula também, pelo metal, uma corrente catódica que, tem valor igual ao da corrente anódica, porém, de sentido oposto. De modo que, se for ligado um amperímetro ao metal, o valor da corrente será sempre zero, embora esteja se corroendo e, portanto, nele circule uma corrente anódica. Neste caso a corrente de corrosão só poderá ser determinada por métodos indiretos. Um método que pode ser aplicado está baseado na extrapolação das curvas de Tafel.

A relação entre corrente e sobretensão de atividade foi deduzida por Butler-Volmer para casos de equilíbrio eletroquímico (WEST, 1970). A equação de Butler-Volmer constitui a equação da cinética de eletrodo, esta é bastante complexa e não permite que η seja expresso em função de i . No entanto, ela pode ser simplificada para valores de sobretensões, em valores absolutos, superiores a 0,03 V, situação em que um dos termos exponenciais da equação se torne desprezível com relação ao primeiro, assim à equação de Butler-Volmer reduz-se a equação 01. Nos casos de corrosão, utiliza-se uma analogia às equações de Butler-Volmer, verificada por Tafel,

$$\eta = a + b \log i \quad (\text{Lei de Tafel}) \quad (01)$$

Para o domínio de Tafel anódico tem-se:

$$\eta_a = a_a + b_a \log i_a \quad \text{onde;} \quad (02)$$

$$a_a = (-2,3RT / \beta nF) \log i_{corr}$$

$$b_a = 2,3RT / \beta nF$$

Para o domínio de Tafel catódico tem-se:

$$\eta_c = a_c + b_c \log i_c \quad \text{onde;} \quad (03)$$

$$a_c = (-2,3RT / (1 - \alpha)nF) \log i_{corr}$$

$$b_c = 2,3RT / (1 - \beta)nF$$

Assim temos que:

- a e b são as constantes de Tafel;
- R é a constante dos gases;
- β é o coeficiente de transferência;
- N é o número de oxidação da espécie eletroativa;
- F é a constante de Faraday;
- i é a densidade de corrente medida;
- i_{corr} é a corrente de corrosão;
- η é o sobre potencial em relação ao resistência de polarização ($E - E_{\text{corr}}$).

Pode-se representar graficamente a lei de Tafel em um diagrama E vs. log i (Figura 01).

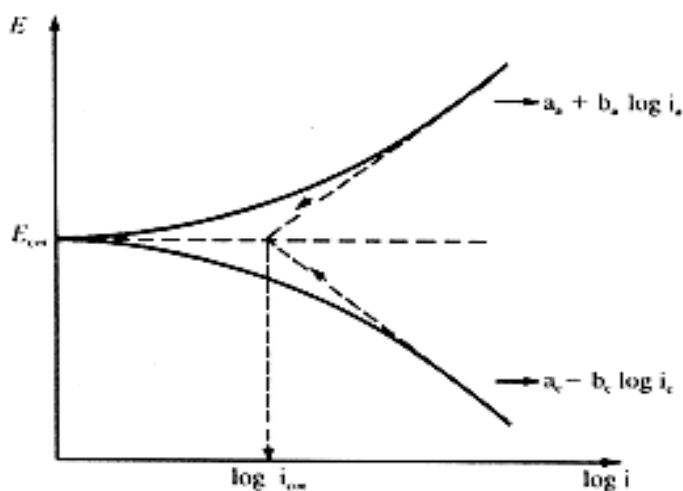


Figura 01 – Representação gráfica da lei de Tafel.

Partindo do potencial de corrosão, é iniciada a polarização catódica ou anódica, medindo-se a corrente característica para cada sobrepotencial. Ao avanço da polarização os fenômenos, catódico e anódico tornam-se independentes se aproximando das retas de Tafel. Extrapolando as retas de Tafel à resistência de polarização será obtida a corrente de corrosão.

Uma observação importante é que a maioria dos metais e ligas de importância não exibe o comportamento descrito por Tafel. No entanto, dificilmente este método poderá ser aplicado para a obtenção da velocidade de corrosão.

Os coeficientes a e b são chamados de declives de Tafel. Estes parâmetros podem ser determinados experimentalmente, sendo de grande valia nos estudos fundamentais para elucidação dos mecanismos de corrosão.

A equação de Butler-Volmer e, em consequência, a própria equação de Tafel seguem da suposição de que a velocidade de reação que ocorre na interface é determinada por uma barreira energética de ativação situada dentro da dupla camada elétrica, razão pela qual a sobretensão que aparece nessas equações é chamada de sobretensão de ativação. Existem outras formas de polarização, porém, as equações de Butler-Volmer e de Tafel não se aplicam.

2.6.2 Resistência de polarização

Este método possui a vantagem de determinar a velocidade de corrosão através da realização da polarização anódica ou catódica de alguns milivolts em torno da resistência de polarização do metal ou liga metálica (LEE & KANG, 2000). Este método evita algumas dificuldades práticas quando comparado com o método anterior, ou seja, a influência da queda ôhmica e dos fenômenos de transporte pode ser minimizada, uma vez que a densidade de corrente utilizada é baixa.

Esse método foi desenvolvido a partir de duas observações experimentais. Na primeira foi para uma certa corrente imposta, o grau de polarização é maior para a menor velocidade de corrosão e a segunda retrata a existência aparente de uma linearidade na origem da curva de polarização para sobretensões de alguns milivolts.

A Figura 02 mostra de forma esquemática a linearidade nas proximidades do resistência de polarização quando as curvas de polarização são realizadas em escala linear. A resistência de polarização (R_p), é definida como o inverso da inclinação da reta da Figura 02, é independente do grau de linearidade. O método

de polarização linear, inicialmente assim chamado, foi popularizado por Stern e Geary em 1957 e recebe ultimamente o nome de método da resistência de polarização, por apresentar unidades de uma resistência (Ωm^2).

A resistência de polarização pode ser medida experimentalmente por um galvanostato ou um potenciostato. Os equipamentos disponíveis funcionam basicamente com um circuito semelhante. O método galvanostático é experimentalmente mais simples e comercialmente mais usado devido à existência de dispositivos de monitoramento da resistência de polarização. O método potenciostático ou potenciodinâmico é mais favorável para uso em laboratório, pois os procedimentos de ensaios podem ser bem controlados.

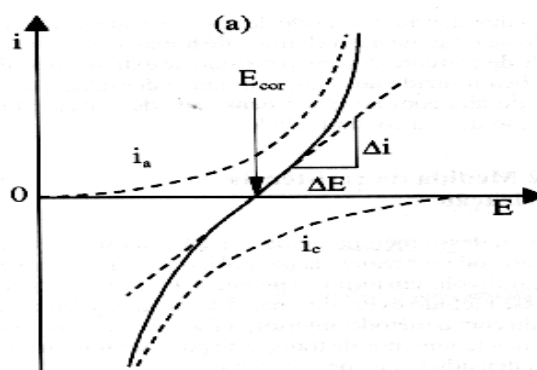


Figura 02 – Curva de polarização esquemática em escala linear.

2.6.3 - Espectroscopia de impedância eletroquímica

Um sinal alternado de potencial, de pequena amplitude, aplicado num sistema constituído de uma interface eletrodo/solução origina um sinal alternado de corrente como resposta. A razão entre a perturbação e a resposta corresponde à impedância do sistema. A técnica para determinar a impedância de um sistema eletroquímico é a espectroscopia de impedância.

A impedância de um circuito representa o nível de dificuldade pelo qual um sinal elétrico (potencial ou corrente) enviado a esse circuito encontra ao percorrê-lo. Quando uma voltagem alternada for aplicada a um circuito, a corrente resultante pode ser determinada utilizando a lei de Ohm ($V = IR$) através da substituição da resistência R pela reatância X de cada elemento passivo em questão. Dessa forma é possível representar qualquer reatância, ou a impedância

Z de uma combinação de reatâncias, como um vetor em um plano real-imaginário, de acordo com o diagrama de Argand.

Uma forma de representar a variação da impedância com a frequência, é o diagrama de Nyquist (Figura 03), o qual é uma extensão do diagrama de Argand, utilizando a frequência como uma variável.

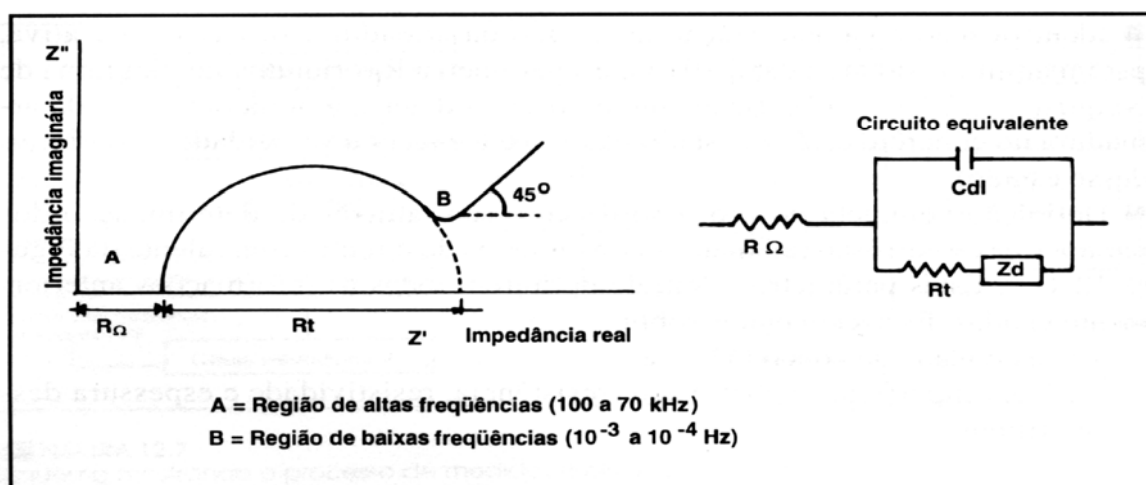


Figura 03 - Diagrama de Nyquist, com o seu circuito equivalente.

O diagrama de Nyquist é a forma mais usada para expressar os resultados obtidos através da técnica de impedância. Este consiste de uma série de pontos, cada um representando a grandeza e a direção do vetor de impedância para uma frequência particular. Este diagrama é um plano complexo (real-imaginário) de coordenadas cartesianas, onde se tem nas abscissas a parte real (termos resistivos) e nas ordenadas a parte imaginária (termos capacitivos ou indutivos).

Tanto a mudança de fase quanto a amplitude são dependentes da frequência e os dados de impedância para uma determinada amostra são, obtidos sob uma larga variação de frequência (100 kHz a 10 mHz) dessa forma produzindo o diagrama de Nyquist (ALTUBE *et al.*, 2003).

Quanto maior for à impedância do sistema tanto mais passivo será este sistema, ou seja, maior será a restrição do referido sistema à condução de corrente, significando que a taxa de corrosão ou densidade de corrente de corrosão ao longo do sistema de análise, será a mais baixa possível (ES-SALAH

et al., 2004). No processo inverso, igualmente, quanto menor a impedância tanto menor será a restrição à passagem corrente, corrente esta que está associada ao processo eletroquímico de corrosão.

O diagrama de Bode (Figura 04) é outra forma de representação de dados de impedância é menos comum de ser encontrado nos trabalhos técnicos. Este diagrama consiste de um plano de eixos ortogonais, nos quais se têm no eixo das ordenadas, duas grandezas: logaritmo da impedância ($\log [Z]$) em ohms (Ω) e o ângulo de fase (Φ) em graus; e no eixo das abscissas, tem-se o logaritmo da frequência angular ($\log \omega$), com ω em radianos por segundo (rad/s). Pode-se também representar as abscissas através do logaritmo da frequência ($\log f$), com f em Hertz.

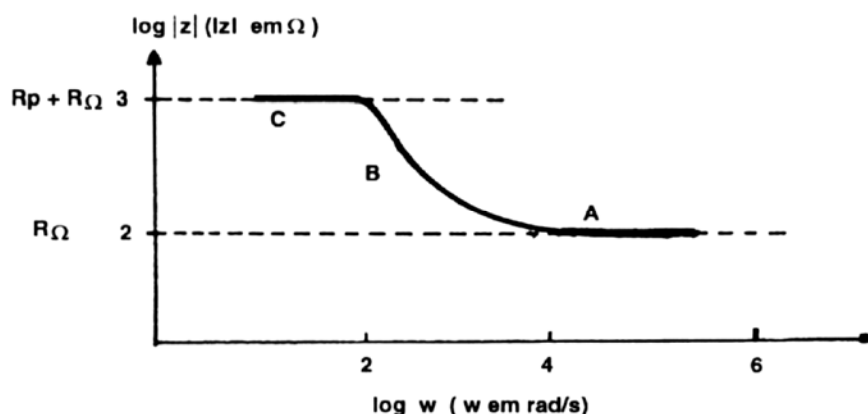


Figura 04 – Diagrama de Bode representando a impedância de um sistema eletroquímico de corrosão em função da frequência angular.

Embora o diagrama de Bode seja menos usual, ele possui algumas vantagens em relação ao diagrama de Nyquist. Dentre essas vantagens, podem ser destacadas as seguintes: no diagrama de Bode todos os pontos são dispostos igualmente, enquanto que no de Nyquist a maioria dos pontos localiza-se em ambas as extremidades do espectro de frequência; no diagrama de Bode (Figura 04), distingue-se claramente a região de alta frequência (A), caracterizada pela presença de películas de passivação ou outro tipo de revestimento, a região de frequência média (B), que reflete a mudança de condutividade elétrica do revestimento durante exposição em meio corrosivo, e a região de baixa

freqüência (C), onde a reação de corrosão na interface metal/revestimento pode ser atuada (WOLYNEC, 2003).

2.7 – Planejamento experimental

O planejamento experimental é uma técnica, que atualmente vem sendo usada em grande escala. Através dele, pesquisadores podem determinar as variáveis que exercem maior influência no desempenho de um determinado processo, tendo como resultado:

1. redução da variação do processo e melhor concordância entre os valores nominais obtidos e os valores pretendidos;
2. redução do tempo do processo;
3. redução do custo operacional;
4. melhoria no rendimento do processo.

Esta técnica permite eficiência e economia no processo experimental e o uso de métodos estatísticos na análise dos dados obtidos resultando em objetividade científica nas conclusões. Desta forma, é obtido um modelo matemático apropriado para descrever um certo fenômeno, utilizando o mínimo possível de experimentos (BARROS NETO *et al* 1995).

O planejamento fatorial é uma técnica bastante utilizada quando se tem duas ou mais variáveis independentes (fatores). Ele permite uma combinação de todas as variáveis, sujeita a todas as combinações das demais.

Planejamentos fatoriais são extremamente úteis para medir os efeitos (ou influências) de uma ou mais variáveis na resposta de um processo. O usual é realizar um planejamento com dois níveis, no máximo três. O uso de mais níveis aumentaria sobremaneira o número de pontos experimentais, fato esse que se quer evitar quando se propõe um planejamento. Segundo Calado e Montgomery (2003) o planejamento fatorial é a única maneira de prever interação entre os fatores.

A representação de um planejamento fatorial em dois níveis é 2^k , onde 2 significa o número de níveis e k o número de fatores (variáveis). Esses níveis são chamados de baixo e alto, sendo representados, por convenção, como (-) e (+),

respectivamente. O planejamento fatorial com dois níveis supõe uma linearidade nos efeitos dos fatores. De modo a estimar todos os parâmetros fornecido pelo modelo matemático, mais pontos devem ser adicionados ao planejamento fatorial de dois níveis. Esses pontos correspondem a pontos centrais, uma vez que eles não afetam as estimativas usais dos efeitos. Devem-se considerar fatores quantitativos.

