

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

BIANCA DE OLIVEIRA EVARISTO

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTOS METÁLICOS DE Zn-Ni-
P DEPOSITADOS SOBRE O AÇO API 5L X65**

CAMPINA GRANDE, PB

2019

BIANCA DE OLIVEIRA EVARISTO

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTOS METÁLICOS DE Zn-Ni-P DEPOSITADOS SOBRE O AÇO API 5L X65

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Campina Grande como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Análise e Projeto de Sistemas Termomecânicos.

Orientador: Prof. Renato A. C. de Santana.

Co-Orientador: Prof. Theophilo Moura Maciel

CAMPINA GRANDE, PB

MAIO DE 2019

C683c Evaristo, Bianca de Oliveira.
Obtenção e caracterização de revestimentos metálicos de Zn-Ni-P depositados sobre o aço API 5L X65 / Bianca de Oliveira Evaristo. – Campina Grande, 2019.
74 f.: il. color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2019.

"Orientação: Prof. Dr. Renato Alexandre Costa de Santana; Coorientação: Prof. Dr. Theophilo Moura Maciel".
Referências.

1. Corrosão. 2. Liga Zn-Ni-P. 3. Eletrodeposição. I. Santana, Renato Alexandre Costa de. II. Maciel, Theophilo Moura. III. Título.

CDU 620.19(043)

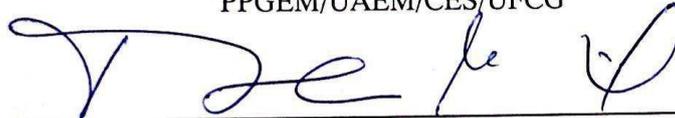
OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTOS METÁLICOS DE Zn-Ni-P
DEPOSITADOS SOBRE O AÇO API 51 X65

BIANCA DE OLIVEIRA EVARISTO

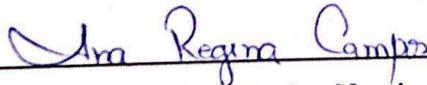
Dissertação Aprovada em 30/05/2019 pela Banca Examinadora constituída dos seguintes
membros:



Dr. Renato Alexandre Costa de Santana
Orientador
PPGEM/UAEM/CES/UFMG



Dr. Theophilo Moura Maciel
Coorientador
PPGEM/UAEM/CCT/UFMG



Dra. Ana Regina Nascimento Campos
Membro Externo – UAE/CES/UFMG



Dra. Rucilana Patrícia Bezerra Cabral
Membro Externo - UAEPetro/CCT/UFMG

Dedico este trabalho aos meus pais, que sempre batalharam por uma educação adequada, abdicando muitas vezes de suas vontades, pela realização dos meus sonhos. Obrigada por todo esforço, amo vocês!

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Humberto Evaristo de Oliveira Filho e Dagmar de Oliveira Evaristo, e minha irmã, Beatriz de Oliveira Evaristo, minha eterna gratidão por toda dedicação e comprometimento com meu crescimento pessoal e profissional. Vocês são o motivo disso tudo estar sendo possível. Amo vocês!

Ao meu noivo Ricardo Filho, por todo apoio, dedicação e paciência durante esse período. Fazendo das minhas lutas suas também, sempre disposto a estender a mão, os braços e os ouvidos nas horas de incertezas e inseguranças. Obrigada por sempre acreditar no meu potencial, até mesmo quando eu não acreditei. Te amo!

Aos meus amigos Isabella e Matheus, que mesmo distantes se fizeram presentes, com os melhores votos e intenções para o meu sucesso e que por tantas vezes trouxeram alegria aos meus dias mais difíceis com uma palavra amiga ou um ombro para compartilhar as incertezas do futuro. Amo vocês. Saudades!

Aos meus colegas do Laboratório de Corrosão Raíssa, Arthur, Josiane e Mikarla, que dividiram comigo os momentos de dúvida e questionamentos que a pesquisa proporciona. Agradeço pelo bom humor e leveza durante as manhãs e tardes de realização de experimentos, tornando o ambiente de trabalho agradável e motivador. Vocês têm participação fundamental na realização dessa pesquisa.

Ao meu Orientador, Renato Santana, pela disponibilidade e tempo dedicados a esse trabalho. Sempre disposto a contribuir positivamente e a enriquecer o conteúdo produzido durante a pesquisa.

À professora Rucilana, orientadora do Estágio docência que aceitou compartilhar seus conhecimentos, vivência e sala de aula durante todo o período, proporcionando uma experiência da vida docente, ainda que em menor escala, enriquecedora.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, pela oportunidade de engrandecimento profissional e experiências acadêmicas e pessoais que o Mestrado

proporcionou, e todos os Mestres do programa por todo conhecimento compartilhado e contribuições para a realização dessa pesquisa.

Ao Laboratório Multidisciplinar de Materiais e Estruturas Ativas (LaMMEA) da Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica, pela parceria desenvolvida contribuindo para a realização da pesquisa.

A Capes pela concessão da bolsa durante a realização do mestrado.

A Universidade Federal de Campina Grande, pela estrutura e oportunidade oferecidas.

A todos que contribuíram de alguma maneira para a conclusão desse ciclo.

“Todas as vitórias ocultam uma abdicação”

(Simone de Beauvoir)

EVARISTO, B. O.; Obtenção e caracterização de revestimentos metálicos de Zn-Ni-P depositados sobre o aço API 5L X65. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Campina Grande.

RESUMO

Neste trabalho apresenta-se um estudo de um revestimento metálico da liga Zn-Ni-P obtido sobre um substrato de aço API 5L X65 e suas principais caracterizações quanto a composição química, estrutura cristalina e de grãos e resistência a corrosão. Essa liga é uma proposta atual para comparação com as metodologias de proteção utilizadas atualmente nas indústrias do petróleo, aeronáutica e até automobilística que muitas vezes apresentam elementos químicos tóxicos em sua composição, como é o caso do Cádmio. O interesse na comparação surge do entendimento que as técnicas de proteção a corrosão estão em constante evolução e estudo para oferecer o menor risco possível na realização das tarefas, seja risco humano ou ambiental. Ligas de Zn-Ni são conhecidas por oferecer uma proteção do tipo catódica a substratos ferrosos, aumentando o interesse da avaliação do comportamento da resistência a corrosão do conjunto substrato + revestimento formulado em um ambiente que simule a ação corrosiva. Os revestimentos estudados foram obtidos a partir da técnica de eletrodeposição com variação da densidade de corrente e da temperatura, numa faixa de 34 a 76 mA/cm² e 38 a 64°C, respectivamente. Os revestimentos foram caracterizados quando a estrutura e morfologia do depósito na superfície do aço. A análise da estrutura mostrou uma estrutura cristalina uniforme, na maioria dos experimentos, e surgimento de óxidos. O estudo da morfologia revelou a presença de nódulos pequenos e compactados para o melhor resultado de resistência a corrosão. Quanto a avaliação da resistência a corrosão, os revestimentos foram submetidos a ação de um meio corrosivo, uma solução de NaCl (3,5%) simulando a água do mar. Para o melhor resultado obteve-se uma resistência a polarização de 6,1193 kΩ e corrente de corrosão de 27,281 μA.

Palavras-chave: Corrosão. Liga Zn-Ni-P. Eletrodeposição.

ABSTRACT

This work presents a study of a metallic coating of the Zn-Ni-P alloy obtained on an API 5L X65 steel substrate and its main characterizations regarding chemical composition, crystalline and grain structure and resistance to corrosion. Zn-Ni-P alloy is a current proposal for comparison with the protection methodologies currently used in the petroleum, aeronautics and even automotive industries that often present toxic chemical elements in their composition, such as Cadmium. The interest in the comparison arises from the understanding that corrosion protection techniques are in constant evolution and study to offer the lowest possible risk in the accomplishment of the tasks, be it human or environmental risk. Zn-Ni alloys are known to provide a cathodic type protection to ferrous substrates, increasing the interest of evaluating the behavior of the corrosion resistance of the substrate + coating set in an environment that simulates the corrosive action. The coatings studied were obtained from the electrodeposition technique with variation of current density and temperature, in a range of 34 to 76 mA / cm² and 38 to 64°C, respectively. The coatings were characterized regarding the structure and morphology of the deposit on the steel surface. Analysis of the structure showed a uniform crystalline structure, in most of the experiments, and the appearance of oxides. The study of the morphology revealed the presence of small and compacted nodules for the best result of resistance to corrosion. As for the evaluation of the corrosion resistance, the coatings were submitted to a corrosive medium, a solution of NaCl (3.5%) simulating the sea water. For the best result a resistance of 6,1193 kΩ and corrosion current of 27,281 μA was obtained.

Key Words: Corrosion. Zn-Ni-P alloy. Electroplating.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Curva de polarização esquemática mostrando a extrapolação de Tafel.	27
Figura 2- Diagrama de Nyquist, com o seu circuito equivalente.	28
Figura 3 - Substrato de aço embutido em resina acrílica.	33
Figura 4 - Sistema completo de eletrodeposição montado com célula, banho maria, fonte e multímetro.	36
Figura 5- EDX – 720 SHIMADZU.	38
Figura 6 - Esquema de montagem da célula de corrosão.	39
Figura 7- Potenciostato/Galvanostato PG STAT 302N.	40
Figura 9 - Superfícies de resposta e de contorno para concentração de Zn no depósito.	41
Figura 10 - Gráfico de Pareto para os efeitos das variáveis e suas interações	45
Figura 11 - Superfícies de resposta e contorno para a concentração de níquel no depósito. ...	46
Figura 12 - Gráfico de Pareto para os efeitos das variáveis e suas interações na concentração de níquel	48
Figura 13 - Superfícies de resposta e contorno para a concentração de fósforo no depósito. ...	49
Figura 14 - Gráfico de Pareto para os efeitos das variáveis e suas interações na concentração de fósforo do depósito.	51
Figura 15 - Superfícies de resposta e contorno para a Eficiência.	52
Figura 16 - Análise de DRX do revestimento obtido no Experimento 7	54
Figura 17- Análise de DRX do revestimento obtido no Experimento 08	55
Figura 18 - Micrografia do experimento 7 ampliada em 500x.	56
Figura 19 - Micrografia do experimento 08 ampliada em 500x.	57
Figura 20 - Superfícies de resposta e contorno para a corrente de corrosão.	60
Figura 21 - Superfícies de resposta e contorno para a resistência à polarização.	61
Figura 22 - Superfícies de resposta e contorno para o potencial de corrosão.	62
Figura 23 - Curvas de Polarização Potenciodinâmica Linear.	63
Figura 24 - Diagramas de Nyquist.	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Dimensões das amostras de aço API 5L X65 utilizadas, sem embutimento.....	33
Tabela 2 – Composição do banho eletrolítico da liga Zn-Ni-P.	34
Tabela 3 - Níveis de investigação das variáveis estudadas no planejamento experimental 2 ² com duas extrapolações.	36
Tabela 4 - Parâmetros utilizados no processo de eletrodeposição.....	37
Tabela 5 - Resultados de composição química da liga Zn-Ni-P e os resultados de eficiência catódica.....	41
Tabela 6 - Resultados da ANOVA para concentração de zinco na superfície do depósito.....	44
Tabela 7- Resultados da ANOVA para concentração de níquel na superfície do depósito.	47
Tabela 8 - Resultados da ANOVA para concentração de fósforo na superfície do depósito...50	
Tabela 9 - Dados obtidos a partir da polarização potenciodinâmica linear.....	58

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA – Análise de variância
API – American Petroleum Institute
ARBL – Alta resistência e baixa liga
ASTM – American Society for Testing and Materials
CCT – Centro de Ciências e Tecnologia
CE – Contra-eletrodo
CES – Centro de Educação e Saúde
DRX – Difração de raios-x
ECC – Eficiência de corrente catódica
ECS – Eletrodo de calomelano saturado
EDX - Energia dispersiva de raios-x
EIE – Espectroscopia de impedância eletroquímica
ER – Eletrodo de referência
ET – Eletrodo de trabalho
LaMMEA – Laboratório Multidisciplinar de Materiais e Estruturas Ativas
LC – Laboratório de Corrosão
MSR – Metodologia de superfície de resposta
OCP – Potencial de circuito aberto
pH – Potencial hidrogeniônico
PPGEM – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica
PPL – Polarização potenciodinâmica linear
SEM - Scanning Electron Microscopy (Microscopia Eletrônica de Varredura)
UABQ – Unidade Acadêmica de Biologia e Química
UAEM – Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica
UAEPetro – Unidade Acadêmica de Engenharia de Petróleo
UAEQ – Unidade Acadêmica de Engenharia Química
UFMG - Universidade Federal de Campina Grande

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
1.1 Objetivos	18
2. REVISÃO DA LITERATURA	19
2.1 Eletrodeposição	19
2.2 Tipos de codeposição	20
2.2.1 CODEPOSIÇÃO REGULAR	20
2.2.2 CODEPOSIÇÃO IRREGULAR	21
2.2.3 CODEPOSIÇÃO EQUILIBRADA	21
2.2.4 CODEPOSIÇÃO ANÔMALA	21
2.2.5 CODEPOSIÇÃO INDUZIDA	21
2.3 Parâmetros do sistema	22
2.4 Efeito da densidade de corrente	22
2.5 Efeito da temperatura	23
2.6 Corrosão	24
2.7 Técnicas eletroquímicas para o estudo do processo corrosivo	25
2.7.1 CURVAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA LINEAR	25
2.7.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA	27
2.8 Ligas de Zn-Ni	28
2.9 Aço API 5L X65	29
2.10 Planejamento fatorial	30
3 METODOLOGIA	33
3.1 Preparação do substrato	33
3.2 Preparação do banho eletrolítico	34
3.3 Planejamento experimental	35
3.4 Eletrodeposição	36
3.5 Eficiência catódica	37
3.6 Composição química	38
3.7 Difração de raios-x	38
3.8 Microscopia ótica	39
3.9 Ensaios de corrosão	39
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1 Composição Química	41
4.1.1 TEOR DE ZINCO	41
4.1.2 TEOR DE NÍQUEL	45

4.1.3	TEOR DE FOSFORO	48
4.2	Eficiência de corrente catódica	51
4.2	Difração de raios-x.....	53
4.3	Microscopia eletrônica de varredura.....	55
4.4	Resistência a corrosão	57
5	CONCLUSÕES	66
	REFERÊNCIAS	67

1. INTRODUÇÃO

A corrosão é um processo químico ou eletroquímico de degradação de materiais que causa grandes perdas nos setores industriais (GENTIL, 2007), estima-se que anualmente há uma perda bilionária por causa dos efeitos da corrosão em metais utilizados no nosso dia (KOCH, 2017). Esse processo de degradação é irreversível, mas pode ser amenizado.

Submeter o material metálico a uma atividade em ambiente de condições severas de operação pode agilizar a ação da corrosão, comprometendo a estrutura e o desempenho adequado naquela atividade. É dessa maneira que o problema da corrosão pode atuar como causa de acidentes com perdas humanas, danos ambientais e estruturais. Assim, o controle da corrosão é uma das preocupações crescentes no setor industrial. Encontrar maneiras de amenizar os seus efeitos e diminuir a sua ação têm sido foco de pesquisas em diversos segmentos, uma vez que tubulações, maquinários e estruturas metálicas são utilizados largamente nesse meio, comumente sujeitos às mais adversas condições de operação como altas temperaturas, meio ácido, abrasivo e reativo (SILVA, 2017).

Desenvolver tecnologias que possam se adequar as mais específicas necessidades se tornou uma preocupação e desafio constante. Atualmente, existem várias formas de retardar a ação da corrosão como inibidores, tintas, proteção catódica e revestimentos protetores. Os revestimentos protetores, além de constituírem uma importante forma de prevenção à corrosão metálica, podem melhorar consideravelmente as propriedades físicas, químicas e mecânicas do substrato (GENTIL, 2007; SPERB, 2011). Essa é uma maneira de retardar a ação do meio corrosivo, uma vez que o contato com o substrato é diminuído pelo revestimento posicionado entre substrato/meio corrosivo.

Uma das maneiras de se obter os revestimentos metálicos é a partir da técnica de eletrodeposição, que tem ganhado destaque no cenário atual pela sua capacidade de formar depósitos com elevado teor de pureza, com as mais diferentes composições e espessuras, permitindo também revestir diferentes tipos de substratos e com variadas formas geométricas (GRAEF et al., 1996; WU et al., 2003). Como vantagem, a camada obtida apresenta bom desempenho à exposição atmosférica, o que confere proteção galvânica ao substrato de aço nas regiões de descontinuidades da mesma (TOWSEND, 1991). Além disso, o processo de obtenção apresenta comparativamente baixo custo (TOMACHUK; COSTA, 2015).

Os depósitos de zinco e de suas ligas atuam como uma barreira de proteção contra a corrosão e como anodo de sacrifício do substrato de aço, permitindo a sua proteção catódica. Isso ocorre, pois, o depósito causa a redução do substrato e a sua proteção contra a corrosão

(PEDROZA, 2013). Considerada como a mais bem sucedida das ligas de zinco, liga de Zn-Ni tem apresentado um aumento considerável no seu uso nas últimas décadas (FEI et al., 2006; FRATESI; ROVENTI, 1992).