O planejamento fatorial apresenta muitas vantagens sobre os métodos univariantes. Neste método os fatores são simultaneamente variados ao mesmo tempo e não um-a-um como nos métodos clássicos, permitindo observar as interações antagônicas e a sinergia envolvida nos fatores analisados. Métodos univariantes são incapazes de medir estas interações e por esta razão não são efetivos como técnicas de otimização.

A Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) é uma coleção de técnicas matemáticas e estatísticas usada para desenvolvimento, melhoramento e otimização de processos, e pode ser usada para avaliar a significância relativa de muitos fatores que são afetados por interações complexas. O objetivo principal da MSR é determinar as condições ótimas de operação para um sistema ou determinar uma região que satisfaça as especificações operacionais (GRUM E SLABE, 2004).

2.8 – Propriedades do Molibdênio

O molibdênio tem como símbolo químico Mo, é um elemento de transição metálico, duro e prateado. Número atômico 42; configuração eletrônica: $[\text{Kr}]4d^55s^1$; peso atômico 95,94; densidade $10,22\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$; energia de ionização 684,3 kJ/mol; eletronegatividade 2,16; ponto de fusão 2610°C e ponto de ebulição 5560°C . É encontrado na molibdenita (MoS_2). Oxida em altas temperaturas e pode ser dissolvido em álcalis fundidos dando vários molibdatos e polimolibdatos.

O elemento é usado em ligas à base de níquel, cobalto e ferro, resistentes a altas temperaturas e à corrosão (ARAVINDA *et al.*, 2000). Como agente catalisador no refino do petróleo (ZHOU *et al.*, 1999). Em eletrodos para geração de hidrogênio em solução aquosa (CRNKOVIC *et al.*, 2004). Em reatores nucleares e partes de aviões e mísseis (MISHRA *et al.*, 1990 e KONOSU, 1995).

Quase todos os aços de elevada resistência têm molibdênio em proporções de 0,25 a 8%. Em filamentos para componentes elétricos e eletrônicos (DELPHINE *et al.*, 2003). Sulfeto de molibdênio é um lubrificante para altas temperaturas (WYPYCH, 2002). É elemento essencial para a nutrição das plantas. Algumas regiões são estéreis por falta do elemento no solo. O molibdênio pode ser utilizado em forma de revestimento metálico para evitar ou minimizar o processo corrosivo (SANTANA *et al.* 2006).

Infelizmente, o molibdênio não podem ser eletrodepositado a partir de soluções aquosas (MARINHO *et al.*, 2002). Entretanto, a codeposição eletrolítica pode ser induzida com metais do grupo do ferro. Os trabalhos mais importantes sobre eletrodeposição de ligas destes metais foram publicados pelos pesquisadores russos (VAALER & HOLT, 1946). Eles usavam soluções amoniacaais, que produziam depósitos porosos e frágeis. O próximo avanço foi o uso de soluções orgânicas, que promovem maior estabilidade do banho em soluções muito concentradas. Com isto, as ligas eletrodepositadas tornaram-se cristalinas. Mais recentemente Watanabe (1985), relatou obtenção de ligas severamente amorfas. O caráter amorfo pode ser conseguido com a adição de boro ou fósforo aos componentes das ligas.

Na tentativa de substituir o cromo, metal mais usado em revestimento resistente à corrosão, estudou-se ligas de Mo e W, que também apresenta alta resistência a corrosão, e ao contrário do cromo não oferece riscos a saúde e ao meio ambiente. Na preparação do banho eletroquímico do cromo são utilizados cromatos que são tóxicos e cancerígenos, podendo causar irritação à pele e ao pulmão. Como as legislações ambientais estão cada vez mais rigorosas em relação à utilização do cromo, as indústrias estão procurando materiais alternativos para substituí-lo (HAMID, 2003).

Os trabalhos utilizando o Mo e suas ligas vêm aumentando nos últimos anos isso podem ser comprovados pelo crescimento de publicações científicas sobre este assunto.

Sanches *et al.* (2004), estudaram a eletrodeposição de ligas binárias de Ni-Mo, investigando diferentes proporções de molaridade Ni:Mo, em citrato de sódio e eletrólito com pH 4,0. A voltametria cíclica foi realizada em proporções de

concentração de íon diferentes para determinar seu comportamento eletroquímico. A composição do depósito foi determinada por espectrometria de absorção atômica. Os eletrodepósitos também foram analisados por MEV, EDS, XPS e DRX. Os pesquisadores observaram que a redução do Ni acontece simultaneamente na faixa de potencial estudada e foi observado um processo induzido para relações de Ni:Mo de 1:1 e 1:10. As micrografias revelaram que a morfologia é alterada claramente quando o níquel (II) tem sua concentração aumentada, enquanto o depósito muda de liso para nodular e aderente. Medidas de XPS mostraram que espécies de molibdênio na superfície são provavelmente uma mistura de óxidos de molibdênio polivalente ou hidróxidos principalmente na forma do Mo (IV) e Mo (V) e também molibdênio metálico.

Hashimoto *et al.* (2004), estudaram a evolução de hidrogênio em solução aquecida de hidróxido concentrado de ligas de Ni-Mo-C codepositadas sobre catodos de níquel. Com a adição do carbono nas ligas de Ni-Mo diminuiu sua nanocristalidade (tamanho do grânulo depositado), conseqüentemente houve um aumentando acentuado na evolução de hidrogênio. As ligas de Ni-Mo-C apresentaram propriedades eletrocatalíticas superiores as ligas de Ni-Mo, além de apresentar durabilidade durante o processo de eletrólise.

Zeng *et al.* (2000), estudaram a codeposição induzida de molibdênio com o níquel sobre um eletrodo de Ni-Cu. O mecanismo de redução durante a eletrodeposição da liga de Ni-Mo foi investigada por meio da espectroscopia de Raman. Observou-se que o mecanismos de codeposição da liga de Ni-Mo ocorre em multi-passo.

Dolati *et al.* (2003), estudaram a eletrodeposição da ligas quaternárias de Fe-Cr-Ni-Mo, em um banho eletrolítico contendo cloreto. O banho foi formulado para facilitar a deposição de diferentes ligas em uma determinada faixa de densidade de corrente. A liga de Fe-Cr-Ni-Mo foi depositada em potencial variando de 1.2 a 1.9 V (versus eletrodo de calomelano saturado). A micrografia de microscopia eletrônica da eletrodeposição da liga quaternária mostrou a presença de bons grãos, liso e compacto. O DRX dos depósitos da liga quaternária revelou que as ligas eram amorfas ou apresentaram microcristalinidade em sua estrutura.

Gómez *et al.* (2001), estudaram a eletrodeposição da liga de Co-Mo para avaliar suas propriedades magnéticas. Foi observado que a medida que aumenta a percentagem em peso de molibdênio no depósito diminui as propriedades magnéticas. A morfologia do depósito também foi estudada, foi observado a formação de nodulos da superfície dos depósitos. Gómez *et al.* (2003), estudaram a influência da composição do banho e do pH na indução do processo de eletrodeposição da liga de cobalto molibdênio. Observou-se que a medida que é variado o pH provoca a mudança do complexo responsável pela redução do molibdênio. Gómez *et al.* (2004), estudaram a microestrutura da liga magnética de cobalto molibdênio obtido por eletrodeposição. Gómez *et al.* (2005), estudaram a eletrodeposição da liga Co-Mo e Co-Ni-Mo. Observou-se que a medida que é adicionado diferentes concentrações de Ni ao banho resulta em depósitos com melhor resistência a corrosão.

Capítulo 3

3 - Materiais e métodos

O primeiro objetivo deste trabalho foi obter depósitos de boa qualidade e otimizar as condições operacionais para deposição das ligas Co-Mo e Ni-Co-Mo utilizando no processo de eletrodeposição por corrente contínua a partir de banho eletrolítico desenvolvido no Laboratório de Eletroquímica e Eletroanalítica desta Universidade. Em seguida, verificar a morfologia e composição de cada codepósito.

Após esta primeira etapa, os revestimentos são analisados através de ensaios eletroquímicos de corrosão para investigar e obter os melhores depósitos e caracterizar sua resistência à corrosão comparando com o cromo duro.

3.1 - Preparação do banho eletrolítico

Na preparação do banho eletroquímico, utilizado nestes experimentos, foram empregados reagentes com elevado grau de pureza analítica, que foram preparados com água bidestilada e deionizada.

3.1.1 - Preparação do banho eletrolítico da liga Co-Mo

O banho eletroquímico utilizado na eletrodeposição da liga Co-Mo foi constituído dos seguintes reagentes: sulfato de cobalto, molibdato de sódio, fosfato de boro, citrato de sódio e 1-dodecilsulfato de sódio. O sulfato de cobalto foi adicionado ao banho como fonte de cobalto, além de servir como indutor para o molibdênio. O molibdato de sódio foi adicionado como fonte de molibdênio. O fosfato de boro foi acrescentado como fonte de boro, que é utilizado como agente amorfizante, impedindo a formação de estrutura cristalina. Sabe-se que a presença dos metalóides (como P, B etc), pode provocar distorções na rede cristalina, conferindo o caráter amorfo ao depósito (BRENNER, 1950). O citrato de sódio foi utilizado como agente complexante, para melhorar a estabilidade do

banho. O dodecilsulfato de sódio foi adicionado diminuir o tempo de residência das bolhas de hidrogênio sobre o catodo.

O Quadro 1 apresenta as concentrações de cada reagente utilizado na preparação do banho eletrolítico. O pH do banho foi ajustado para 8,0 adicionando-se hidróxido de amônio ou ácido sulfúrico.

Quadro 1 - Composição do banho eletrolítico da liga Co-Mo.

Componente	Concentração (M)
CoSO ₄ .7H ₂ O	0,090
Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	0,005
BPO ₄	0,036
(NH ₄) ₂ SO ₄	0,064
Na ₂ C ₆ H ₅ O ₇ .2H ₂ O	0,172
C ₁₂ H ₂₅ NaO ₄ S	1,75x10 ⁻² (g/L)

3.1.2 - Preparação do banho eletrolítico da liga Ni-Co-Mo

O banho eletroquímico utilizado na eletrodeposição da liga de Ni-Co-Mo foi constituído dos seguintes reagentes: sulfato de níquel, sulfato de cobalto, molibdato de sódio, fosfato de boro, citrato de sódio e 1-dodecilsulfato de sódio. O sulfato de cobalto foi adicionado ao banho como fonte de cobalto, além de servir como indutor para o molibdênio. O sulfato de níquel foi adicionado como fonte de níquel. O molibdato de sódio foi adicionado como fonte de molibdênio. O fosfato de boro foi acrescentado como fonte de boro, que é utilizado como agente amorfisante, impedindo a formação de estrutura cristalina. Sabe-se que a presença dos metalóides (como P, B etc), pode provocar distorções na rede cristalina, conferindo o caráter amorfo ao depósito (BRENNER, 1950). O citrato de sódio foi utilizado como agente complexante, para melhorar a estabilidade do banho. O dodecilsulfato de sódio foi adicionado para não deixa formar bolhas de hidrogênio no catodo.

O Quadro 2 apresenta as concentrações de cada reagente utilizado na preparação do banho eletrolítico. O pH do banho foi ajustado adicionando-se hidróxido de amônio ou ácido sulfúrico.

Quadro 2 - Composição do banho eletrolítico da liga Ni-Co-Mo.

Componente	Concentração (M)
CoSO ₄ .7H ₂ O	0,010
NiSO ₄ .5H ₂ O	0,300
Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	0,020
BPO ₄	0,150
Na ₂ C ₆ H ₅ O ₇ .2H ₂ O	0,400
C ₁₂ H ₂₅ NaO ₄ S	0,035 (g/L)

3.2 - Preparação do substrato para eletrodeposição

Utilizou-se como eletrodo de trabalho um substrato de cobre, cortado na forma de um quadrado 2 x 2 cm que possuía uma área superficial de 8 cm².

O eletrodo de cobre foi lixado, inicialmente, com uma lixa 400 e em seguida polido com uma lixa 600. Posteriormente o eletrodo foi lavado com água bidestilada e posto para secar em estufa a 60 °C. Depois de seco o eletrodo foi mergulhado em uma solução de 10% de hidróxido de sódio, para desengraxar a superfície do material, e lavado novamente com água bidestilada e logo depois mergulhado em uma solução de 1% de ácido sulfúrico para ativar a superfície do eletrodo para o processo de eletrodeposição. Após este tratamento o substrato foi polido com lixa 1200 para uniformizar a superfície do mesmo.

Como anodo foi utilizado uma malha cilíndrica de platina. O catodo, ou substrato foi centralizado no interior do anodo de platina.

3.3 - Planejamento Experimental

Para a otimização do processo de eletrodeposição das ligas de Co-Mo, foi realizado um planejamento fatorial completo 2² com 3 experimentos no ponto central, totalizando 7 experimentos (GRUM E SLABE, 2004). Para a liga Ni-Co-Mo foi utilizado um planejamento fatorial completo 2³ com 3 experimentos no ponto central, totalizando 11 experimentos. Todos os experimentos foram realizados em triplicata. Avaliou-se quantitativamente a influência das variáveis de

entrada (densidade de corrente e agitação mecânica para liga de Co-Mo e densidade de corrente, temperatura e agitação mecânica para liga Ni-Co-Mo), sobre a eficiência de deposição do sistema e resistência a corrosão, bem como suas possíveis interações, com a realização mínima de experimentos. Os dados experimentais foram tratados matematicamente.

3.4 - Eletrodeposição

Durante a eletrodeposição foi utilizado para o controle da densidade de corrente, um potenciostato MQPG-01 da MicroQuímica; a temperatura do sistema foi controlada por um termostato MTA KUTESZ MD2; a agitação mecânica foi conferida na forma de rotação catódica, mediante o uso de um eletrodo rotatório EG&G PARC 616. Os equipamentos utilizados podem ser observados na Figura 05. Todos os experimentos foram realizado com carga constante, com o objetivo de manter os depósitos com espessura de filme semelhante, esta espessura influência nas medidas de corrosão.



Figura 05 - Equipamentos utilizados na eletrodeposição.

3.5 - Cálculo da eficiência de deposição

Para que qualquer reação eletroquímica ocorra numa célula que conduza corrente elétrica através de uma interface metal/eletrólito, ocorrem reações eletroquímicas de oxidação e redução nas qual o metal pode, ou não, participar.

A passagem de uma corrente elétrica de um condutor metálico para um condutor eletrolítico, ou vice-versa, é sempre acompanhada por uma reação eletroquímica. Essa é a forma genérica do enunciado da lei de Faraday.

Faraday também propôs: A magnitude do efeito químico, em equivalentes químicos, é a mesma tanto na superfície metálica quanto na solução eletrolítica e está determinada somente pela quantidade de eletricidade que passa. Pode-se dizer que, se um equivalente de elétrons flui através de uma interface, um equivalente-grama da espécie envolvido no processo eletroquímico deverá ser oxidado ou reduzido. A carga correspondente a um equivalente de elétrons é conhecida como lei de Faraday e corresponde matematicamente, a

$$F = N \cdot e \quad (04)$$

onde F é constante de Faraday, N é o número de Avogadro e “ e ” é a carga do elétron. Substituindo-se os valores de N e de “ e ”, obtém-se com boa aproximação $F = 96.498 \text{ C/mol}$.