A adição do fósforo em ligas de zinco pode melhorar as propriedades anticorrosivas efetivamente. Esse fenômeno parece estar além da característica amorfa do depósito. De acordo com Ordine (2004), ligas Zn-Ni-P apresentam um desempenho notável, devido a mudanças de morfologia na liga como resultado dos efeitos de combinações de P no eletrólito. (PEDROZA, 2013).

A aplicação de revestimentos de zinco e ligas de zinco em aço carbono é uma das técnicas de proteção mais usadas comercialmente para proteção contra a corrosão atmosférica (LLEWELLY, 1998), atualmente essa liga é utilizada como revestimento de peças nos setores de automobilismo, eletrônicos, aviação, parafusos etc, e é vista como candidata a substituição de ligas tóxicas de cádmio (ALFANTAZI; BREHAUT; ERB, 1997; CONDE; ARENAS; DE DAMBORENEA, 2011; SILVA, 2017). Aços API 5L são do tipo ARBL (Alta Resistência e Baixa Liga) são comumente utilizados em gasodutos e oleodutos, pelas suas características e propriedades, onde são expostos a meios favoráveis ao desgaste por corrosão (água do mar, solo, petróleo cru) necessitando de uma proteção para amenizar essa degradação, evitando acidentes e gastos com troca de linhas e/ou manutenção (GUIMARÃES, 1997).

Esse trabalho se justifica por diversos aspectos, mas destacar-se-á os seguintes: existem poucos relatos na literatura do uso de revestimentos de Zn-Ni-P aplicados na proteção de substrato de aço. Por isso, é interessante obter e caracterizar essa liga, bem como observar o comportamento no meio marítimo (ação corrosiva da água do mar) e se também é possível a aplicação para essa finalidade.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

Obtenção de um revestimento de Zn-Ni-P, eletrodepositado sobre o aço API 5L X65, avaliação da composição química e da resistência à corrosão desses revestimentos.

1.1.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos desse trabalho são complementares ao objetivo geral, necessitando de seu cumprimento para que o resultado desejado seja alcançado. São eles:

- eletrodepositar ligas de Zn-Ni-P;
- estudar a variação da densidade de corrente e da temperatura na obtenção da liga Zn-Ni-P;
- avaliar a morfologia, composição química e resistência a corrosão dos revestimentos obtidos.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Eletrodeposição

Dentre os vários processos de formação de filmes protetores, a eletrodeposição apresenta diversas vantagens por oferecer um controle da nucleação e crescimento cristalino, espessura, condições de operação principalmente em temperatura ambiente ($\sim 30^{\circ}\text{C}$), bem como em temperaturas elevadas e também pelo baixo custo de operação e manutenção (SILVA, 2006).

O processo de eletrodeposição de ligas metálicas tem fundamentação teórica na lei de Ohm e nas leis de Faraday e se trata da redução de um dos componentes do eletrólito, a partir da passagem corrente elétrica pelo meio eletrolítico (DELAHAY, 1965). As propriedades dessas ligas eletrodepositadas são interessantes, pois a maior parte das ligas possui propriedades características mais interessantes para dadas aplicações do que os eletrodepósitos de seus constituintes (SANTANA; PRASAD; SANTANA, 2003).

A eletrodeposição é o método mais importante para a produção comercial de películas protetoras. É um processo comumente utilizado, pois se consegue revestimento muito fino e relativamente livre de poros, evitando-se excesso do metal eletrodepositado (SOUSA, 2015). Essas características, somadas ao custo relativamente baixo e um modelo de fácil reprodutibilidade, além sua eficiência em proteção dos filmes obtidos, permitem que esse processo seja bastante utilizado em diversas áreas, desde pequenas peças para uso na biomedicina até a proteção de grandes dutos de transporte de matéria. Para tanto, durante a realização do processo de eletrodeposição é necessário que aconteça um controle rigoroso dos parâmetros envolvidos para garantir a confiabilidade do resultado

Esse resultado poderá ser ainda mais satisfatório se realizado em uma superfície adequada, submetida a um tratamento prévio (PANOSSIAN, 1996). Os processos de eletrodeposição, são compostos de pré-tratamento e tratamento. O pré-tratamento consiste na preparação da superfície a ser tratada, por meio mecânico e/ou químico/eletrolítico, para que o revestimento tenha uma boa aderência, uniformidade e aparência.

Na eletrodeposição acontece uma reação eletroquímica na área catódica da célula eletroquímica para então produzir os depósitos na superfície de um determinado substrato (TOMACHUK, 1998). Essa técnica é empregada para definir a redução eletrolítica de um dado elemento, inicialmente na forma iônica, na superfície de um substrato metálico ou de natureza condutora, como resultado da migração de íons do metal de interesse em solução aquosa, sob a

ação de uma corrente elétrica. Neste processo, utiliza-se uma célula eletrolítica contendo um eletrólito, constituído de sais iônicos do metal a ser depositado, também conhecido como banho. Os banhos mais utilizados em eletrodeposição são os inorgânicos, como os de cobre, cromo, estanho, níquel, zinco, bem como os de metais nobres (ouro, prata, ródio, platina, etc.) e ligas metálicas (SILVA; AFONSO; SOBRAL, 2008).

As 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).

A obtenção de ligas metálicas por eletrodeposição se dá a partir de banhos contendo apenas sais metálicos e a diferença de potenciais estáticos de redução dos íons deve ser a menor possível. Quando a formação da liga não ocorre, recorre-se à adição de agentes complexantes ao banho (OLIVEIRA; CARLOS, 2008). Esse banho preparado exclusivamente para a eletrodeposição é onde o substrato será mergulhado e depois conectado a uma fonte de corrente, para que aconteçam as reações de troca e o depósito possa se formar na superfície do material à ser revestido. Na obtenção de ligas, ainda, podem ser observados processos de codeposição de metais, que seria quando em uma determinada densidade de corrente, os potenciais de redução de dois metais se igualam (SOUSA, 2015).

2.2 Tipos de codeposição

É possível classificar os processos de deposição de ligas metálicas em cinco tipos distintos: codeposição regular, codeposição irregular, codeposição equilibrada, codeposição anômala e codeposição induzida. Essa classificação se dá a partir da composição do depósito (BRENNER, 1963) e são definidas da seguinte maneira:

2.2.1 CODEPOSIÇÃO REGULAR

Na codeposição regular o processo é controlado por difusão. É a partir da teoria de difusão que se prevê os efeitos das variáveis de deposição sobre a composição. Diz-se, ainda, que a quantidade de metal mais nobre no depósito aumenta diretamente função do aumento da temperatura, queda na densidade de corrente e com o aumento da agitação mecânica do sistema. A codeposição regular acontece naqueles banhos que possuem 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 é controlada, majoritariamente, pelos potenciais dos metais do que pelos fenômenos da difusão. Nesse tipo de codeposição as variáveis operacionais apresentam um efeito muito menor sobre o processo, quando comparado com a deposição regular. É mais comum em soluções de íons complexos e é possível que aconteça 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

Para essa classe de codeposição é necessário que a solução esteja em equilíbrio químico com os metais que se deseja depositar. 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

Na codeposição anômala o metal menos nobre deposita-se preferencialmente. A deposição de zinco-níquel é um processo de codeposição anômala (OHTSUKA; KOMORI, 1998). Segundo este processo, uma camada de zinco é inicialmente adsorvida no substrato, e esta inibe a nucleação e o crescimento de núcleos de níquel (TOMACHUK, n.d.). Mas para tanto é preciso certas condições de concentração e variáveis operacionais.

2.2.5 CODEPOSIÇÃO INDUZIDA

A principal propriedade da codeposição induzida é a deposição de ligas contendo metais que não são depositados isoladamente, como molibdênio, germânio e tungstênio (BELTOWSKA-LEHMAN, 2002; DONTEN.; CESIULIS; STOJEK, 2006). Porém, há uma facilidade para a deposição desses elementos com os metais do grupo do ferro (DOLATI; GHORBANI; AFSHAR, 2003).

2.3 Parâmetros do sistema

A obtenção de ligas metálicas a partir do processo de eletrodeposição se baseia em técnicas e teorias empíricas, gerando dificuldade na obtenção de resultados significativos. Na eletrodeposição, a manipulação de parâmetros como agitação mecânica, densidade de corrente elétrica, temperatura do banho, concentração dos reagentes, pH e presença de outros metais de transição, podem modificar e otimizar as características da camada eletrodepositada, produzindo ligas mais adequadas para diferentes tipos de aplicação, o que é de suma importância para aplicações industriais (SILVA, 2017). Neste método de obtenção de revestimentos, um parâmetro que deve ser aperfeiçoado é a eficiência de deposição. Inicialmente, por uma questão econômica, uma vez que ela mede a efetividade da corrente elétrica aplicada ao processo. Como também é um fator na determinação do tempo requerido para o depósito atingir determinada espessura, e assim, definir o escoamento da produção de uma instalação (BRENNER, 1963).

2.4 Efeito da densidade de corrente

Define-se densidade de corrente ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) como a razão entre a corrente elétrica (A) que é alimentada ao sistema e a área do eletrodo avaliado (cm^2).

A densidade de corrente elétrica pode ser vista como um parâmetro cinético importante, ela exerce forte influência em diversos fatores na eletrodeposição. Na atuação de baixas densidades de corrente, os íons se depositam mais lentamente no cátodo e a taxa de crescimento dos cristais é maior que a taxa de formação dos núcleos (SILVA, 2017). Para uma corrente muito alta, a taxa de deposição pode exceder a taxa de difusão dos íons no banho e os íons percorrem o menor caminho entre o depósito em formação e o meio da solução, formando estruturas semelhantes a pinheiros, denominada de formação dendrídica (CALLISTER; RETHWISCH, 2012).

Essa variável está ligada a taxa de deposição do metal durante o tempo de banho. A uma determinada densidade de corrente, a taxa de deposição do metal mais nobre de uma solução, está relativamente muito mais próxima do seu valor limite de deposição do que aquela 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). A intensidade da reação depende tanto da diferença de potencial $E_H - E_{\text{metal}}$ como da densidade de corrente de troca do hidrogênio sobre o metal considerado (SILVA; SATHLER; PAES, 2002).

O tempo de imersão da peça irá refletir fica imersa na solução reflete na qualidade do revestimento, podendo deixar a película menos uniforme e não aderente de forma adequada. Porém, para formatos mais complexos de peças reais, um tempo de imersão muito curto pode não ser suficiente para que haja a cobertura total da superfície do metal, como a corrente não é distribuída uniformemente em toda área, a consequência é uma densidade de corrente variando na superfície do metal à ser revestido. 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).

Um valor de corrente baixa pode ser a causa de depósitos ásperos e opacos, camadas manchadas ou opacas, por exemplo. Já para um aumento da densidade de corrente, a redução de hidrogênio pode ser favorecida. A quantidade de hidrogênio reduzido é função da eficiência de corrente catódica ou de deposição, sendo tanto maior quanto menor for esta eficiência (SANTANA, 2007). Assim, por isso a densidade de corrente, como as outras variáveis do processo de eletrodeposição, tem influência direta na qualidade e forma que a película de revestimento assume ao final do processo.

2.5 Efeito da temperatura

A temperatura de deposição é um dos fatores mais importantes na eletrodeposição de ligas pois é diretamente relacionado com a composição, estrutura e propriedades das ligas (LEE; KIM, 2000). Variando-se a temperatura de deposição sob condições galvanostáticas, ambos os tipos de deposição da liga zinco e níquel, normal e anômala, podem ocorrer (QIAO et al., 2013).

O efeito da temperatura sobre a composição da liga codepositada é determinado pelos fenômenos de polarização e difusão que acontecem durante a eletrodeposição. Com o aumento da temperatura, a partir da polarização, há uma tendência de elevar a quantidade do metal mais nobre no depósito, já a difusão favorece a deposição do metal menos nobre (OLIVEIRA, 2008).

Essa influência da temperatura, a partir da 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.

A elevação da temperatura favorece o aumento da concentração do metal mais nobre na liga depositada nos sistemas de codeposição regular. De todos os tipos de codeposição, a regular é a que mostra uma maior variação na composição da liga com a temperatura do banho de deposição (GLASSTONE; SPEAKMAN, 1931)

Em codeposições anômalas e irregulares o efeito da temperatura observado não é consistente. Em alguns momentos foram observadas tendências indeterminadas de composição de ligas com a temperatura (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. Uma elevação da temperatura do banho habitualmente provoca um pequeno aumento no conteúdo do metal relutante no depósito (BRENNER, 1947; LIETZKE; HOLT, 1946)

2.6 Corrosão

Segundo Gentil (2007), corrosão pode ser a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos. Essa degradação gradativa pode levar a falhas e/ou rupturas em estruturas, causando acidentes, por isso é necessário o controle e monitoramento de materiais sujeitos à condições que favorecem a propagação de corrosão.

A corrosão eletroquímica é mais frequente na natureza, por se caracterizar pela ocorrência necessariamente na presença de água líquida, em temperaturas abaixo do ponto de orvalho, sendo a grande maioria na temperatura ambiente e acontecem devido à formação de pilhas. Os produtos de reação desses processos resultam da formação de compostos insolúveis entre o íon do metal e o íon hidroxila. As reações acontecem na área anódica (anodo da pilha

de corrosão) e área catódica (catodo da pilha de corrosão), sendo reações de oxidação e de redução, respectivamente. Na área anódica, mais importante e responsável pelo desgaste do material, acontece a passagem do metal da forma reduzida para a iônica (combinada). Já na área catódica, as reações envolvem espécies do meio corrosivo, então essas reações vão depender da presença e da concentração de determinadas espécies no eletrólito (DUTRA, 2010; JESUS, 2015).

Como a corrosão se manifesta e seus mecanismos são bem 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; LIU; CHAUG, 1994).

O ensaio de corrosão é uma maneira de prever um comportamento aproximado de determinado material sujeito à esforços e condições específicas, os quais aquele material encontrará na sua real aplicação.

2.7 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, 2002).

2.7.1 CURVAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA LINEAR

A partir do momento que um metal é colocado em contato com um meio corrosivo, é estabelecida uma diferença de potencial entre eles. Caso uma corrente circule por esse eletrodo, o potencial variará e a magnitude do novo valor de potencial E' será função da corrente aplicada (GENTIL, 2007). Denomina-se polarização essa interdependência de potencial e corrente. A diferença entre os dois potenciais é chamada de sobretensão ou sobrepotencial (η). Desta forma, se o potencial resultante da polarização for E , então η pode ser calculado de acordo com a Equação (1) (WOLYNEC, 2003).

$$\eta = E' - E \quad (1)$$

A polarização influencia diretamente a velocidade de corrosão de um material em um dado meio. Ela depende da natureza do metal, eletrólito, da área do eletrodo exposta a ação do meio corrosivo. Esse fenômeno promove a aproximação dos potenciais das áreas anódicas e catódicas e produz um aumento na resistência ôhmica do circuito, limitando a velocidade do processo corrosivo. É um método fundamental no estudo da corrosão.

A técnica experimental é realizada a partir de uma eletrólise. Nesse processo o eletrodo é o metal avaliado e o eletrólito seria o meio simulado das condições de uso desse metal. O ensaio pode ser conduzido a potenciais de eletrodo controlados (medindo-se os valores de corrente em função do potencial aplicado), ou então à corrente de eletrólise controlada (anotando-se os valores de potencial em função da corrente).

Segundo Wolyneec (2003), entende-se como eletrodo uma interação eletroquímica entre um metal e a solução aquosa em que ele se encontra. Nessa situação, quando acontece o contato entre metal e um eletrólito, uma reação é desencadeada e íons começam a ser liberados na solução. Os elétrons resultantes da reação permanecem retidos no metal, deixando-o carregado negativamente. Como consequência acontece a formação de campo elétrico na solução, que atrai íons ou dipolos. Dado um curto período de tempo, o sistema entra em equilíbrio que, por sua vez, é caracterizado pela formação da dupla camada elétrica (WOLYNEC, 2003). Através dessa dupla camada elétrica, nas condições de equilíbrio de um eletrodo se estabelece um potencial de equilíbrio que caracteriza a reação que ocorre na interface eletrodo/eletrólito.

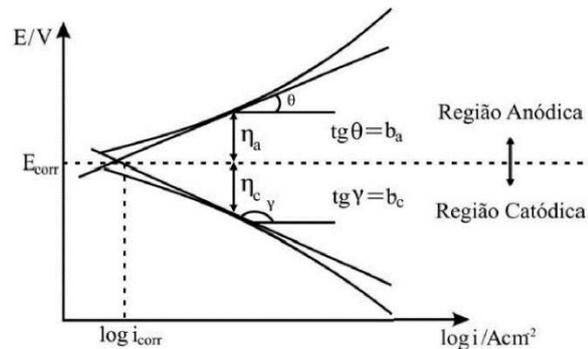
O eletrodo sofre polarização quando a diferença de potencial através da dupla camada for alterada e esse potencial é medido em relação ao potencial de equilíbrio. A medida que o potencial se desloca do potencial de equilíbrio chama-se de sobrepotencial e é normalmente designada por η .