Em uma eletrólise onde a corrente é mantida constante, a massa do material envolvido em cada um dos processos eletroquímicos pode ser calculado pela expressão:

$$m = \frac{E_q \cdot i \cdot t}{F}, \quad (05)$$

onde i (A) é a corrente, t (s) é o tempo e E_q (g/mol) é o equivalente-grama da espécie envolvida no processo eletroquímico, ou seja:

$$E_q = \frac{mol}{n},$$

(06)

sendo n o número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica.

Baseando-se nas leis de Faraday, calculam-se as quantidades de cargas práticas e teóricas obtendo assim as eficiências catódicas. Para tal finalidade, utilizamos o seguinte procedimento:

O primeiro passo é calcular o valor da carga prática. Utilizando a equação 07, faz-se o cálculo da carga do indutor (Q_{ind}):

$$Q_{ind} = \frac{m_t \times 96498}{E_{ind}} \cdot x$$

(07)

A equação 08 é utilizada para o cálculo da carga do molibdênio

$$Q_{Mo} = \frac{m_t \times 96498}{E_{Mo}} \cdot y$$

(08)

Onde:

m_t = massa total do depósito (g)

E_{ind} = equivalente grama do indutor (Co)

E_{Mo} = equivalente grama do molibdênio

x = é a percentagem em peso do indutor presente no depósito obtida por energia dispersiva de raios-X (EDX)

y = é a percentagem em peso do molibdênio presente no depósito obtida por EDX

O cálculo da carga prática é realizado utilizando a equação 09

$$Q_{prática} = Q_{ind} + Q_{Mo}$$

(09)

Calculado a carga prática é calculada a carga teórica para a obtenção da eficiência de deposição.

Para a carga teórica, temos:

$$Q_T = i \times t \quad (10)$$

Onde:

i : corrente elétrica aplicada, (A)

t : tempo de eletrodeposição, (s)

Temos, então, para o cálculo da eficiência catódica (*Eff.*):

$$Eff. = \frac{Q_p}{Q_T} \times 100 \quad (11)$$

3.6 - Caracterização da liga

A liga foi caracterizada para avaliar seu caráter amorfo, sua composição química e sua resistência à corrosão, verificando-se, também, a existência de trincas.

A caracterização da liga foi realizada com os parâmetros operacionais já otimizados.

3.6.1 – Característica amorfa

A caracterização da propriedade amorfa foi realizada através da Difração de Raios - X (DRX), utilizando o equipamento SHIMADZU XRD-6000, com a radiação K-alfa do Cobre, ($CuK\alpha$; $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) em 40 kV e 40 mA. Os padrões foram obtidos no modo contínuo na região de 2θ compreendida entre $30 - 90^\circ$, com passo de $0,02^\circ$, velocidade de $0,5^\circ/\text{min}$, com ângulo de incidência de 3° .

3.6.2 – Composição da liga

Para a análise da composição da liga foi utilizado o aparelho de Energia Dispersiva de Raios – X (EDX) utilizando um espectrômetro digital Link Analytical, modelo QX-2000, acoplado a um microscópio PHILIPS modelo XL-30. Todas as análises foram feitas em triplicata, com potência aplicada de 20 kV, com ampliação da área de interesse de 100 vezes e contagem de fotoelétrons por segundo (CPS) mantida em aproximadamente 3000.

3.6.3 – Morfologia da liga

As amostras foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com o objetivo de se observar a influência dos parâmetros de deposição sobre a morfologia da camada obtida. As micrografias superficiais foram feitas sem que as amostras sofressem qualquer tipo de tratamento anterior, como polimento ou ataque químico superficial.

Para a análise da superfície foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura, PHILIPS XL-30.

3.6.4 - Ensaio de corrosão

Para realização dos ensaios eletroquímicos, utilizou-se uma célula eletroquímica composta de três eletrodos com 0,05L de NaCl. O eletrodo de calomelano saturado ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$) como eletrodo de referência, um eletrodo de folha de platina como contra eletrodo e um eletrodo de cobre revestido com as ligas Co-Mo e Ni-Co-Mo como eletrodo de trabalho.

No estudo de corrosão foi utilizado as mediadas de polarização potenciodinâmicos linear (PLP) e estudos de espectroscopia impedância eletroquímica (EIE), para isso foi utilizado postentostato/galvanostato Autolab PG STATE 30. A coleta de dados e tratamento de resultados fez-se uso de um computador com Software GPES para as medida de PLP e FRA2 para as medidas de EIE.

As curvas de PLP foram obtidas com uma taxa de varredura de 1 mV s^{-1} e os experimentos de impedância fora, realizados com os potenciais selecionados das curvas de PLP, com um intervalo de frequência de 10 kHz a 0,004 Hz com uma amplitude de 0,01V. Os potenciais selecionados para as medidas de EIE

foram baseados nos experimentos de Silva (2006) referentes aos depósitos de cromo duro. Segundo o autor estes potenciais correspondiam respectivamente aos potenciais de circuito aberto (PCA), possíveis regiões de passivação (- 0,2 V), final da possível região de passivação e início da região de dissolução (0,0 V) e dissolução (0,3 V) das ligas Co-Mo e Ni-Co-Mo e do cromo. Todos os testes de corrosão eletroquímica foram conduzidos no meio corrosivo de 0,1M NaCl em solução a temperatura ambiente e área exposta do eletrodo de trabalho nesta solução foi de 1,8 cm².

Capítulo 4

4 - Resultados e discussão

Neste capítulo estão apresentados e discutidos os resultados da otimização das condições de operação das ligas Co-Mo e Ni-Co-Mo, em função da eficiência de deposição e da resistência à corrosão. Para auxiliar a otimização do processo foi utilizada a técnica de planejamento experimental. Em seguida serão apresentados os resultados realizados através do MEV e EDX sobre os depósitos e os estudos da resistência a corrosão das ligas depositadas, comparando-as com o cromo duro que é o revestimento mais utilizado comercialmente.

4.1 - Resultados e discussão para liga Co-Mo

4.1.1 - *Planejamento experimental*

O estudo dos efeitos principais e de interação sobre a eficiência catódica do sistema foi realizado por meio da metodologia de superfícies de respostas (MSR). Através das superfícies de respostas, fez-se uma busca para encontrar o ponto ótimo de deposição da liga de Co-Mo.

A Tabela 1 mostra as variáveis utilizadas no planejamento fatorial, suas codificações e os níveis reais para cada variável e a Tabela 2 é a matriz do planejamento utilizado no processo de otimização dos parâmetros do banho do sistema de eletrodeposição. Os resultados da eficiência de deposição e da resistência à corrosão foram inseridos na matriz de planejamento. Cada variável independente foi investigada para um nível alto (+1) e um baixo (-1). Os experimentos do ponto central (0) foram incluídos na matriz e na análise estatística, para identificar o efeito de cada variável em função da eficiência catódica e da resistência à corrosão. Com a análise dos dados, foi verificado o melhor ajuste para o modelo adquirido. O modelo adequado foi verificado quanto ao teste de significância da regressão do modelo e o teste de significância dos

coeficientes do modelo. Para este propósito foi utilizado análise de variância (ANOVA).

Os experimentos foram realizados em forma aleatória para evitar o erro sistemático, variando-se simultaneamente as variáveis de entrada. As análises de regressão dos dados experimentais foram interpretadas utilizando o software estatístico para estimar as respostas das variáveis dependentes. A Tabela 2 mostra a matriz de planejamento e as respostas.

Tabela 1 - Níveis reais e codificados das variáveis do planejamento fatorial 2^2 da liga Co-Mo

Variáveis	Níveis		
	-1	0	+1
Densidade de Corrente (mA/cm ²)	10	30	50
Agitação Mecânica (rpm)	10	35	60

Tabela 2 - Matriz do planejamento fatorial 2^2 da liga Co-Mo

Exp.	Densidade de Corrente (mA/cm ²)	Agitação Mecânica (rpm)	Eficiência (%)	R _p (Ohm)	E _{corr} (V)	% Co*	% Mo*
01	-1	-1	29	3580	-0,576	62	38
02	+1	-1	21	2180	-0,683	65	35
03	-1	+1	46	2790	-0,696	67	33
04	+1	+1	22	952	-0,853	63	37
05	0	0	28	1830	-0,718	64	36
06	0	0	27	1690	-0,807	63	37
07	0	0	27	1650	-0,828	63	37

* Percentagem em peso do metal

Considerando que um valor de probabilidade de 90% de confiança é satisfatório ($P < 0,1$), foi possível estabelecer um modelo matemático, mostrando a influência das variáveis em função da eficiência catódica e da resistência à

corrosão; essa eficiência e resistência podem ser expressas em forma de uma função dos fatores independentes por um modelo matemático de 1ª ordem representado pelas Equações 12 e 13, onde x é a densidade de corrente e y é a agitação mecânica, cujos valores dos coeficientes foram tratados matematicamente. Os valores em negrito nesta equação correspondem aos valores significativos e são mostrados a seguir:

$$Eff. = \mathbf{28,57} - \mathbf{8,00} \cdot x + \mathbf{4,50} \cdot y - \mathbf{4,00} \cdot xy \quad (12)$$

$$R_p = \mathbf{2096} - \mathbf{809,5} \cdot x - 504,5 \cdot y - 109,5 \cdot xy \quad (13)$$

As Figuras 6 e 7 mostram os gráficos de Pareto com um nível de confiança de 90% para o cálculo dos efeitos lineares principais e os efeitos de primeira ordem para valores absolutos. A magnitude de cada efeito é representada através das barras e uma linha tracejada corresponde ao valor de $p = 0,1$ indica o quanto deve ser grande o efeito para ter significado estatístico. A análise de variância (ANOVA) para o modelo foi realizada com um nível de confiança de 90% para $P < 0,1$. O ajuste do modelo também foi expresso pelo coeficiente de regressão (R^2), que foi igual a 0,9789 e 0,83154, para eficiência catódica e resistência a corrosão, respectivamente. Isto significa que estes modelos de regressão prevêem uma explicação da relação entre as variáveis independentes (fatores) e as respostas ($Eff.$ e R_p) (RAVIKUMAR *et al.* 2007).

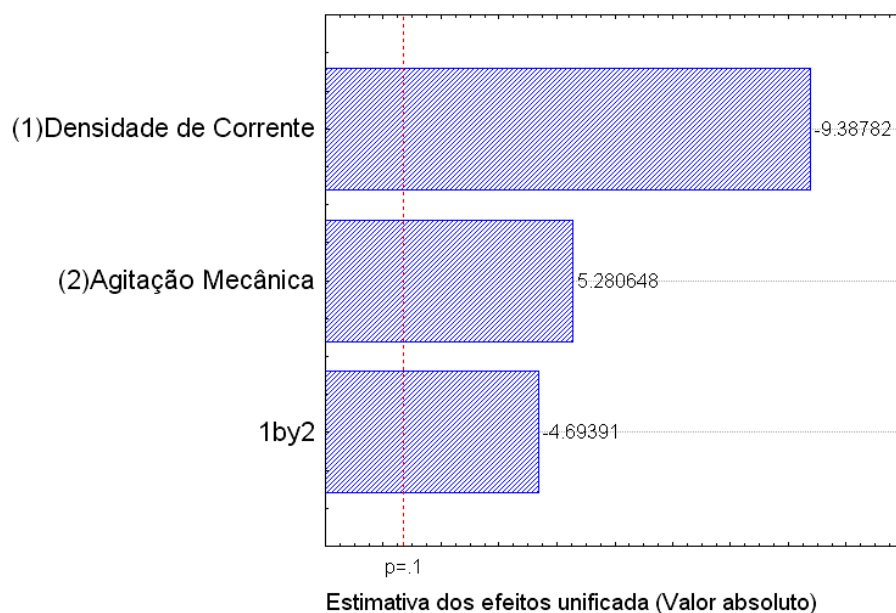


Figura 6 – Gráfico de Pareto dos efeitos do planejamento para a liga Co-Mo com relação à eficiência de deposição.

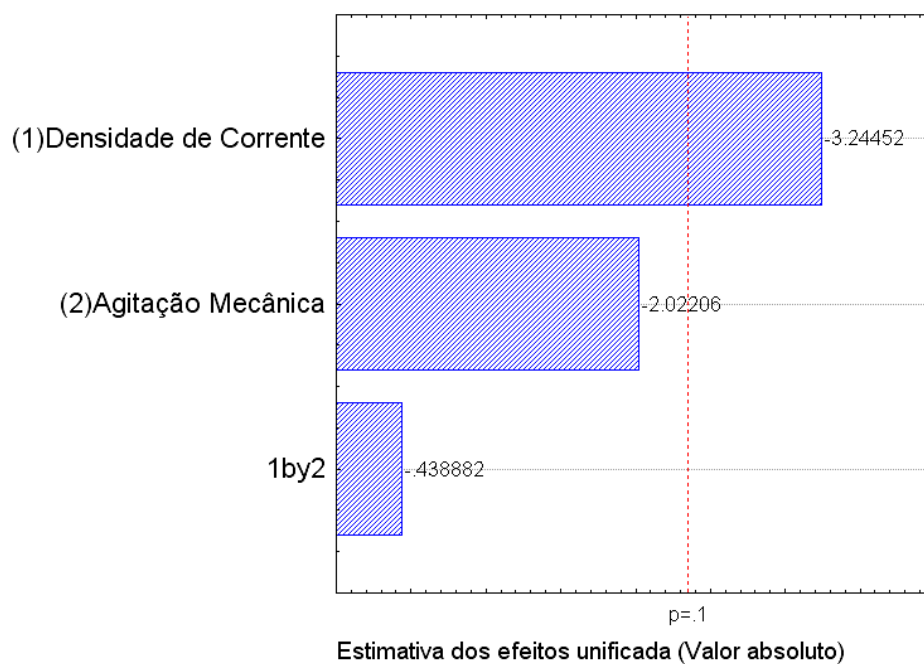


Figura 7 – Gráfico de Pareto dos efeitos do planejamento para a liga Co-Mo com relação à resistência de polarização.

Para valores de P menor que 0,1 (i.e. $\alpha = 0,1$ ou 90% confiança) indica que o modelo é considerado estatisticamente significativo. A variância e a análise de regressão demonstram a significância estatística do modelo referente a ambas as

respostas, justificando o uso de um modelo linear para a análise estatística. Análise de regressão dos dados experimentais mostrou que a densidade de corrente foi a variável que mais influenciou o processo de eletrodeposição, tanto para a eficiência de deposição quanto para o potencial de corrosão.

A significação estatística da relação de variação da média quadrada devido à regressão e média quadrada do erro residual que usou análise de discrepância foi testada usando a análise de variância (ANOVA). ANOVA é uma técnica estatística que subdivide a variação total em um conjunto de dados em partes de componente associadas com fontes específicas de variação com a finalidade de testar hipóteses dos parâmetros do modelo (RAVIKUMAR *et al.* 2005). Os resultados da ANOVA, listados nas Tabelas 3 e 4, demonstram que os modelos estatísticos são significantes e preditivos para $P < 0,1$.

Tabela 3 - Resultados da ANOVA para a eficiência de deposição da liga Co-Mo

Fontes	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Média Quadrática	F	P
(1) Densidade de Corrente	256,0000	1	256,0000	88,13115	0,002560
(2) Agitação Mecânica	81,0000	1	81,0000	27,88525	0,013243
Interação	64,0000	1	64,0000	22,03279	0,018285
Erro	8,7143	3	2,9048		
Soma Quadrática Total	409,7143	6			

Tabela 4 - Resultados da ANOVA para resistência a corrosão da liga Co-Mo

Fontes	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Média Quadrática	F	P
(1) Densidade de Corrente	2621161	1	2621161	10,52691	0,047687
(2) Agitação Mecânica	1018081	1	1018081	4,08874	0,136384
Interação	47961	1	47961	0,19262	0,690433
Erro	746989	3	248996		
Soma Quadrática Total	4434192	6			

4.1.2 - Efeito da densidade de corrente

Experimentos de eletrodeposição de ligas Co-Mo foram realizados com densidade de corrente na faixa de 10-50 mA/cm². Observou-se que uma camada amorfa de boa qualidade poderia ser obtida com uma faixa relativamente estreita de densidade de corrente. A Figura 8 mostra que valores baixos de densidade de corrente favorecem a depósitos com maior eficiência catódica. Resultado similar foi obtido por Prasad *et al.* (2000). Valores baixos de densidade de corrente favorecem a redução do cobalto no banho, o que acarreta uma maior deposição deste metal. Esses resultados podem ser observados na Tabela 1. Valores mais altos conduzem a ligas de baixa qualidade com formação de depósitos escuros. Para o estudo realizado, o valor ótimo de densidade de corrente em função da eficiência catódica foi 10 mA/cm².

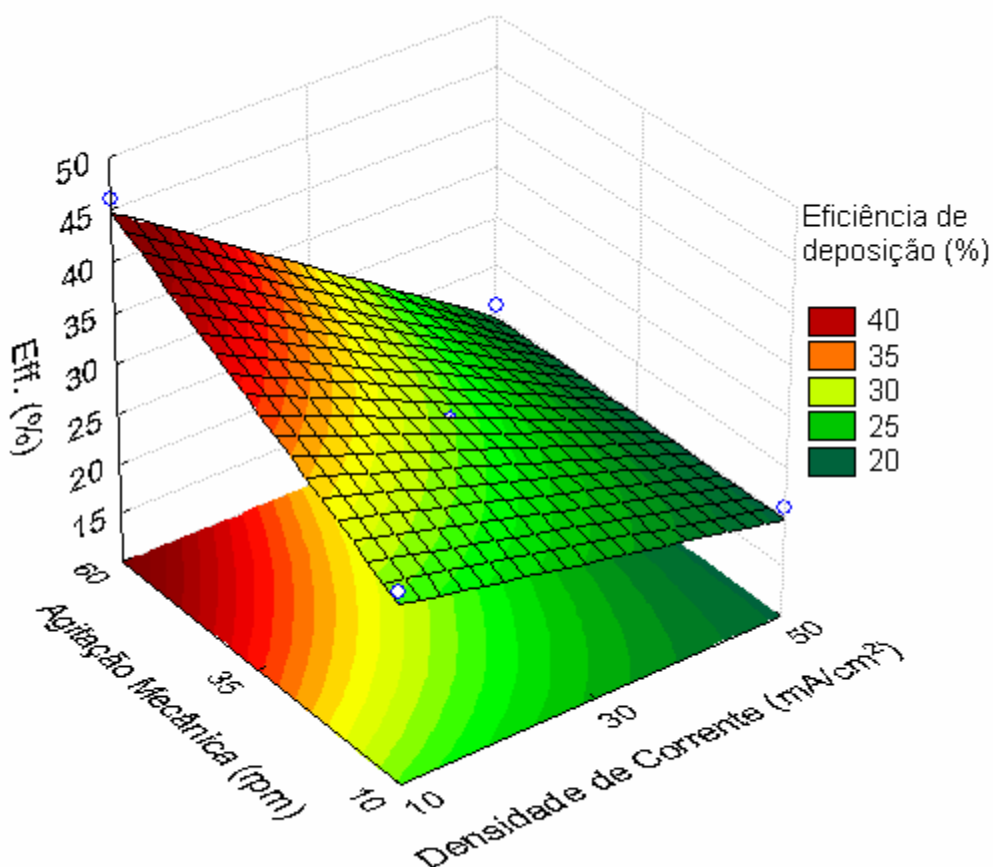


Figura 8 - Superfície de resposta da liga Co-Mo da eficiência catódica do sistema em função da densidade de corrente e da agitação mecânica.

A Figura 9 mostra que o melhor resultado para resistência a corrosão foi obtido com a menor densidade de corrente e com menor agitação mecânica. Os valores de R_p foram obtidos por impedância eletroquímica. O valor ótimo encontrado para resistência a corrosão foram, densidade de corrente de 10 mA/cm^2 e agitação de 10 rpm . Este comportamento pode estar associado a maior concentração do metal molibdênio presente neste depósito, como mostra a Tabela 1. Resultado semelhante foi obtido por Gómez *et al.* (2001) em seu trabalho.

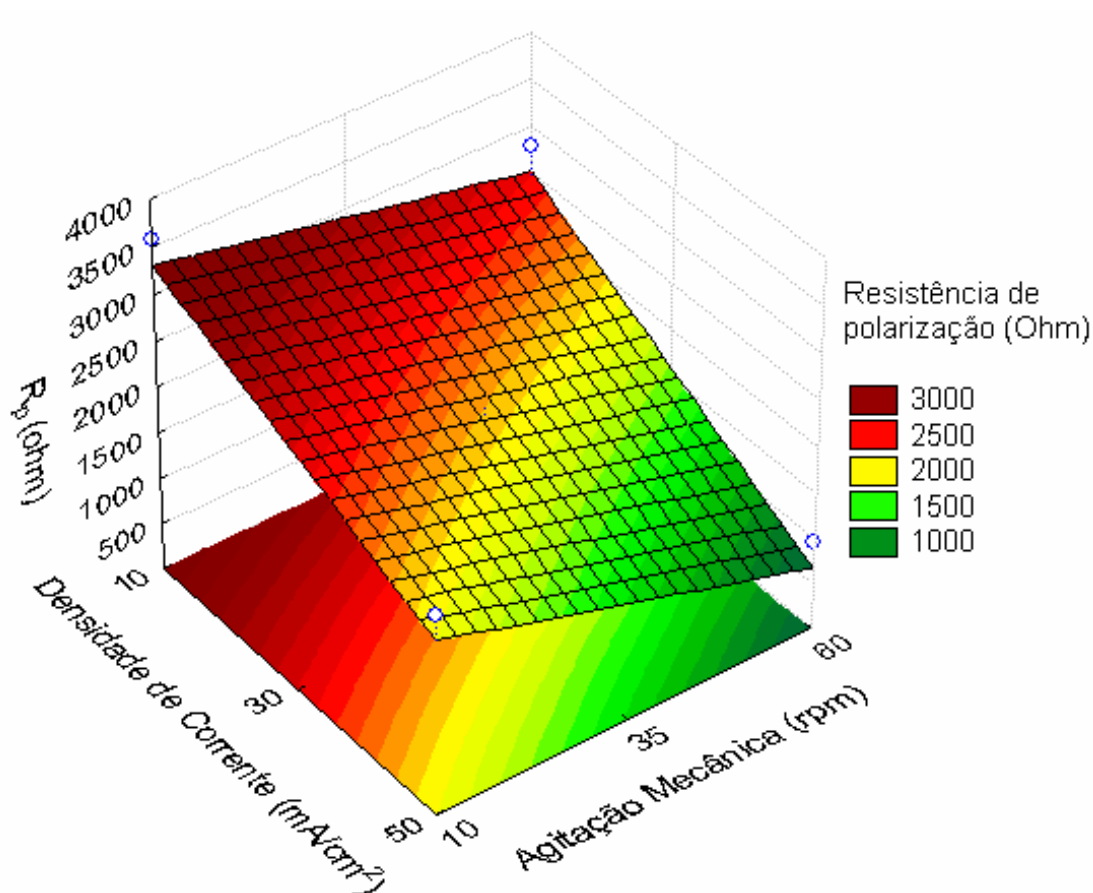


Figura 9 - Superfície de resposta da liga Co-Mo da resistência de polarização do sistema em função da densidade de corrente e da agitação mecânica

4.1.3 - Efeito da agitação mecânica

A agitação mecânica do banho eletrolítico, implementada sob forma de rotação catódica, afeta diretamente a composição do depósito pela redução da camada de difusão no catodo e por manter a concentração do metal ao redor do catodo relativamente igual à concentração no corpo da solução. Um aumento na agitação mecânica geralmente conduz a uma maior deposição do metal mais nobre na liga depositada, compensando o efeito do aumento da densidade de corrente.

O efeito da agitação mecânica foi estudado numa faixa de 10-60 rpm. Pode-se observar que, com a agitação mecânica igual a 60 rpm foram obtidos os melhores resultados de eficiência catódica. A mudança dessa eficiência com a agitação mecânica não pode ser explicada somente pela simples transferência de massa, devendo ser incluído algumas seqüências de reações complexas envolvendo uma série de etapas de transferência eletrônica e modificações na superfície do eletrodo.

Dentro da faixa de agitação estudada verificou-se que a menor agitação mecânica associada a uma menor densidade de corrente favorece a formação de depósitos com melhor comportamento contra a corrosão, com um valor de R_p de $3,5 \times 10^3$ Ohm e um E_{corr} de -0,576. Este comportamento pode estar associado a maior concentração de molibdênio no depósito, conseqüentemente menor concentração de cobalto e menor eficiência de deposição.

4.1.4 - Composição e aparência do depósito

A composição dos depósitos foi obtida usando o EDX que, para o experimento de melhor resistência à corrosão, apresentou uma composição média de 38wt% de molibdênio, 62wt% de cobalto e traços de boro. Verificou-se a presença de micro-rachaduras no filme da liga Co-Mo e de nódulos que possui morfologia quase esférica com um tamanho de partícula de 04–10 μm . Os depósitos obtidos com menor densidade de corrente mostraram menor quantidade de nódulos (Figura 10). Resultado similar foi descrito por Gómez *et al.* (2001), em seus estudos. Esta relatou que a análise dos nódulos presente nos

depósitos revelou que eles eram compostos de Co+Mo e que a porcentagem de molibdênio presente estava relacionado à composição da solução e a densidade de corrente aplicada. A morfologia nodular revela a existência de molibdênio no depósito.

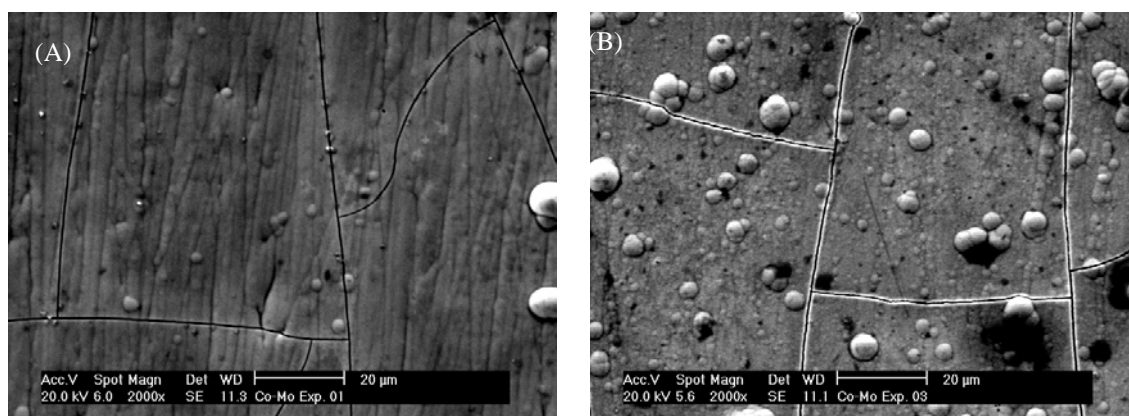


Figura 10 - (A) MEV do depósito da liga Co-Mo que mostrou maior resistência a corrosão, com ampliação de 2000X. (B) MEV do depósito da liga Co-Mo que mostrou maior eficiência de deposição, com ampliação de 2000X.

A característica amorfa da liga foi determinada por Difração de Raios-X. A Figura 11 mostra os difratogramas obtidos da liga Co-Mo otimizada em função da resistência corrosão e da eficiência de deposição, respectivamente. Depósitos de cobalto molibdênio mostraram a ocorrência de um pico largo entre 40 e 50 graus com um cume largo principal em 2θ igual a 44° . Resultado similar foi obtido por Gómez *et al.* (2001) em seu trabalho. Estes depósitos correspondem a uma camada com característica amorfa ou com uma estrutura cristalina de nanocristais. Em todos os experimentos foi observada a formação de um pico largo, mostrando que todos os depósitos possuem características amorfas. Esta característica pode ser atribuída pela presença de metalóides no banho eletrolítico B e P, e estar de acordo com os dados da literatura, que relata que teores de metalóides podem promover a amorfização das ligas de Mo e W.

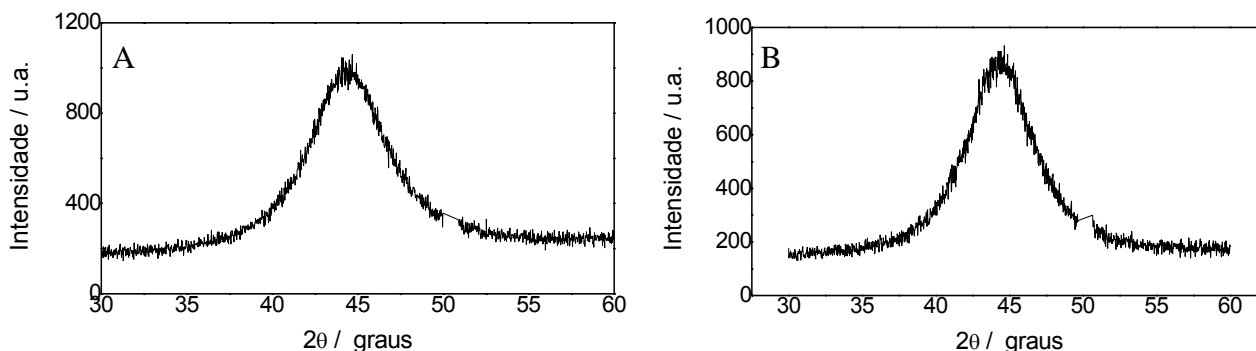


Figura 11 – (A) Difratoograma da liga Co-Mo otimizada para resistência à corrosão
(B) Difratoograma da liga Co-Mo otimizada para eficiência de deposição.

4.2 - Resultados e discussão para liga Ni-Co-Mo

4.2.1 - Planejamento experimental

Com o intuito de otimizar os parâmetros operacionais (densidade de corrente, temperatura do banho e pH), realizou-se um planejamento fatorial 2^3 com 3 elementos no ponto central. A Tabela 5 mostra as variáveis utilizadas no planejamento fatorial, suas codificações e os níveis reais para cada variável e na Tabela 6 é apresentado a matriz do planejamento utilizado no processo de otimização dos parâmetros operacionais. Os resultados da eficiência de deposição e da resistência à corrosão foram inseridos na matriz de planejamento. Para as análises dos dados, foi verificado o melhor ajuste para o modelo adquirido. O modelo adequado foi verificado quando ao teste de significância da regressão do modelo e o teste de significância dos coeficientes do modelo. Para este propósito foi utilizado análise de variância (ANOVA).