Butler-Volmer deduziu uma equação, também conhecida como equação geral da cinética do eletrodo, que relaciona a densidade de corrente resultante i (i_a ou i_c) com a sobretensão aplicada (WOLYNEC, 2003). Ainda que esta seja uma equação complexa, que não permite que a sobretensão seja explicitada em função da densidade de corrente, ela pode ser simplificada para valores de sobretensão superiores a 0,03 V, quando um dos termos da equação se torna desprezível com relação ao outro. Desta forma pode-se chegar à equação de Tafel (GENTIL, 2007; WOLYNEC, 2003), representada pela Eq. (2).

$$\eta = a + b \log i \text{ (lei de Tafel)} \quad (2)$$

A Figura 1 é mostra esquematicamente a lei de Tafel a partir de um processo hipotético. A intercepção das curvas anódica e catódica se da no potencial de corrosão (E_{Corr}), é nesse potencial que as velocidades das reações anódicas e catódicas se igualam e a corrente total do sistema é igual a 0.

Figura 1- Curva de polarização esquemática mostrando a extrapolação de Tafel.



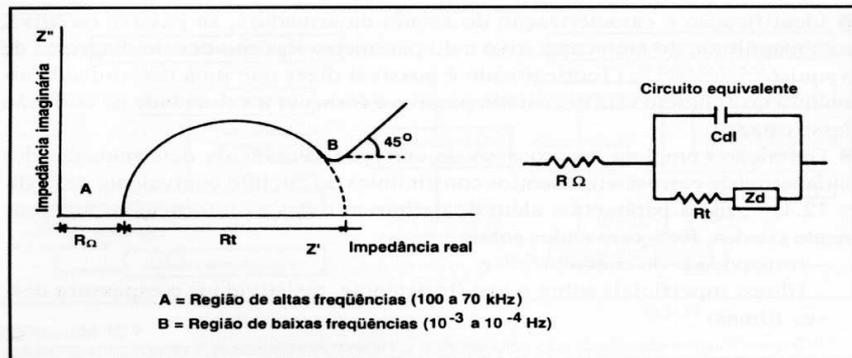
Fonte: WOLYNEC, 2003.

2.7.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

A impedância (Z) é a medida física referente à facilidade de se passar corrente por um sistema e a técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) é aquela que trata da análise da resposta física de um sistema eletroquímico em estado de equilíbrio, quando estiver sendo submetido a uma pequena perturbação de corrente ou de potencial (ESTEVEZ, 2009). Essa técnica vai fornecer informações detalhadas das características elétricas da interface eletrodo-solução podendo ser utilizada para complementar as informações obtidas nos testes de polarização e uma das suas vantagens é que ela não é destrutiva. Com essa técnica pode-se obter o valor da resistência à polarização (R_p) (GENTIL, 2007). Aqui a dupla camada funcionará como um capacitor, já que ela age na distribuição de cargas no espaço, separadas por um dielétrico. De um lado tem-se as cargas de metal e, de outro, as cargas elétricas dos íons na camada difusa. Assim, forma-se o dielétrico, através dos ligantes dos íons (moléculas polares da água).

A maneira mais comum utilizada para a representação dos resultados obtidos na realização dessa técnica são os diagramas de Nyquist. Este diagrama é um plano complexo (real-imaginário) de coordenadas cartesianas, que tem nas abscissas a parte real (termos resistivos) e nas ordenadas a parte imaginária (termos capacitivos ou indutivos) (WOLYNEC, 2003). Uma representação do diagrama pode ser observada na Figura 2.

Figura 2- Diagrama de Nyquist, com o seu circuito equivalente.



Fonte: ALTUBE et al. (2003).

O valor da impedância está relacionado com a passividade do sistema, quanto maior for a impedância, mais passivo será o sistema, ou seja, maior será a restrição do referido sistema à condução de corrente, resultando em uma taxa de corrosão ou densidade de corrente de corrosão ao longo do sistema de análise, mais baixa possível (ES-SALAH et al., 2004).

2.8 Ligas de Zn-Ni

O zinco é muito utilizado como revestimento anticorrosivo, pois além do baixo custo, tem um bom desempenho na maioria das condições atmosféricas, oferecendo uma boa proteção ao metal base (TOWSEND, 1991). Ele atua como um anodo de sacrifício, pois possui um baixo potencial padrão de redução ($E^{\circ} = -0,76$ V vs eletrodo padrão de hidrogênio), permitindo que seja consumido preferencialmente em relação ao metal base, levando a precipitação de hidróxidos e óxidos de zinco, o que forma uma barreira com boa resistência à corrosão (KIM et al., 2003; LUMPP, 2005). Devido a essas características e sua habilidade de formar um filme de proteção denso e aderente, diminuindo o efeito da corrosão nas estruturas cobertas, o zinco é um dos metais mais utilizados comercialmente para cobrimentos galvânicos (YEOMANS, 2004).

Outros elementos, como Cobalto (Co), Ferro (Fe) e Níquel (Ni), podem ser combinados com o zinco, formando ligas Zn-Co, Zn-Fe e Zn-Ni, para conferir uma melhora nas propriedades em comparação com revestimentos de zinco puro (CEDRIM et al., 2016). Os compostos com base em Zn-Ni estão atraindo um maior interesse na área de proteção contra a

corrosão, uma vez que possuem melhores propriedades químicas e mecânicas (BROOMFIELD, 2004).

As ligas de Zn-Ni podem ser até seis vezes mais resistentes à corrosão, se comparadas com revestimentos de zinco puro (BROOKS; ERB, 2001; CROTTY, 1996). A sua resistência à corrosão está ligada principalmente à quantidade de níquel na liga, morfologia da superfície, fases formadas e parâmetros estruturais, como adesão, textura e imperfeições da estrutura cristalina (BELTOWSKA-LEHMAN, 2002). Essas propriedades permitem a utilização destas ligas em várias aplicações como o revestimento de aço.

Estas ligas são no revestimento das peças, tais como painéis de carroçaria de automóveis, da pinça do travão, tubos de fornecimento de fluido, da cremalheira e do tambor. Nas indústrias de petróleo e gás são utilizados como revestimento de válvulas "*lift*" e nas indústrias aeronáuticas são utilizados como revestimento do trem de pouso de aeronaves e se apresentam ainda como uma alternativa aos revestimentos de Cádmio, que tem uma elevada toxicidade (PEDROZA, 2013; VEERARAGHAVAN et al., 2003).

A eletrodeposição de ligas de zinco com Ni provoca o fenômeno de codeposição anômalo, através do qual o zinco - o metal menos nobre - é depositado preferencialmente (BRENNER, 1963). O processo de deposição dessa liga é bastante complexo e muitos estudos foram realizados na intenção de explicá-lo, a maioria considera que deve-se à maior densidade de corrente de troca do Zn em relação ao Ni, daí sua maior velocidade de deposição e consequentemente, maiores concentrações nos depósitos (FRATESI; ROVENTI, 1992). Na deposição da liga Zn-Ni, a deposição de Ni é fortemente inibida pela presença de Zn^{2+} , enquanto que a deposição de Zn é induzida pela presença de Ni^{2+} (ABOU-KRISHA, 2011).

Para melhorar as propriedades da liga pode incluir um metaloide na liga Zn-Ni. O fósforo é uma opção de metaloide que pode melhorar a resistência a corrosão e aumentar a dureza da liga Zn-Ni-P. Outro ponto importante que o fósforo pode modificar a rede cristalina e deixar os revestimentos amorfos.

2.9 Aço API 5L X65

Aços de Alta Resistência e Baixa Liga (ARBL) são muito utilizados nos sistemas de transporte de gás natural e petróleo, pois possuem resistência e boa tenacidade a baixas temperaturas (SOARES, 2011). Estes materiais são aços microligados que apresentam (em sua forma original mais simples) microestrutura típica de ferrita-perlita. Suas excelentes propriedades mecânicas são características que se devem, principalmente, ao refino de grão,

que é possível através do processamento termomecânico, ao endurecimento adicional devido à precipitação e também ao endurecimento por discordâncias (PINTO, 2011) Sua composição química é similar à de um aço baixo carbono, mas com microadições de elementos de liga de nióbio, titânio ou vanádio, para conferir boa tenacidade à fratura, alta resistência à tração e resistência à fragilização por presença de hidrogênio (CHEN et al., 1984) (AKSELSEN, 1990; SILVA et al., 2008). Segundo o *American Petroleum Institute* (API), os aços ARBL utilizados na fabricação de tubos para linhas de transmissão seguem a classificação API 5L *Specification for Line Pipe* (API 5L, 2000), que abrange tubos para a indústria do petróleo e do gás natural. Para a classe API 5L, os graus de composição química e resistência mecânica variam desde o API 5L A25 até o API 5L X80 (AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE, 2000).

Os aços API 5L X65 são produzidos por laminação controlada que consiste na laminação do aço a quente, com passes controlados seguido de resfriamento ao ar ou acelerado. Como resultado, obtém-se uma microestrutura do tipo ferrítico-perlítica, ou mais precisamente grãos de ferrita alternados entre bandas perlíticas, com as duas fases alongadas no sentido da laminação, a microestrutura final depende da forma como o processo foi conduzido. (MONTE, 2013; SILVA et al., 2008); PINTO, 2011).

Esse tipo de aço apresenta um valor mínimo de tensão limite de escoamento igual a 65 ksi (~ 448 MPa) e apesar dos valores de alta resistência e propriedades mecânicas melhoradas, os dutos ainda precisam passar por técnicas de proteção e revestimento que possam proporcionar uma vida útil mais longa e com uma segurança de operação considerável, uma vez que um acidente com essas linhas de transporte pode atingir proporções desastrosas em pouco tempo. Medidas de proteção contra corrosão são uma das maneiras de aprimorar essas estruturas, as indústrias reconhecem a vulnerabilidade de estruturas metálicas e a necessidade de medidas protetivas diante das condições severas de trabalho. Estudos recentes estimam que o custo da corrosão, no mundo, gire em torno US\$2.5 trilhões. (KOSH, 2017)

2.10 Planejamento fatorial

Existem várias maneiras de usar o planejamento experimental, mas o planejamento fatorial se destaca entre elas por permitir avaliar simultaneamente o efeito de um grande número de variáveis, com um número reduzido de ensaios experimentais (PERALTA-ZAMORA; MORAIS; NAGATA, 2005). O planejamento fatorial é uma ferramenta estatística importante e simples, que possibilita a avaliação dos efeitos das variáveis envolvidas no processo e interações entre elas (BOX, 1978; BARROS NETO, 1996, BENZO et al., 1996) bem como

quais desses fatores têm efeitos relevantes na resposta e como o efeito de um fator varia com os níveis dos outros fatores. Além disso, permite estabelecer e quantificar as correlações entre os diferentes fatores (CUNICO et al., 2008).

Para um bom planejamento, é necessário estar bem definido o que se deseja encontrar e também os parâmetros estudados para obter a resposta esperada. Para tanto, existem várias técnicas disponíveis para otimização e melhoramento de sistemas, processos e/ou produtos. Essas técnicas são ferramentas, com as quais vários objetivos específicos podem ser alcançados (BOX et al., 1978).

Planejar experimentos é definir uma sequência de coletas de dados experimentais para atingir certos objetivos. Dentre os métodos de planejamento experimental disponíveis na literatura, o planejamento fatorial é o mais indicado quando se deseja estudar os efeitos de duas ou mais variáveis de influência, sendo que em cada tentativa ou réplica, todas as combinações possíveis dos níveis de cada variável são investigadas (BARROS NETO et al., 1996).

A aplicação da metodologia de planejamento fatorial na atividade de experimentação permite a redução da variação do processo e melhor concordância entre os valores das variáveis e as respostas obtidas, uma redução no tempo de realização dos experimentos e conseqüentemente uma diminuição dos custos operacionais, tudo isso trabalhando para oferecer uma melhoria no rendimento do processo. Possibilita, ainda, uma eficiência e economia no processo experimental a partir do 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).

Segundo Neves et al. (2002), o tipo de planejamento, geralmente, é representado por b^k , em que k representa o número de fatores e “ b ” o número de níveis escolhidos (NEVES; SCHVARTZMAN, 2002). Assim, o caso mais simples de planejamento fatorial é quando cada fator k está variando em 2 níveis (experimento fatorial 2^k), ou seja, um experimento com k variáveis e dois níveis, são realizadas $2 \times 2 \times \dots \times 2$ (k vezes) = 2^k observações da variável resposta. Então, para um planejamento em que foram escolhidos 2 níveis para 2 variáveis (2^2), serão realizados 4 experimentos diferentes. OS níveis são chamados de alto e baixo, representando-os por (-) 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.

A Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) é uma coleção de técnicas matemáticas e estatísticas usada no 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; SLABE, 2004).

O planejamento experimental e metodologia de superfície de resposta (MSR) são ferramentas importantes para determinar as condições ótimas de um processo, pois permite a obtenção de um modelo matemático adequado, com a realização mínima de experimentos (OLIVEIRA et al., 2015).

3 METODOLOGIA

3.1 Preparação do substrato

Como substrato foi utilizado um eletrodo de trabalho de aço API 5L X65, cortado em forma de quadrado. A Tabela 1 a seguir mostra as dimensões de cada uma das amostras.

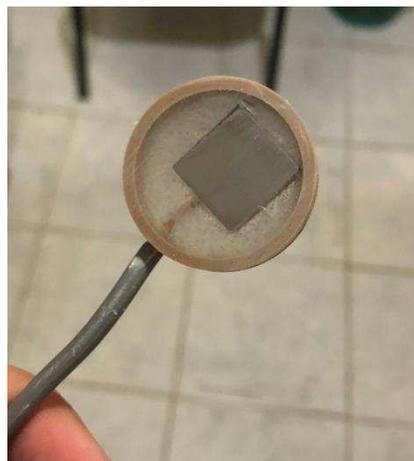
Tabela 1 - Dimensões das amostras de aço API 5L X65 utilizadas, sem embutimento.

Experimento	Dimensões (cm)	Área (cm²)
Branco	1,50 x 1,50	2,25
1	1,49 x 1,50	2,23
2	1,50 x 1,49	2,24
3	1,70 x 1,60	2,72
4	1,50 x 1,49	2,24
5	1,49 x 1,49	2,22
6	1,50 x 1,49	2,23
7	1,50 x 1,49	2,24
8	1,50 x 1,50	2,25
9	1,40 x 1,70	2,38
10	1,40 x 1,40	1,96

Fonte: Autoria própria (2018).

A finalização da elaboração do eletrodo de trabalho foi feita embutindo a amostra de aço na resina acrílica líquida. O eletrodo finalizado é mostrado na Figura 3 a seguir.

Figura 3 - Substrato de aço embutido em resina acrílica.



Fonte: Autoria própria (2018)

Após finalizado a etapa de embutimento as amostras passaram por um tratamento mecânico e um tratamento químico. O tratamento mecânico da superfície foi feito por meio de polimento em uma Politriz e polimento manual. Essa parte da preparação garantiu a remoção de impurezas e óxidos formados na superfície da amostra, bem como sua homogeneização. Já o tratamento químico foi feito imergindo as amostras em soluções de hidróxido de sódio (NaOH) e de ácido sulfúrico (H₂SO₄), respectivamente, lavando bem com água destilada em cada retirada. A solução de NaOH tem a função de remover graxas e superfícies orgânicas solúveis e o H₂SO₄ foi usado para ativar a superfície do eletrodo para o processo de eletrodeposição.

Depois dos tratamentos mecânico e químico, as amostras foram lavadas novamente com água destilada, secadas na estufa e dessecador.

3.2 Preparação do banho eletrolítico

A obtenção da liga Zn-Ni-P foi possível a partir do banho eletrolítico preparado no Laboratório de Corrosão (LC) da Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica (UAEM) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), elaborado exclusivamente para esse trabalho.

Foram utilizados reagentes com alto grau de pureza, as concentrações, massa e marca de cada reagente utilizado são mostrados na Tabela 2 a seguir. As concentrações foram encontradas com base na revisão da literatura e nas condições possíveis para deposição dessa liga.

Após encontrados esses valores de concentração foi possível calcular a massa de cada reagente que seria utilizado. As massas são referentes a preparação de um banho de 100 ml.

Tabela 2 – Composição do banho eletrolítico da liga Zn-Ni-P.

Reagente	Concentração (M)	Marca
Citrato de sódio - HOC(COONa) (CH₂COONa)₂2H₂O	0,40	Neon
Sulfato de Zinco - ZnSO₄.7H₂O	0,20	Neon
Sulfato de Níquel – NiSO₄.6H₂O	0,20	Neon

Hipofósfito de Sódio – NaPH₂O₂.H₂O	0,10	Vetec
--	------	-------

Fonte: Autorial própria (2018).

Para a preparação do banho os reagentes foram pesados em vidro de relógio em uma balança analítica e em seguidas adicionado à água destilada. O citrato de sódio foi usado como complexante, com a função de garantir a estabilidade do banho. O sulfato de zinco foi usado como fonte de zinco. O sulfato de níquel foi usado como fonte níquel no banho. O hipofosfito de sódio foi usado com fonte de fósforo para o banho.

Em seguida, depois de aferida a quantidade de solução preparada, em 100 ml, o pH foi medido e ajustado para 7,0, para o ajuste foi usada uma solução de NaOH que deixou o pH mais básico. Foi usado um pHmetro de bancada da marca Quimis nas medidas de pH. Esse processo foi realizado para cada uma das deposições.