Tabela 5 – Níveis reais e codificados das variáveis do planejamento fatorial 2^3 da liga Ni-Co-Mo

Variáveis	Níveis		
	-1	0	+1
Densidade de corrente / mA/cm ²	30	45	60
Temperatura / °C	30	50	70
pH	4	6	8

Tabela 6 - Matriz do planejamento fatorial 2^3 da liga Ni-Co-Mo.

Exp.	Densidade de Corrente (mA/cm ²)	Temperatura (°C)	pH	Eficiência de deposição (%)	E _{corr} (V)	R _p (Ohm)	Mo*%	Co*%	Ni*%
1	-1	-1	-1	21	-0,179	24700	15	29	56
2	1	-1	-1	39	-0,257	32800	14	21	65
3	-1	1	-1	30	-0,325	29700	6	19	75
4	1	1	-1	38	-0,343	50700	10	18	72
5	-1	-1	1	50	-0,560	2410	35	1	64
6	1	-1	1	88	-0,420	32600	25	1	75
7	-1	1	1	18	-0,260	6970	33	1	66
8	1	1	1	72	-0,537	7890	32	1	67
9	0	0	0	55	-0,373	5980	30	15	53
10	0	0	0	55	-0,491	3690	30	15	53
11	0	0	0	55	-0,438	4865	30	15	53

* Percentagem em peso do metal

Os resultados foram sujeitos a análise de regressão não-linear múltipla para obter coeficientes para cada um dos parâmetros. Estimativas dos coeficientes com níveis mais alto que 90% ($P < 0,1$) foram destacados em negrito no modelo final. A eficiência de deposição (*Eff.*) e resistência de polarização (R_p), podem ser expressos em função dos fatores independentes pelo modelo matemático linear representado pelas Equações 14 e 15 respectivamente, onde (x) densidade de corrente, (y) temperatura, (z) pH, (x*y) interação da densidade de corrente com a temperatura, (x*z) interação da densidade de corrente e pH, (y*z) interação entre a temperatura e o pH e (x*y*z) interação entre a densidade de corrente, temperatura e pH.

$$Eff. = \mathbf{46,60} + \mathbf{14,75 \cdot x} - 5,00 \cdot y + \mathbf{12,50 \cdot z} + 0,75 \cdot xy + 0,25 \cdot xz - 7,00 \cdot yz + 3,25 \cdot xyz \quad (14)$$

$$R_p. = \mathbf{19744} + 7526,2 \cdot x + 343,8 \cdot y - 11003 \cdot z - 2096,2 \cdot xy + 251,3 \cdot xz - 5381,2 \cdot yz - 5271,3 \cdot xyz \quad (15)$$

Os valores de R^2 obtidos são 0,95984 e 0,77387 para *Eff.* e R_p , respectivamente. Isto significa que estes modelos de regressão prevêm uma explicação da relação entre as variáveis independentes (fatores) e a resposta (*Eff.* e R_p). Para valores de P menor que 0,1 (i.e. $\alpha = 0,1$, ou 90% confiança) indica que o modelo é considerado estatisticamente significativo. As Figuras 12 e 13

apresentam os gráficos de Pareto com um nível de confiança de 90% para o cálculo dos efeitos lineares principais e os efeitos de primeira ordem para valores absolutos. A magnitude de cada efeito é representada através das barras e uma linha tracejada corresponde ao valor de $p = 0,1$ indica o quanto deve ser grande o efeito para ter significado estatístico. A variância e a análise de regressão demonstram a significância estatística do modelo referente a eficiência de deposição, justificando o uso de um modelo linear para a análise estatística.

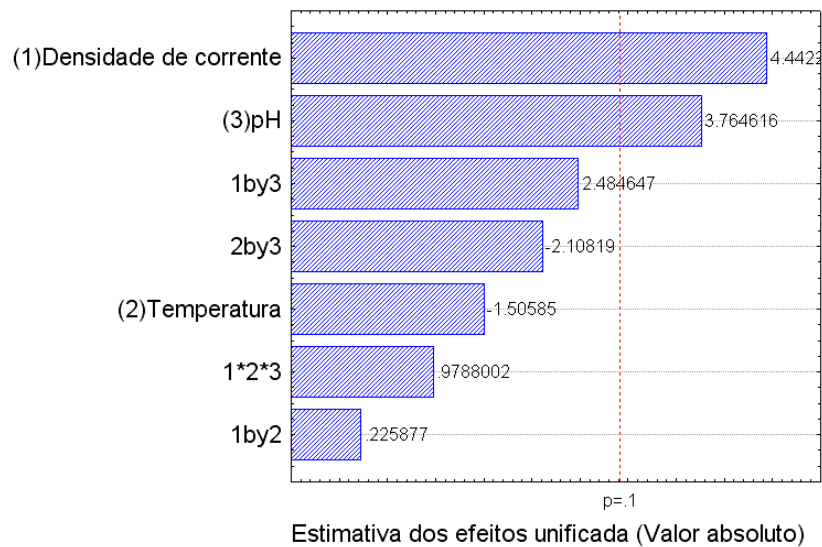


Figura 12 – Gráfico de Pareto dos efeitos do planejamento fatorial da liga Ni-Co-Mo para eficiência de deposição do processo.

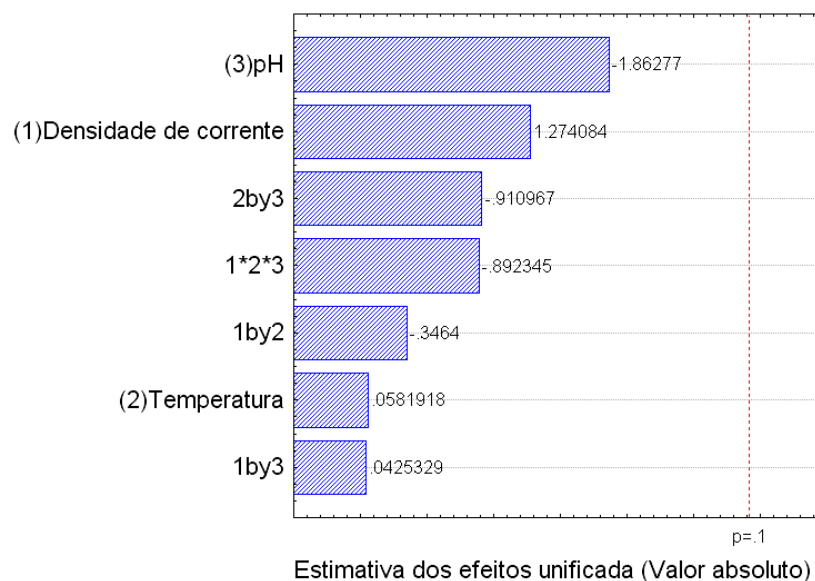


Figura 13 – Gráfico de Pareto dos efeitos do planejamento fatorial da liga Ni-Co-Mo para resistência de polarização.

Para o modelo referente à resistência de polarização o modelo linear demonstra ser estatisticamente não significativo de acordo com variância e a análise de regressão. Análise de regressão dos dados experimentais mostrou que a densidade de corrente foi a variável que mais influenciou o processo de eletrodeposição para a eficiência de deposição. Devido a sua falta de significância estatística os resultados de R_p podem ser analisados em termo de tendência. Neste caso a variável que mais teve tendência a influenciar este processo foi o pH. Esta análise mostrou que houve uma tendência para os melhores resultados de R_p foram obtidos com o menor valor de pH. De acordo com os resultados mostrados pela ANOVA (Tabelas 7 e 8), o valor de F para algumas variáveis obteve-se valores altos de regressão. O valor grande de F indica que a maioria da variação na resposta pode ser explicada pela equação de regressão. O valor de P é usado para calcular se F é grande bastante para indicar significância estatística. Para a eficiência de deposição o valor de P menor que 0,1 para as regressões, está relacionado com a variável densidade de corrente. Significando que pelo menos uma das variáveis da equação de regressão tem uma correlação significativa com a variável resposta. O valor de P em quase todas as regressões referente à resistência de polarização foi maior que 0,1. Isto significa que nenhuma das variáveis da equação de regressão tem uma correlação significativa com a variável de resposta.

Tabela 7 - Resultado da ANOVA para eficiência de deposição da liga Ni-Co-Mo

Fontes	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	F	P
(1) Densidade de corrente	1740,500	1	1740,500	19,73356	0,047122
(2) Temperatura	200,000	1	200,000	2,26757	0,271063
(3) pH	1250,000	1	1250,000	14,17234	0,063874
Interação entre 1 e 2	4,500	1	4,500	0,05102	0,842280
Interação entre 1 e 3	544,500	1	544,500	6,17347	0,130917
Interação entre 2 e 3	392,000	1	392,000	4,44444	0,169545
Interação entre 1, 2 e 3	84,500	1	84,500	0,95805	0,430896
Erro residual	176,400	2	88,200		
Soma total	4392,400	9			

Tabela 8 – Resultado da ANOVA para resistência de polarização da liga Ni-Co-Mo

Fontes	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	F	P
(1) Densidade de corrente	$4,53 \times 10^8$	1	453155513	1,623289	0,330661
(2) Temperatura	$9,45 \times 10^5$	1	945313	0,003386	0,958887
(3) pH	$9,68 \times 10^8$	1	968660113	3,469924	0,203530
Interação entre 1 e 2	$3,34 \times 10^7$	1	33497112	0,119993	0,762091
Interação entre 1 e 3	$5,05 \times 10^5$	1	505013	0,001809	0,969938
Interação entre 2 e 3	$2,31 \times 10^8$	1	231662812	0,829860	0,458473
Interação entre 1, 2 e 3	$2,22 \times 10^8$	1	222288613	0,796280	0,466367
Erro residual	$5,58 \times 10^8$	2	279158876		
Soma total	$2,46 \times 10^9$	9			

4.2.2 - Efeito da densidade de corrente

O estudo do efeito da densidade de corrente com relação à eficiência de deposição e resistência de polarização foi avaliado em um intervalo mostrado na Tabela 5. Na Figura 14 mostra o comportamento da densidade de corrente com relação à eficiência de deposição. Foi observado com o aumento da densidade de corrente foram obtidos os melhores valores de eficiência de deposição (Tabela 6). O valor otimizado encontrado foi de 60 mA/cm^2 .

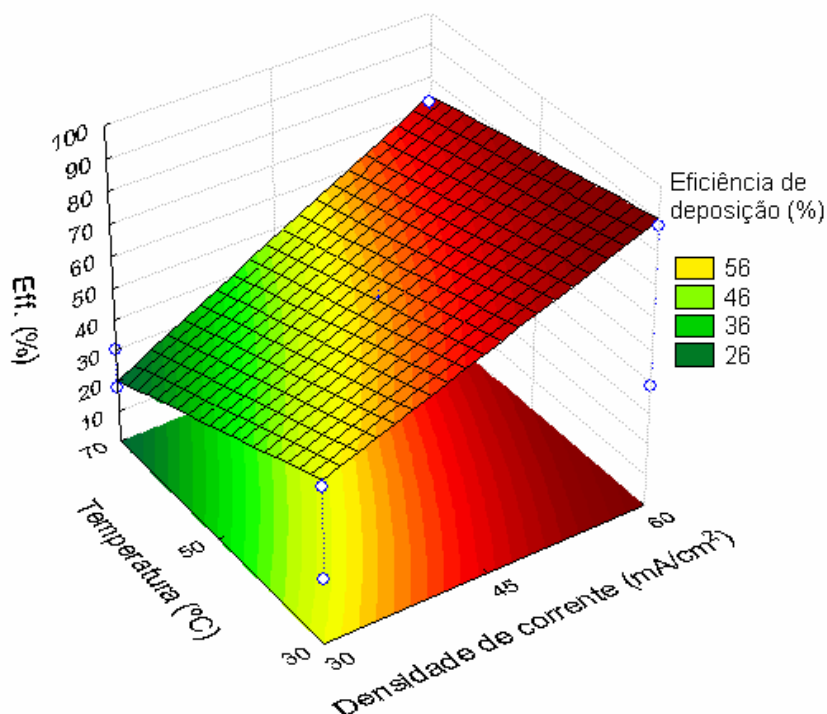


Figura 14 - Superfície de resposta da liga Ni-Co-Mo para eficiência de deposição do sistema em função da densidade de corrente e da temperatura com pH 8,0.

O efeito da densidade de corrente em função da resistência de polarização é mostrado na Figura 15. Foi observado, com o aumento do valor da densidade de corrente são obtidos os melhores valores para resistência de polarização (Tabela 2). O valor otimizado encontrado para essa variável foi de 60 mA/cm².

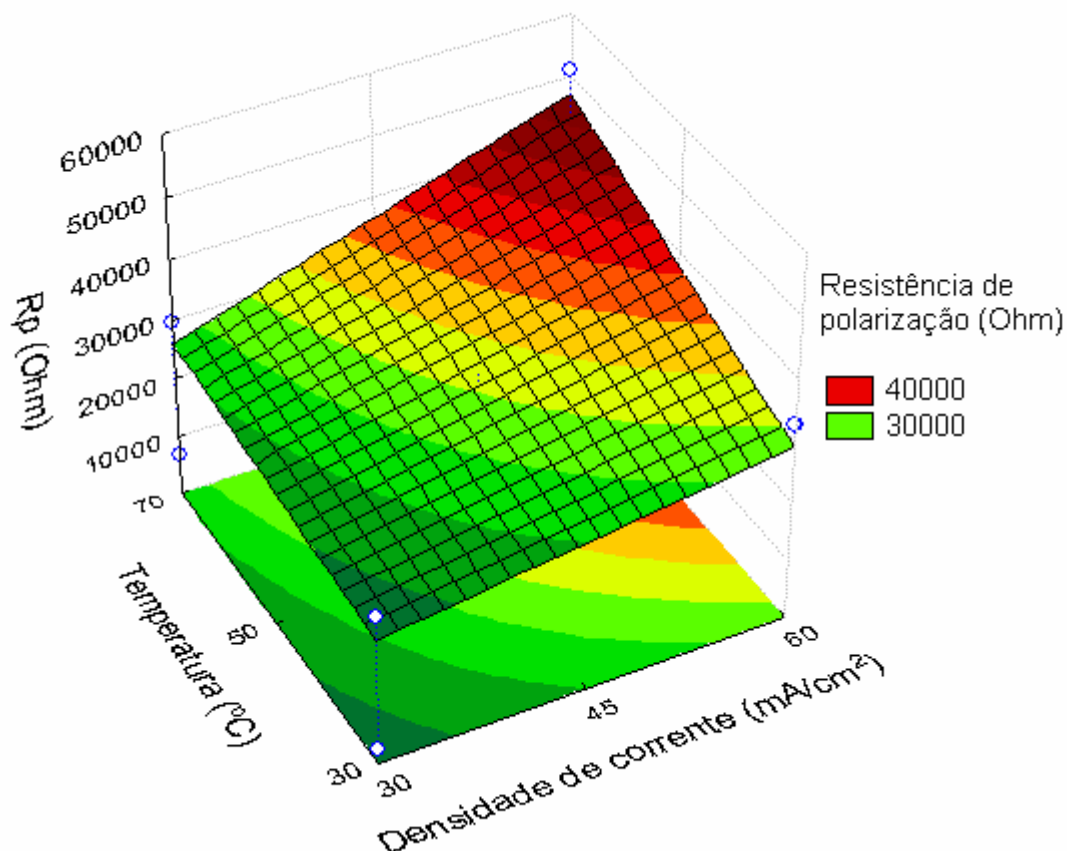


Figura 15 - Superfície de resposta da liga Ni-Co-Mo para resistência de polarização do sistema em função da densidade de corrente e da temperatura com pH 4,0.

4.2.3 - Efeito da Temperatura

Para o processo de otimização do efeito da temperatura do banho na eletrodeposição da liga de Ni-Co-Mo foi estudado um intervalo de temperatura do banho descrito pela Tabela 6. O valor otimizado deste efeito para a eficiência de deposição foi de 30°C. Figura 14 mostra o comportamento do efeito da temperatura do banho.

O valor otimizado para a resistência de polarização foi obtido para uma temperatura do banho em torno de 70°C. Este comportamento é mostrado na Figura 15. Esta figura mostra que a medida que aumenta a temperatura do banho são obtidos os melhores valores de resistência de polarização.

4.2.4 - Efeito do pH

O efeito do pH foi avaliado em um intervalo de 4 a 8. O comportamento do efeito do pH com relação à eficiência de deposição é mostrado na Figura 16. A medida que o pH vai aumentando aumenta o valor da eficiência de deposição.

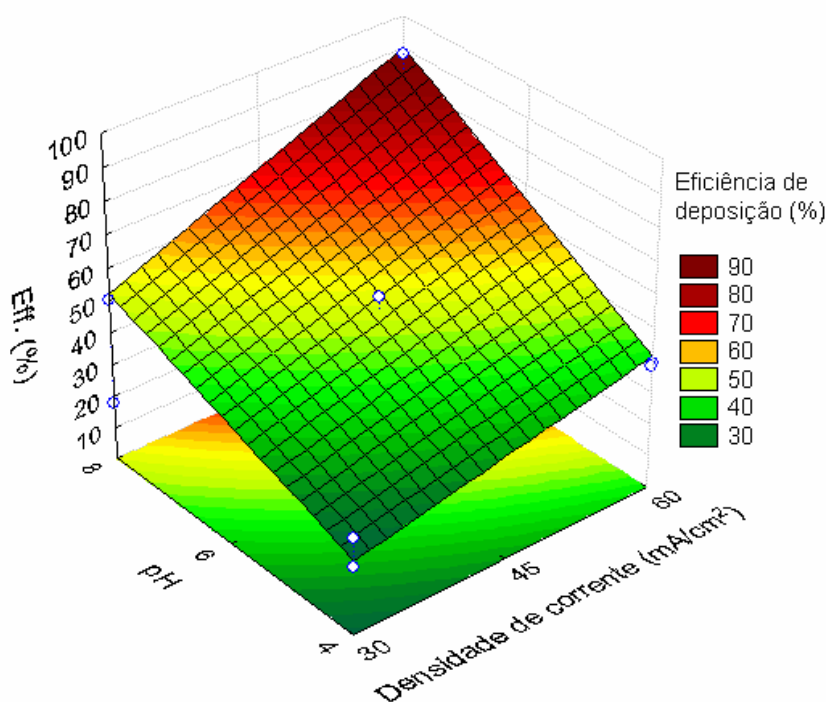


Figura 16 - Superfície de resposta da liga Ni-Co-Mo para eficiência de deposição do sistema em função da densidade de corrente e do pH, com uma temperatura de 30°C.

Na Figura 17 é mostrado o comportamento do efeito do pH em função do potencial de corrosão. Ao contrário da eficiência de deposição, com a diminuição do pH são obtidos os melhores valores do potencial de corrosão. Resultado semelhante foi descrito por Gómez *et al.*, 2005.

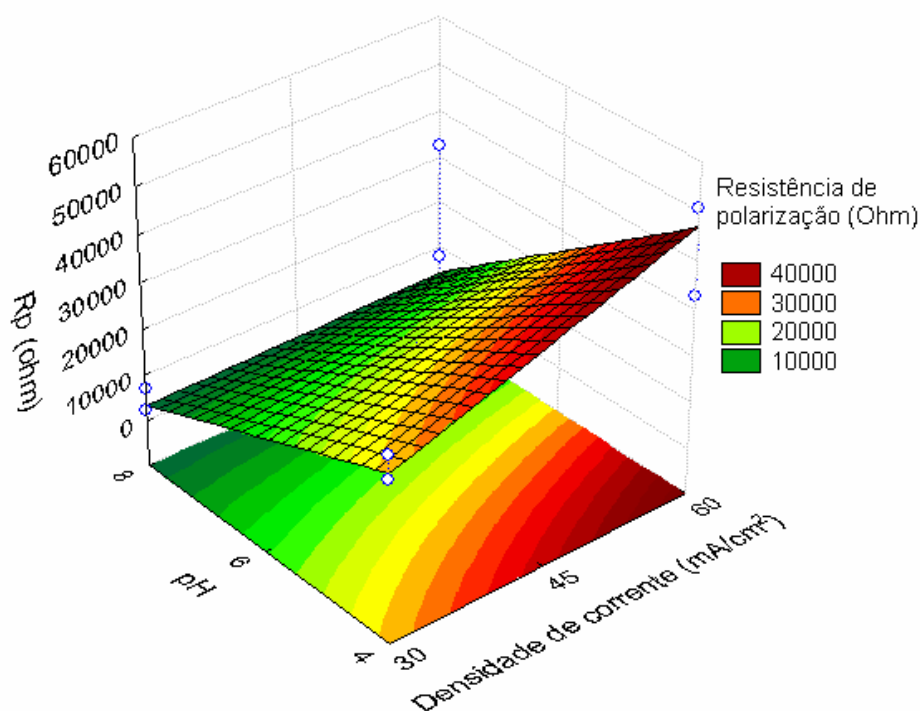


Figura 17 - Superfície de resposta da liga Ni-Co-Mo para resistência de polarização do sistema em função da densidade de corrente e do pH, com uma temperatura de 70°C

A composição dos depósitos foi influenciada pelo efeito do pH. Foi observado que com aumento do pH ocorreu uma diminuição da percentagem em peso do cobalto no depósito. A medida que o pH vai ficando ácido aumenta a percentagem em peso do cobalto na composição desta liga (Tabela 6). Este comportamento mostra que a liga Ni-Co-Mo é obtida em pH ácido.

4.2.5 - Composição e aparência do depósito

As análises de MEV e EDX foram realizadas com os parâmetros operacionais otimizados, tanto para eficiência de deposição (densidade de corrente 30 mA/cm², temperatura do banho 30 °C e pH 8) quanto para resistência de polarização (densidade de corrente 60 mA/cm², temperatura do banho 70 °C e pH 4). O MEV da liga Ni-Co-Mo otimizado para eficiência de deposição, mostraram a formação de nódulos e microtrincas na sua superfície e o EDX

mostrou uma composição média de 1wt.% Co, 75wt.% Ni e 35wt.% Mo (Figura 18a). A presença de microtrincas na superfície do depósito também foi encontrada por Gomes *et al.*, (2005). O MEV relacionado com resistência de polarização acusou a formação de nódulos na sua superfície sem a presença de microtrincas o EDX mostrou uma composição média de 18wt.% Co, 72wt.% Ni e 10wt.% Mo (Figura 18b).

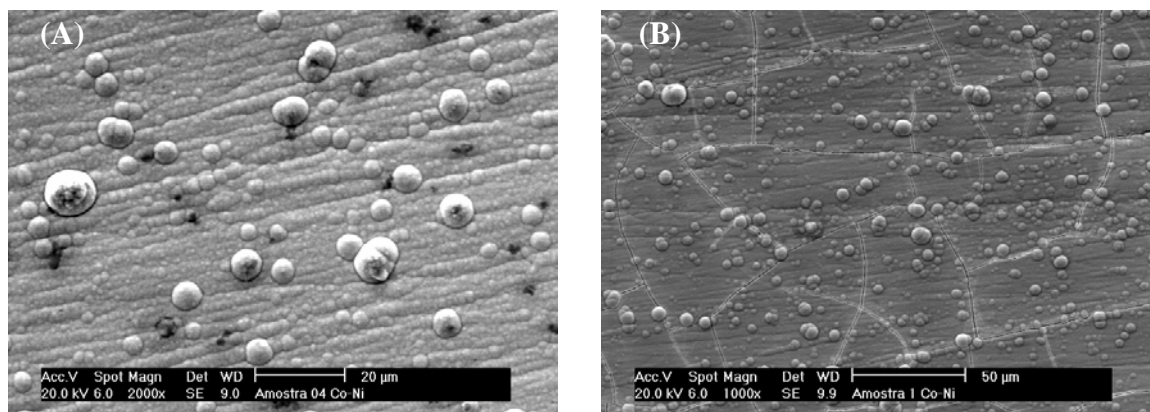


Figura 18 - (A) MEV do depósito da liga Ni-Co-Mo que mostrou maior resistência a corrosão, com ampliação de 2000X. (B) MEV do depósito da liga Ni-Co-Mo que mostrou maior eficiência de deposição, com ampliação de 1000X.

Para analisar estruturalmente os depósitos foi usada a técnica de Difração de Raios-X. Utilizou-se o substrato de cobre para melhorar a aderência do depósito. Foi analisado os revestimentos de Ni-Co-Mo, depositados com porcentagens de molibdênio variando entre 6 e 35 em porcentagem em peso (wt%). Os difratogramas mostraram dois cumes principais, relacionados a liga Ni-Co-Mo, seguidos de outros dois cumes, atribuídos ao substrato de cobre (Figura 19). Os depósitos de Ni-Co-Mo mostraram ausência de cristalinidade, picos largos, característico de ligas amorfas. Resultado similar foi observado por Gómez *et al.* (2005). A liga otimizada para eficiência de deposição (densidade de corrente 30 mA/cm², temperatura do banho 30 °C e pH 8) mostrou picos mais largos e bem mais formados com relação aos depósitos otimizados para corrosão (densidade de corrente 60 mA/cm², temperatura do banho 70 °C e pH 4). Segundo Gómez *et al.* (2005), depósitos amorfos de boa qualidade são obtidos em pH alcalinos.

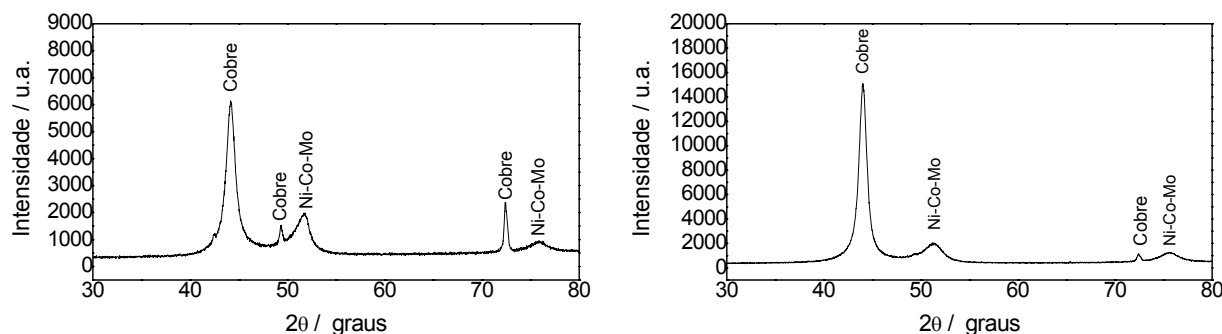


Figura 19 – (A) Difratoograma da liga Ni-Co-Mo otimizada para resistência à corrosão (B) Difratoograma da liga Ni-Co-Mo otimizada para eficiência de deposição.

4.3 Resistência à Corrosão

As medidas de corrosão foram realizadas utilizando as técnicas de Polarização Potenciodinâmica Linear (PPL) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), para avaliar a resistência à corrosão dos depósitos da liga Co-Mo com os parâmetros operação otimizados (densidade de corrente de 10 mA/cm² e agitação mecânica de 60 rpm), em função da resistência a corrosão (R_p) e, dos depósitos da liga Ni-Co-Mo com os parâmetros operação otimizados (densidade de corrente de 60 mA/cm², temperatura de 70°C e pH 4), em função da resistência a corrosão (R_p). A resistência à corrosão desses depósitos, foi comparada com a resistência à corrosão do cromo duro. Esta comparação deve-se ao fato, que este metal é o mais utilizado comercialmente como revestimento protetor e decorativo (SILVA, 2006). Todos os dados sobre o cromo duro utilizados neste estudo foram retirados do trabalho de Silva (2006), este autor depositou e caracterizou o revestimento de cromo duro utilizado comercialmente.

A Figura 20 mostra as curvas de polarização para as ligas Co-Mo, Ni-Co-Mo e do cromo duro, estas foram obtidas em meio de NaCl 0,1M em meio aquoso, simulando ambientes marinhos. Estes experimentos permitiram a

obtenção dos potenciais de corrosão e das resistências de polarização das mesmas.

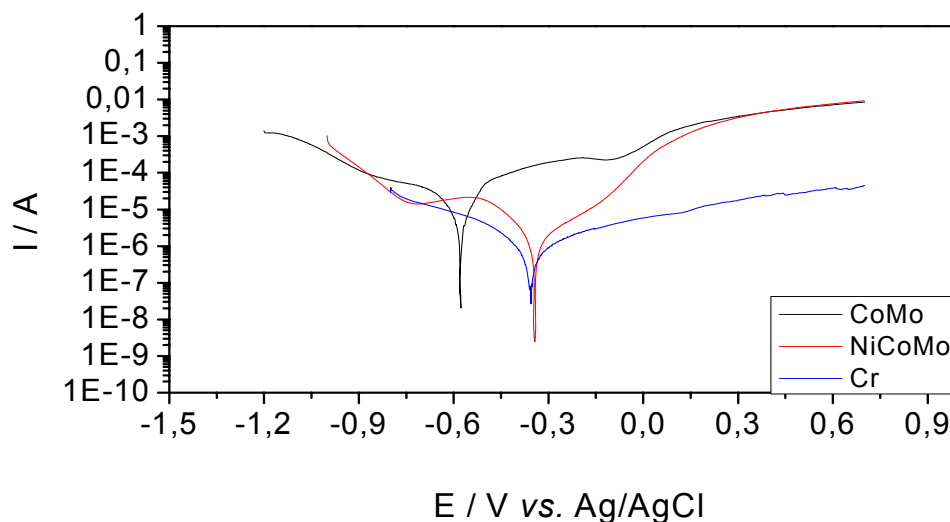


Figura 20 – Curva de polarização linear das ligas Ni-Co-Mo, Co-Mo e do cromo duro

Os resultados das medidas das curvas de polarização indicam que o depósito da liga Ni-Co-Mo ($E_{\text{corr}} = -0,343 \text{ V}$) apresentou potencial de corrosão semelhante ao cromo duro ($E_{\text{corr}} = -0,350 \text{ V}$) encontrado por Silva (2006). Estes depósitos apresentaram potencial de corrosão $\approx 223 \text{ mV}$ mais positivo do que a liga Co-Mo ($E_{\text{corr}} = -0,576 \text{ V}$). Segundo Gómez *et al.* (2005) a medida que é aumentado a percentagem em peso do Ni no depósito, mais positivo fica o potencial de corrosão. Na liga Ni-Co-Mo não foi observado trincas na sua superfície podendo desta forma favorecer a obtenção de melhores valores de resistência de polarização. Os valores de resistência de polarização da liga Ni-Co-Mo e do cromo são da mesma ordem de grandeza, estes resultados são mostrados na Tabela 9.