3.3 Planejamento experimental

O planejamento fatorial utilizado foi o composto central rotacional, que é constituído de uma parte referente ao planejamento fatorial com 2^K ensaios fatoriais + 2^K ensaios em pontos axiais ou estrelas + um número arbitrário de repetições no ponto central. Como foram escolhidas duas variáveis, tem-se 2^2 ensaios fatoriais + 2^2 ensaios em pontos axiais + 2 pontos centrais, totalizando 10 experimentos. Os revestimentos obtidos foram avaliados quantitativamente quanto à influência das variáveis estudadas, densidade de corrente e temperatura, no potencial de corrosão (E_{corr}), resistência à polarização (R_p), corrente de corrosão (I_{corr}) e composição química dos revestimentos obtidos. Os 10 experimentos foram feitos sem seguir uma ordem específica, de maneira aleatória e variando simultaneamente a densidade de corrente e a temperatura.

Na Tabela 3 estão disponíveis as variáveis de interesse do planejamento experimental. As variáveis independentes foram investigadas para um nível mais alto (+1), um mais baixo (-1), o experimento do ponto central (0), o nível mais alto da extrapolação (+1,414) e o nível mais baixo da extrapolação (-1,414)

Tabela 3 - Níveis de investigação das variáveis estudadas no planejamento experimental 2^2 com duas extrapolações.

Variáveis	Níveis	-1,4	-1	0	1	1,4
Densidade de corrente (mA/cm ²)		34	40	55	70	76
Temperatura (°C)		36	40	50	60	64

Fonte: Autoria própria (2018)

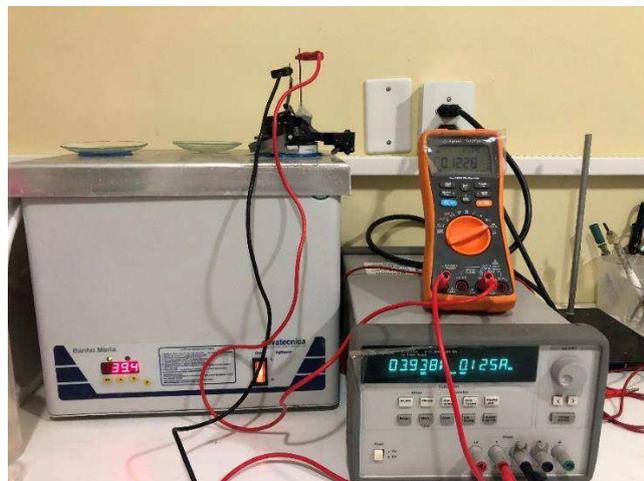
3.4 Eletrodeposição

A eletrodeposição foi feita na superfície do aço API 5L X65. Para a realização do processo foi montada uma célula com um o substrato como cátodo e um eletrodo de folha de platina como ânodo, de maneira que não houvesse o contato entre eles. Em seguida, a célula montada foi mergulhada no banho eletrolítico, já preparado anteriormente.

O conjunto foi conectado a uma fonte de corrente contínua da marca Agilent modelo E3633A para o ajuste da densidade de corrente determinada para cada experimento.

Os depósitos foram realizados com temperatura controlada e mantido através de um banho maria da novatécnica. O sistema completo utilizado para realização dos depósitos pode ser observado na Figura 4 a seguir.

Figura 4 - Sistema completo de eletrodeposição montado com célula, banho maria, fonte e multímetro.



Fonte: Autoria própria (2018).

Usou-se uma carga fixa de 300 C para a realização dos depósitos, variando a densidade de corrente e temperatura do processo, de acordo com o planejamento feito. Para a estimação do tempo de permanência de cada amostra foi usada a lei de Faraday:

$$Q = it \quad (3)$$

Onde Q é a carga utilizada, em Coulomb (C), i é a corrente, em Ampère (A) e t é o tempo de realização do depósito, em segundos (s).

Na Tabela 4 é possível observar os valores dos parâmetros adotados para cada experimento.

Tabela 4 - Parâmetros utilizados no processo de eletrodeposição.

Experimento	Temperatura (°C)	Densidade de corrente (mA/cm²)
1	40	40
2	60	40
3	40	70
4	60	70
5	50	34
6	50	76
7	36	55
8	64	55
9	50	55
10	50	55

Fonte: Autoria própria (2018).

Depois de concluído o tempo de deposição, as amostras foram retiradas da célula e lavadas com água destilada, colocadas em estufa para secagem e depois em um dessecador para resfriarem. Nesse momento também foi feita uma avaliação visual para observação da aparência, brilho e aderência do revestimento obtido.

3.5 Eficiência catódica

A determinação da eficiência de corrente catódica (ECC) foi determinada pela massa dos revestimentos obtida como resultado da diferença da massa antes e depois da deposição que foram medidas em uma balança analítica com precisão de 0,0001 mg, pela carga aplicada e composição química dos depósitos que foi determinada pela análise de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX). A eficiência de corrente catódica foi calculada pela seguinte equação, de acordo com a lei de Faraday (OLIVEIRA et al., 2015).

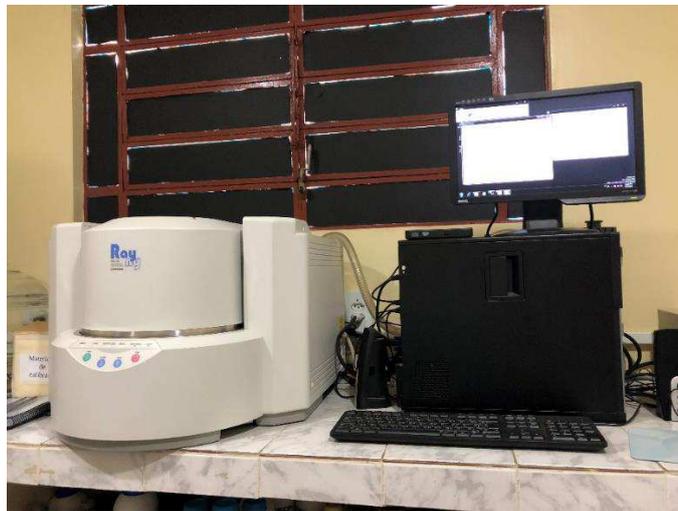
$$ECC = \frac{w}{EW.I.\frac{t}{F}} = \frac{w.F}{I.t} \sum \frac{c_i n_i}{M_i} \times 100 \quad (4)$$

Onde W é a massa medida do depósito (g), t é o tempo de deposição (min), I é a corrente total aplicada (A), c_i é fração peso do elemento na liga depositada, n_i é o número de elétrons transferidos na redução de 1 mol de átomos dos elementos, M_i é a massa atômica dos elementos (g mol^{-1}) e F é a constante de Faraday ($96,485 \text{ C mol}^{-1}$).

3.6 Composição química

A composição química do revestimento foi feita utilizando a energia dispersiva de raios-X equipamento produzido pela empresa Shimadzu modelo EDX-720. Na Figura 5 a seguir é possível observar o equipamento para a realização do ensaio.

Figura 5- EDX – 720 SHIMADZU.



Fonte: Autoria própria (2018).

3.7 Difração de raios-x

Foram feitos ensaios de difração de raios-x (DRX) com o objetivo de avaliar a cristalinidade da liga. Os ensaios foram realizados em um difratômetro de raios-x XRD-6100 da Shimadzu. A partir dessa técnica é possível fazer a identificação e quantificação (caso exista) das fases cristalinas formadas no material.

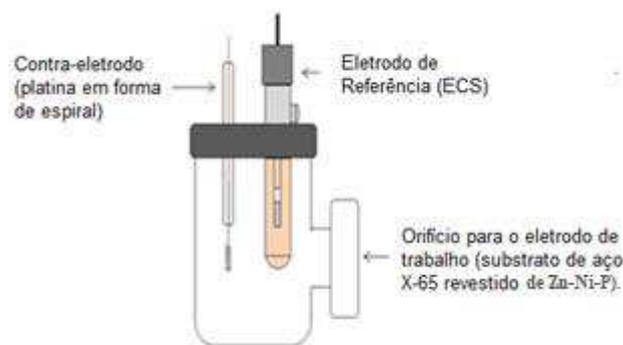
3.8 Microscopia Eletrônica de Varredura

Quanto à morfologia de superfície das amostras eletrodeposidas foram submetidas à Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) utilizando um microscópio eletrônico da Tescan Oxford.

3.9 Ensaio de corrosão

Os ensaios de corrosão foram realizados após a caracterização da composição química dos revestimentos. Esses ensaios foram feitos para caracterizar os revestimentos obtidos quanto à sua resistência à corrosão. O material foi analisado inicialmente observando-se a qualidade do depósito. Na realização dos ensaios de corrosão foi utilizada uma célula eletroquímica com três eletrodos, como a mostrada na Figura 6.