Para ligas de Co-Mo foram identificadas a formação de micro-rachaduras, seu potencial de corrosão e a resistência de polarização foram menos nobre do que o encontrado para o cromo e a liga Ni-Co-Mo. No decorrer dos experimentos de corrosão da liga Co-Mo foi observado mudança de coloração do meio

corrosivo (solução NaCl 0,1M) de incolor para vermelho claro. Esta coloração pode estar associada a dissolução do Co presente na liga.

Tabela 9 – Resultados das medidas de corrosão

Dados de corrosão	Co-Mo	Ni-Co-Mo	Cr
E_{corr}	-0,576V	-0,343V	-0,350V
R_p (PLP)	$2,25 \times 10^3$ Ohm	$1,79 \times 10^4$ Ohm	$1,83 \times 10^4$ Ohm

Para confirmar os resultados obtidos pelas curvas de polarização (Figura 20), foram realizadas medidas de impedância eletroquímica.

Os estudos das medidas de EIE foram realizados nos seguintes potenciais PCA (potencial de circuito aberto), -0,2 V e 0,3 V para ambas as ligas estudadas (Co-Mo e Ni-Co-Mo) e para o cromo duro. A Figura 21 mostra os diagramas de EIE da liga Co-Mo comparada com o cromo duro, estes diagramas mostraram que os depósitos da liga Co-Mo apresentou valores baixo de EIE para o PCA com relação ao cromo duro. Este diagrama é característico do processo de transferência de carga na interface metal/solução. Medidas de EIE feitas no potencial -0,2 V mostraram um diagrama típico do processo de passivação e dissolução, confirmando os resultados das curvas de polarização, sugerindo a presença de um filme de passivação instável na superfície para a liga Co-Mo. O mesmo tipo de processo de passivação e dissolução foram observados por Santana *et al.* (2006) e Keddam *et al.* (1986). Medidas de EIE feitas no potencial de 0,3 V mostraram um diagrama de impedância que é associado ao processo de transpassivação que pode ser atribuído ao processo de dissolução do filme passivo. Ao final das medidas de PPL e EIE a liga Co-Mo foi completamente dissolvida podendo ser observado, dessa forma, o substrato de cobre.

Através dos diagramas de impedância foi observado que a liga Ni-Co-Mo mostrou valores de impedância semelhantes ao do cromo duro, isto para todos os potenciais estudados. Para o PCA a liga de Ni-Co-Mo mostrou resultado semelhante ao encontrado pelo cromo duro. O comportamento do diagrama foi semelhante ao encontrado pela liga de Co-Mo, este é associado ao processo de transferência de carga na interface metal/solução. As medidas realizadas no

potencial de -0,2 V para a liga Ni-Co-Mo mostrou a formação de um segundo arco capacitivo que pode esta associada à formação de um filme resistivo. Para o cromo não foi observado este comportamento. Para o potencial de 0,3 V foi observado o diagrama típico de dissolução do depósito que é caracterizado como processo de transpassivação. Não foi observada no final das medidas de PPL e EIE a mudança de cor do meio corrosivo e nem a dissolução do revestimento.

De acordo com os resultados obtidos pelas curvas de PPL e pelos diagramas de EIE a liga Ni-Co-Mo poderá ser uma boa alternativa para a substituição do cromo duro utilizado no comercialmente. A liga de Co-Mo não possui boa resistência à corrosão quando comparado com o cromo e a liga ternária Ni-Co-Mo. Mostrando dessa forma que as ligas ternárias podem ser uma boa alternativa para revestimento contra corrosão. Resultado similar foi observado por Hashimoto *et al.* (2004) em seus estudos.

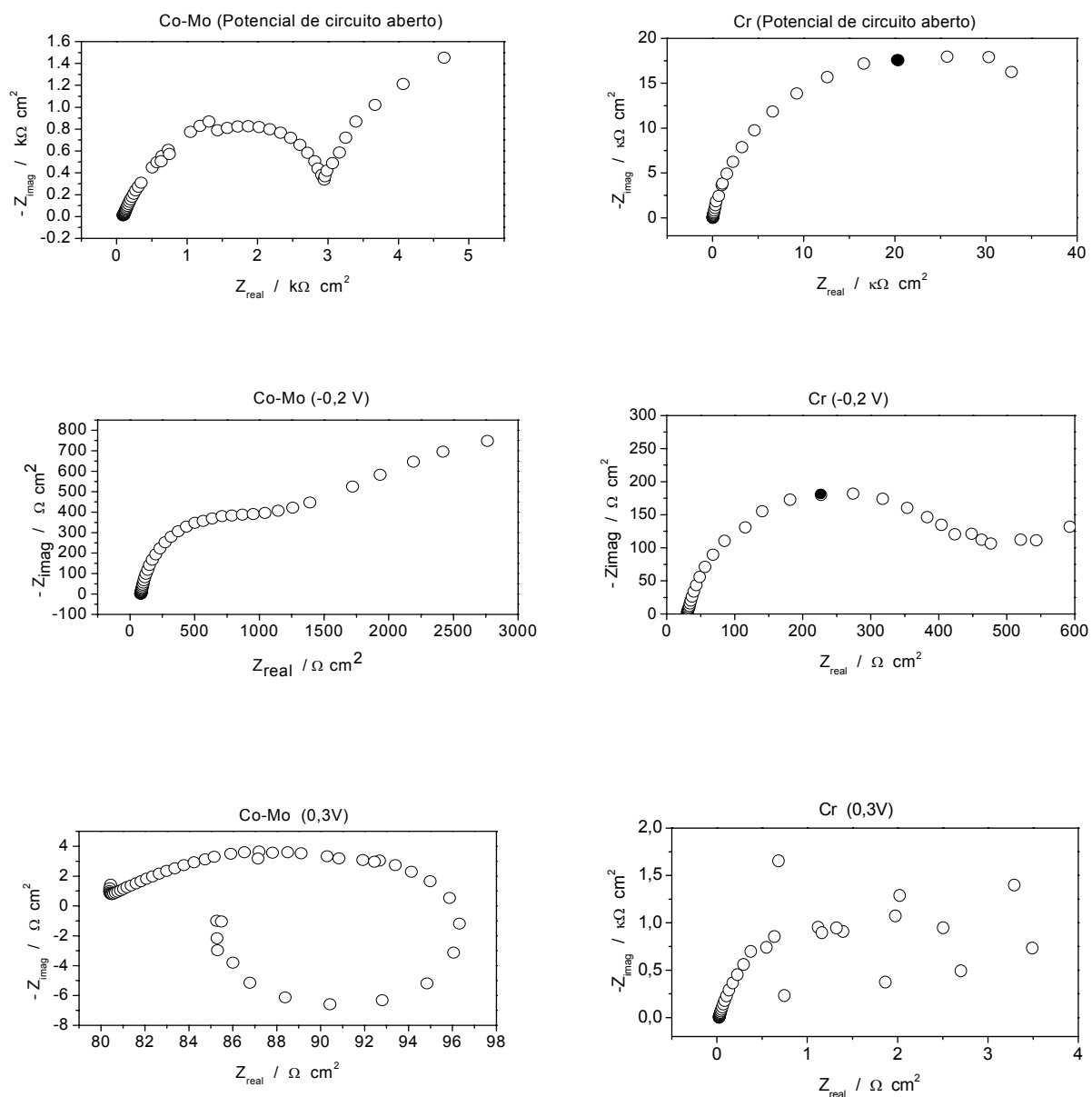


Figura 21 - Diagramas de impedância eletroquímica obtidos a partir da liga amorfa Co-Mo e do cromo, sob polarização em potencial de circuito aberto, -0,2 V e 0,3 V obtidas em meio de cloreto ($\text{NaCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$).

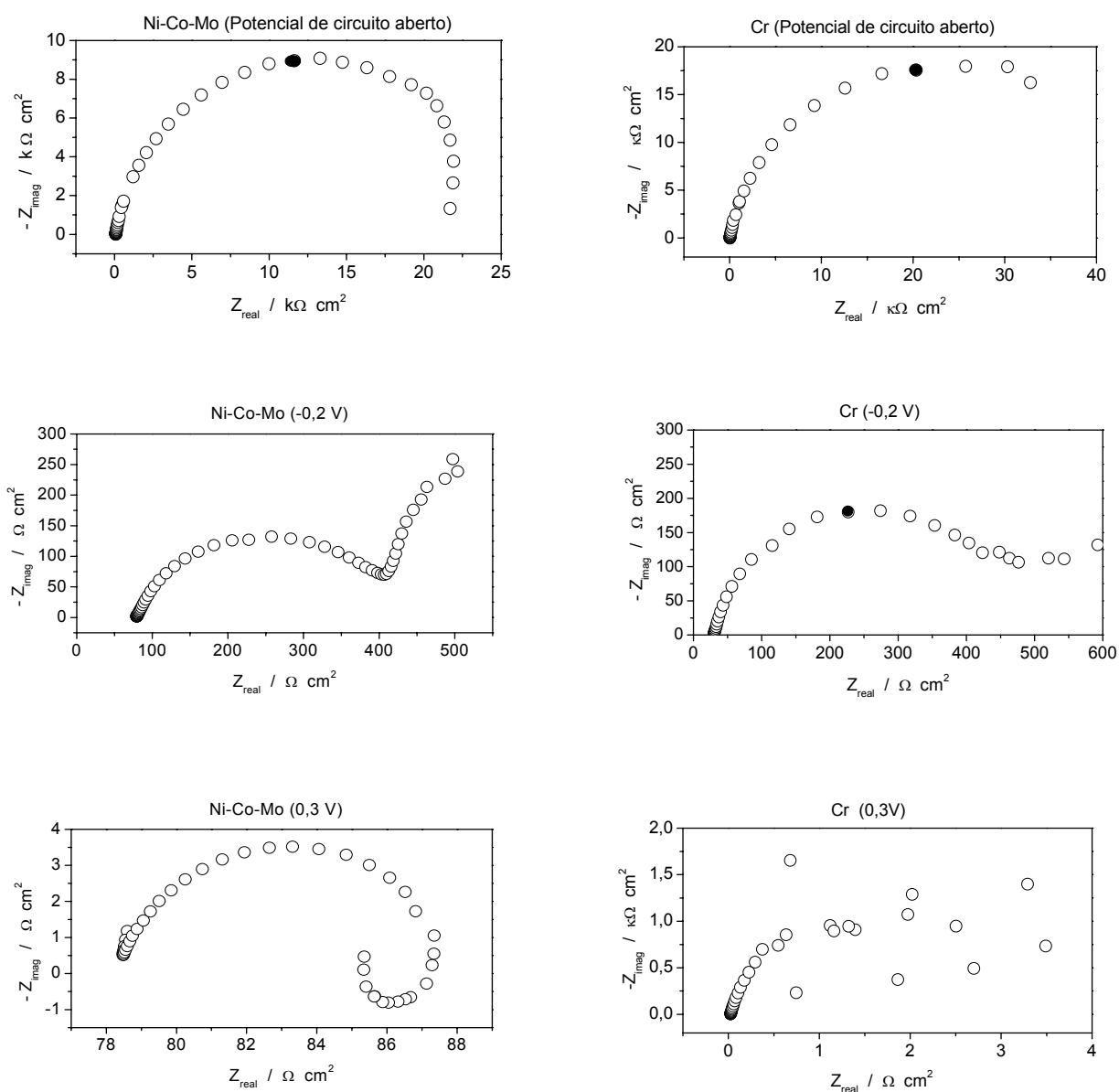


Figura 22 - Diagramas de impedância eletroquímica obtidos a partir da liga amorfa Ni-Co-Mo e do cromo, sob polarização em potencial de circuito aberto, -0,2 V e 0,3 V obtidas em meio de cloreto ($\text{NaCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$).

Capítulo 5

5 - Conclusões

Eletr deposição

Através do processo de eletr deposição obteve-se ligas de Co-Mo e Ni-Co-Mo de boa qualidade que apresentou boa aderência e brilho.

Otimização das condições de operação da liga Co-Mo

Os parâmetros de operação foram otimizados em função da eficiência de deposição e da resistência à corrosão. Para a liga de Co-Mo otimizada para eficiência de deposição foi observado que com as menores densidades de corrente e a maior agitação são obtidos os melhores valores de eficiência de deposição que foi de aproximadamente 49% (densidade de corrente de 10mA/cm² e agitação mecânica de 60 rpm). A análise estatística do processo mostrou que ambas as variáveis apresentaram influência estatística significativa no processo de eletr deposição.

Os valores ótimos encontrados para a resistência a corrosão para a liga de Co-Mo foi obtido com a diminuição da densidade de corrente e da agitação mecânica. Nestas condições foi alcançado os melhores valores de resistência a polarização que foi de R_p de 3580 Ohm, com um E_{Corr} de -0,576V e uma eficiência de deposição de aproximadamente 29%. A análise estatística do processo mostrou que a densidade de corrente foi a variável que apresentou maior influência estatística no processo de eletr deposição.

Todos os depósitos apresentaram características amorfas e a presença de micro rachaduras e nódulos na sua superfície.

Otimização das condições de operação da liga Ni-Co-Mo

Para a liga Ni-Co-Mo observou-se que com o aumento da densidade de corrente, do pH e com a diminuição da temperatura foram obtidas as melhores

condições de operação para eficiência de deposição do sistema. Estes depósitos forma obtidos com densidade de corrente 30 mA/cm^2 , temperatura do banho $30 \text{ }^\circ\text{C}$ e pH 8, com a seguinte composição média: 1wt% Co, 75 wt% Ni e 35 wt% Mo. Estes depósitos mostraram a presença de nódulos e microtrincas em sua superfície. A análise estatística mostrou que a densidade corrente foi a única variável que apresentou influência estatística no processo.

Os depósitos da liga Ni-Co-Mo otimizados em função da resistência de polarização obteve os seguintes valores ótimos de operação: densidade de corrente 60 mA/cm^2 , temperatura do banho $70 \text{ }^\circ\text{C}$ e pH 4, com a seguinte composição média: 18% wt% Co, 72 wt% Ni e 10 wt% Mo. Estes depósitos mostraram nódulos na sua superfície. A análise estatística mostrou que nenhuma das variáveis estudadas apresentou influência estatística.

O pH influenciou na composição química do depósito e na morfologia da liga. Estes depósitos apresentaram diminuição na concentração do metal cobalto na liga e um difratograma de raios-X nítido de uma liga amorfa.

Comparação da resistência à corrosão das ligas estudadas com o cromo duro

De acordo com os resultados obtidos pelas curvas de PPL e pelos diagramas de EIE a liga Ni-Co-Mo poderá ser uma boa alternativa para a substituição do cromo duro utilizado comercialmente. A liga de Co-Mo não possui boa resistência à corrosão quando comparado com o cromo e a liga ternária Ni-Co-Mo. Mostrando dessa forma que as ligas ternárias podem ser uma boa alternativa para revestimento contra corrosão.

Capítulo 6

6 - Perspectivas

Para a continuidade desta linha de pesquisa, pode-se apresentar as seguintes sugestões:

- Utilização dessas ligas em forma de eletrodos para serem utilizados como eletrocatalizador para a geração de hidrogênio e outras reações;
- A otimização e o controle de banhos eletrolíticos para a obtenção da liga de Ni-Co-Mo ou outras combinações;
- Realizar estudo semelhante sobre ligas com tungstênio.

Capítulo 7

7 – Referências Bibliográficas

ALTUBE, A.; TAKENOUTI, H.; BEAUNIER, L.; KEDDAM, M.; JOIRET, S.; BORENSZTAJN, S.; PILLIER, F.; PIERNA, A.R.. A microscopic and impedance spectroscopy study of Finemet–Co amorphous alloys. *Corrosion Science*, 2003, **45**, p. 685–692.

ARAVINDA, C.L.; MURALIDHARAN, V.S.; MAYANNA, S.M.. Electrodeposition and dissolution of Co-W alloy films. *Journal of Applied Electrochemistry.*, 2000, **30**, p. 601-606.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, J.S.; BRUNS, R.E.. Planejamento e otimização de experimentos. São Paulo: Editora Unicamp, 1995.

BELTOWSKA-LEHMAN, E.. Investigation of the electrodeposition conditions of Ni-Fe-Mo ternary alloys. *Surface and Coatings Technology*, 1996, **27**, p. 75-81.

BELTOWSKA-LEHMAN, E.. Electro-deposition of protective Ni-Cu-Mo coating from complex citrate solutions. *Surface and Coatings Technology*. 2002, **151-152**, p. 440-443.

BRENEER, A.; COUCH, D.E.; WILLIAMS, E.K.. Electrodeposition of alloy of phosphorus with nickel or cobalt. *J. Res. Natl. Bur. Standards*, 1950, **44**, p. 109-122.

BRENNER, A.. Electrodeposition of Alloys, *Academic Press, NY*, 1963, **2**, p. 417.

BRENNER, A.; BURKHEAD, P.S.; SEEGMILLA R.. Electrodeposition of tungsten alloys containing iron, nickel and cobalt. *J. Research Natl. Bur. Standards*. 1947, **39**, p. 351-383.

BRENNER, A.. Electrodeposition of Alloys. *Academic Press, New York*, 1963.

CALADO, V; MONTGOMERY, D.C.. Planejamento de experimentos usando o estatística. Rio de Janeiro: Editora e-papers, 2003.

CRNKOVIC, F.C.; MACHADO, S.A.S.; AVACA, L.A.. Electrochemical and morphological studies of electrodeposited Ni-Fe-Mo-Zn alloys tailored for water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2004, **29**, p. 249 – 254.

DAI, W.; QIAO, M.; DENG, J.. XPS studies on a novel amorphous Ni-Co-W-B alloy powder, *Applied Surface Science*, 1997, **120**, p. 119-124.

DELAHAY, P.. Double layer and electrode kinetics. New York, *Wiley Interscience*, 1965.

DELPHINE, S.M.; JAYACHANDRAN, M.; SANJEEVIRAJA, C.. Pulsed electrodeposition and characterisation of tungsten diselenide thin films. *Materials Chemistry and Physics*, 2003, **81**, p. 78–83.

DELPHINE, S.M.; JAYACHANDRAN, M.; SANJEEVIRAJA, C.. Pulsed electrodeposition and characterisation of molybdenum diselenide thin films. *Materials Research Bulletin*, 2005, **40**, p. 135-147.

DENARO, A R.. Fundamentos da eletroquímica. São Paulo, Edgard Blucher, 1974.

DOLATI, A.G.; GHORBANI M.; AFSHAR A.. The electrodeposition of quaternary Fe–Cr–Ni–Mo alloys from the chloride-complexing agents electrolyte. Part I. Processing. *Surface and Coatings Technology*, 2003, **166**, p. 105–110.

DONTEN, M.; CESIULIS, H.; STOJEK, Z.. Electrodeposition and e properties of Ni-W, Fe-W and Fe-Ni-W amorphous. A comparative study. *Electrochimica Acta*, 2000, **45**, p.3389-3396.

ES-SALAH, K.; KEDDAMB, M.; RAHMOUNIA, K.; SRHIRI, A.; TAKENOUTI, H. Aminotriazole as corrosion inhibitor of Cu–30Ni alloy in 3% NaCl in presence of ammoniac. *Electrochimica Acta*, 2004, **49**, p. 2771–2778.

FERNANDES, N.M.. Influência dos parâmetros de deposição nas propriedades do revestimento de liga zinco/cobalto. Dissertação. Departamento de engenharia de materiais, A Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Brasil, 2004.

FONTANA, M.G.. Corrosion engineering. 3rd ed. New York: McGraw-Hill, 1987, 445-556p.

GE, Y.; YING, G.; BANGWEI, Z.; LINGLING, W., YIFANG, O.; SHUZHI L.. Preparation and thermal properties of amorphous Fe–W–B alloy nano-powders. *Journal of Materials Processing Technology*, 1998, **74**, p. 10–13.

GENTIL, V.. Corrosão. Rio de Janeiro, LTC , 1996. p. 01-55.

GLASSTONE, S.; SPEAKMAN, J.C.. The electrodeposition of cobalt-nickel alloy.II. *Trans. Faraday Soc.* 1931, **27**, p.29-35.

GÓMEZ, E.; PELLICER, E.; VALLÉS. E.. Electrodeposited cobalt-molybdenum magnetic materials. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2001, **517**, p.109-116.

GÓMEZ, E.; PELLICER, E.; VALLÉS. E.. Influence of the bath composition and the pH on the induced cobalt-molybdenum electrodeposition. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2003, **556**, p. 137-145.

GÓMEZ, E.; PELLICER, E.; VALLÉS. E.. Electrodeposition of soft-magnetic cobalt–molybdenum coatings containing low molybdenum percentages. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2004, **568**, p. 29–36.

GÓMEZ, E.; PELLICER, E.; VALLÉS. E.. Structural, magnetic and corrosion properties of electrodeposited cobalt–nickel–molybdenum alloys. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2005, **7**, p. 275–281.

GONZALES-RODRIGUEZ, J.G.; ROSALES, I.; CASALES, M.; SERNA, S.; MARTINEZ, L.. Corrosion performance of molybdenum silicides in acid solutions. *Materials Science and Engineering A*, 2004, **371**, p. 217–221.

GRUM, J.; SLABE, J.M.. The use of factorial design and response surface methodology for fast determination of optimal heat treatment conditions of different Ni–Co–Mo surfaced layers. *Journal of Materials Processing Technology* , 2004, **155–156**, p. 2026–2032.

HAMID, Z.A.. Electrodeposition of cobalt–tungsten alloys from acidic bath containing cationic surfactants. *Materials Letters*, 2003, **57**, p.2558-2564.

HASHIMOTO, K.; SASAKI, T.; MEGURO, S.; ASAMIB, K.. Nanocrystalline electrodeposited Ni–Mo–C cathodes for hydrogen production. *Materials Science and Engineering A*, 2004, **375–377**, p. 942–945.

HU, Z.; CHEN, Y.; HSIA, Y.. Ultrafine amorphous Fe-Ni-B and Fe-P-B particles. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 1993, **B76**, p. 121-123.

HUI, W.; LIU, J.; CHAUG, Y. A.. Study of the corrosion resistance of brush-plated Ni-Fe-W-P films. *Surface and Coatings Technology*, 1994, **68-69**, p. 546-551.

KEDDAM, M., MATTOS, O.R. and TAKENOUTI, H.J., Mechanism of Anodic Dissolution of Iron-Chromium Alloys Investigated by Electrode Impedances. Experimental Results and Reaction Model. *Electrochimica Acta*, 1986, 31, p.1147-1158.

KONOSU, S.. Effect of heat history on initial toughness of carbon-0.5% Molybdenum Steel. *Engineering Failure Analysis*, 1995, **2**, p. 151-158.

LANDAU, U.. Plating – New prospects for an Old art, In: *Electrochemistry in Industry – New Directions*. U. Landau, E. Yeager and D.Kortan (eds.). Plenum Press. New York, 1980, p.215-245

LEE, C.R.; KANG, S.G.. Electrochemical stability of Co–Mo intermetallic compound electrodes for hydrogen oxidation reaction in hot KOH solution. *Journal of Power Sources*, 2000, **87**, p.64–68.

LI, H.; LI, H.; DENG, J.. The crystallization process of ultrafine Ni–B amorphous alloy. *Materials Letters*, 2001, **50**, p. 41–46.

LI, L.; ZHANG, Y.; DENG, S.; CHEN, Y.. Effect of ammonium on low-temperature electrodeposition of Ni–P alloys. *Materials Letters*, 2003, **57**, p. 3444-3448.

LIETZYKE, M.H.; HOLT, M.L.. Codeposition of tungsten and iron from an aqueous ammoniacal citrate bath. *Trans. Electrochemical Society*. 1948, **94**, p. 252-261.

LINGLING, W.; BANGWIE, Z.; GE, Y.; YIFANG, O.; WANGYU, H.. Structure and crystallization of amorphous Fe-Mo-B alloys obtained by electroless plating. *Journal of Alloys and Compounds*, 1997, **255**, p. 231-235.

LOWENHEIM, F.A.. Modern electroplating. 3rd ed. New York: JohnWiley, 1974 801p.

MARINHO, F.A.; SANTANA, F.S.M.; VASCONCELOS, A.L.S.; SANTANA, R.A.C.; PRASAD, S.. Optimization of operational parameters and bath control for electrodeposition of Ni-Mo-B amorphous alloys. *Journal Brazilian Chemical Society*, 2002, **13**, p.522-528.

MISHRA, N.; GHOSH, A.; MISHRA, R.K.; PATEL, K.S.. Extraction-Spectrophotometric determination of molybdenum, tungsten and rhenium with thiocyanate and thiocetanilide. *Journal Analytical. Science*, 1990, **6**, 407-410.

NEFEDOV, V.I.; POZDEEVESCA, P.P.. ESCA and X-RAY Spectroscopy study of Ni-Mo-B and Ni-Mo-P metallic glasses. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1986, **40**, p.11-25

OLIVEIRA, A.L.M.; MEDEIROS, E. A.; SANTANA, R.A.C.; PRASAD, S.. Estudo da influência dos parâmetros de operação na eficiência catódica da liga de Co-Mo. *In: I Jornada Regional e IV Semana Científico-Pedagógica e Tecnológica do CCT, Campina Grande. I JRCPT e IV SCPT*. 2006, **1**, p.1-4.

PRASAD, S.. Electrodeposition of Co-W-B Amorphous alloys and their corrosion resistance, 49^o Cong. *International Technologic. Metal. Mat.*, 1994, **11**, p.249-259.

PRASAD, S.. Electrodeposition of Tungsten Alloys with Cobalt, Nickel and Iron. *Proc. Interfinish. Latino-america., São Paulo*, 1997, p.107.

PRASAD, S.. Eletrodeposição de camadas de liga níquel-tungstênio e determinação de níquel por voltametria de onda quadrada. *Tratamento de Superfície*, 1993, **58** p.23-28.

PRASAD, S.. Otimização e controle de banhos para a eletrodeposição de ligas. Tese do concurso para professor titular. Departamento de engenharia química, A Universidade Federal de Campina Grande, Brasil, 1996.

PRASAD, S.; SANTANA F.S.M.; MARINHO F.A.. Control and optimization of baths for electrodeposition of Co-Mo-B amorphous alloys. *Brazilian Journal Chemical Engineering*, 2000, **17**, p. 423-432.

PRASAD, S.; GUIMARÃES, T.L.M.. Electrometric investigations on the system acid-molybdate and the formation of heavy metal molybdates. *Journal Brazilian Chemical Society*, 1998, **9(3)**, p. 253-259.

RAVIKUMAR, K.; KRISHNAN, S.; DEEBIKA, B.; BALU, K.. Decolourization of aqueous dye solutions by a novel adsorbent: Application of statistical designs and surface plots for the optimization and regression analysis. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, **122**, p. 75-83

RAVIKUMAR, K.; KRISHNAN, S.; RAMALINGAM, S.; BALU, K.. Optimization of process variables by the application of response surface methodology for dye removal using a novel adsorbent. *Dyes and Pigments*, 2007, **72**, p.66-74

RUDZKI, G.L.. Surface finishing technologies in the 90's - Challenges, role of management and strategies for success. **Interfinish'92. São Paulo**, 1992, 1339-1387.

SANCHES, L.S.; DOMINGUES, S.H.; CARUBELLI, A.; MASCARO L.H.. Electrodeposition of Ni-Mo and Fe-Mo alloys from sulfate-citrate acid solutions. *Journal Brazilian Chemical Society*, 2003, **14**, p. 556-563.

SANCHES, L.S.; DOMINGUES, S.H.; CARUBELLI, A.; MARINO C.E.B., MASCARO L.H.. Characterization of electrochemically deposited Ni–Mo alloy coatings. *Electrochemistry Communications*, 2004, **6**, p. 543–548.

SANTANA, R.A.C.; PRASAD, S.; SANTANA, F.S.M.. Revestimento eletrolítico com uma liga amorfa de Ni-W-B, resistente à corrosão e ao desgaste. *Eclética Química*, 2003, **28**, p.69-72.

SANTANA, R.A.C.; PRASAD, S.; CAMPOS, A.R.N.; ARAÚJO, F.O.; SILVA, G.P.; LIMA-NETO, P. Electrodeposition and corrosion behaviour of a Ni–W–B amorphous alloy. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2006, **36**, p.105-113.

SANTANA, R.A.C.. Desenvolvimento de ligas especiais resistentes à corrosão para o revestimento de dutos, reservatórios e equipamentos ligados ao petróleo e derivados. Dissertação. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, Brasil, 2003.

SILVA, G.P.. Estudos de Propriedades Físicas e Químicas de Eletrodepósitos Amorfos de Ni-Cr-P e Ni-W-P. Tese. Departamento de Química, Universidade Federal do Ceará, Brasil, 2006.

SIU, C.L.; MAN, H.C.; YEUNG, C.H.. Electrodeposition of Co–Mo–P barrier coatings for Cu/Au coated systems. *Surface & Coatings Technology* 2005, **200**, p.2223– 2227.

TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ E. R.. Eletroquímica.1 ed. São Paulo, 1998 p. 190-202.

VAALER, L.E.; HOLT, M.L.. Codeposition of tungsten and nickel from an aqueous ammoniacal citrate bath. *Trans. Electrochem. Soc.* 1946, **90**, p.43-53.

WATANABLE, T.. Amorphous plating: Preparation and physical proprieties of Fe-W and Co-W amorphous alloys by electroplating. *New Materials and New Processes*. 1985, **3**. p.307-312.

WEST, J. M.. Electrodeposition and corrosion processes. 2 ed. New York, 1970, p. 206.

WOLYNEC S.. Técnicas eletroquímicas em corrosão. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2003.

WOLYNEC, S.. Corrosão de metais: definição e principais tipos. Em: Simpósio de Materiais de Construção: durabilidade dos materiais e componentes de construção civil, 2., São Paulo, 1988. São Paulo: EP/USP. p. 15-31

WYPYCH, F.. Dissulfeto de molibdênio, um material multifuncional e surpreendente. *Química Nova*, 2002, **25**, p. 83-88.

YOUNES-METZLER, O.; ZHU, L.; GILEADI, E.. The anomalous codeposition of tungsten in the presence of nickel. *Electrochimica Acta*, 2003, **48**, p. 2551-2562.

YOUNG, C.B.F.; STRUYK, C.. Deposition of nickel-cobalt alloys from chloride solutions. *Trans. Electrochem. Soc.* 1946, **89**, p. 383-412.

ZENG, Y; LI, Z.; MA, M.; ZHOU, S.. In situ surface Raman study of the induced codeposition mechanism of Ni-Mo alloys. *Electroch. Commu.*, 2000, **2**, p. 36-38.

ZHOU, Z.R.; VINCENT, L.. Lubrification in fretting-a review. *Wear*, 1999, **225**, p. 962-967.