Figura 6 - Esquema de montagem da célula de corrosão.

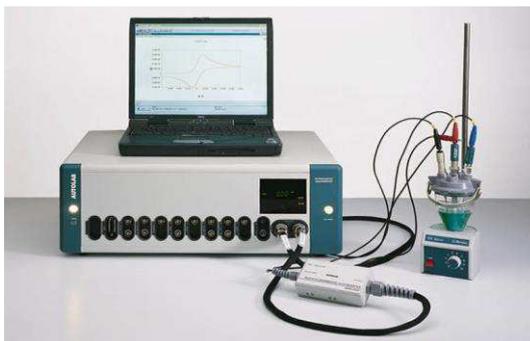


Fonte: SANTOS (2014, adaptado).

Para os ensaios foi usado como eletrodo de referência um eletrodo de calomelano saturado (ECS), um eletrodo de espiral de platina como contra elétródo e um eletrodo de aço API 5L X-65 revestido com a liga Zn-Ni-P como eletrodo de trabalho, com uma área exposta de 0,1256 cm². A distância entre os eletrodos permaneceu fixa em todos os experimentos. Todos os potenciais são referidos ao eletrodo de calomelano saturado.

O equipamento usado para realização dos ensaios de corrosão foi um potenciostato/galvanostato da marca Autolab e modelo PG STAT 302N, que é mostrado na Figura 7, conectado a um computador pelo *software* Nova 1.11. Os testes foram feitos em um meio corrosivo de NaCl (cloreto de sódio) 3,5 % em solução, simulando a água do mar.

Figura 7- Potenciostato/Galvanostato PG STAT 302N.



Fonte: Metrohm Autolab, 2016.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Composição Química

Na Tabela 5 encontram-se os resultados obtidos como resposta na realização da espectroscopia de energia dispersiva de raios-x para as concentrações de cada elemento na superfície do revestimento eletrodepositado sobre o aço, bem como as variáveis de entrada para realização de cada um dos experimentos de acordo com o planejamento escolhido.

Tabela 5 - Resultados de composição química da liga Zn-Ni-P e os resultados de eficiência catódica.

Exp.	Densidade de corrente (mA/cm²)	Temperatura (°C)	Zn %	Ni %	P %	ECC %
1	40	40	76,76	22,85	0,39	20,44
2	40	60	75,34	24,37	0,29	33,84
3	70	40	77,01	22,69	0,30	23,29
4	70	60	74,81	24,14	1,05	53,75
5	34	50	78,26	21,24	0,50	37,72
6	76	50	76,62	23,00	0,28	33,58
7	55	36	76,82	22,77	0,41	19,83
8	55	64	69,18	30,27	0,55	41,48
9	55	50	78,88	20,62	0,50	32,28
10	55	50	78,99	20,65	0,36	32,77

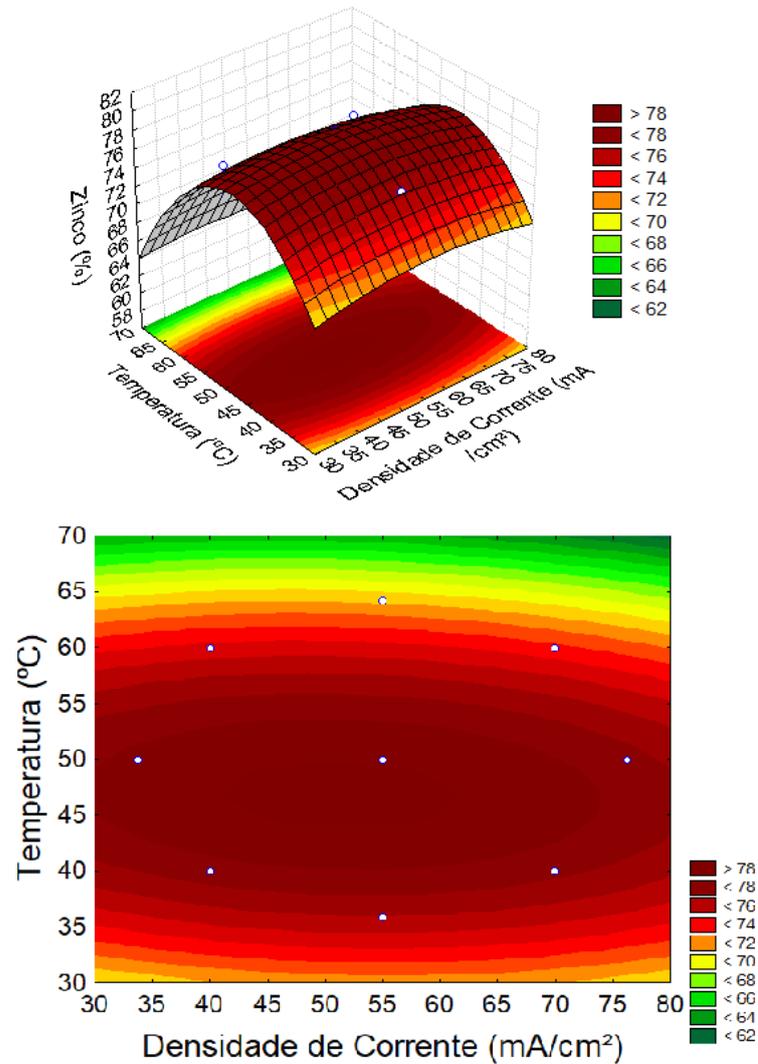
Fonte: Elaboração própria (2018).

4.1.1 TEOR DE ZINCO

A variável de resposta concentração de zinco na superfície do depósito foi estudada com relação a temperatura do banho e a densidade de corrente utilizada para eletrodeposição. A temperatura foi avaliada numa faixa de 36 a 64°C e a densidade de corrente foi estudada numa faixa de 34 a 76 mA/cm².

A partir do tratamento estatístico realizado, foram geradas superfícies de resposta e de contorno, mostrados na Figura 9 a seguir para uma melhor visualização das respostas.

Figura 8 - Superfícies de resposta e de contorno para concentração de Zn no depósito.



Fonte: Autoria própria (2019).

De acordo com a Figura 9, as maiores concentrações de zinco no revestimento foram favorecidas por temperaturas médias. O aumento de temperatura também implicará em uma diminuição na concentração de zinco. Aumentando-se a temperatura, pela predominância do fenômeno da polarização sobre a difusão durante a eletrodeposição, há uma tendência a diminuição da quantidade do metal menos nobre no depósito (OLIVEIRA, 2008).

A densidade de corrente é vista como a variável mais importante no processo de eletrodeposição, pois ela controla composição química, microestrutura, taxa de eletrodeposição e eficiência de corrente (SANTANA et al., 2003; BELTOWSKA-LEHMAN, 2002). Segundo Tsybulskaya et al., (2008) os íons de zinco e de níquel são descarregados de eletrólitos ácidos ou neutros sob condições onde a corrente limite para os íons do metal mais nobre (Ni) é atingida. A deposição de zinco ocorre preferencialmente em valores centrais de densidade de corrente e

os teores de zinco diminuem com a diminuição dos valores de densidade de corrente. Isso acontece porque em densidades de correntes mais elevadas, a altas sobretensões, favorece a formação de fases ricas em zinco favorecendo assim, deposição do zinco, resultados semelhantes foram encontrados por Tsybulskaya et al. (2008).

Em revestimentos de Zn-Ni, o metal menos nobre tem a sua deposição favorecida, fenômeno explicado pelo tipo de deposição anômala, que é a mais comum para essa liga. O efeito das variáveis envolvidas no processo é muito complexo e nem sempre existe uma relação coerente com a composição química do depósito (LEE, 2010).

De acordo com Chouchane (2010), Eliaz (2010) e Neacsu (2013), a eletrodeposição de níquel deveria preceder a do zinco na codeposição da liga Zn-Ni, já que o níquel tem um potencial mais positivo que o zinco. Entretanto, tem-se o observado na maioria dos casos que o zinco deposita preferencialmente e uma das justificativas desse comportamento é o mecanismo de supressão pelo hidróxido, segundo o qual a deposição preferencial de zinco é atribuída à reação de evolução de hidrogênio durante a deposição da liga Zn-Ni. Ainda, essa evolução de hidrogênio causará um aumento de pH na região catódica e, conseqüentemente, a formação de $Zn(OH)_2$, que cobre a área catódica e atua como membrana seletiva inibindo o movimento de íons de níquel do eletrólito para a área catódica (BRENNER, 1963).

Considerando um valor de probabilidade satisfatório como sendo a partir de 95% de confiança, obteve-se como resposta uma concentração de zinco em cada depósito, com esses valores foi possível obter um modelo matemático de segunda ordem, representado pela Equação 5, em que x representa a densidade de corrente, y a temperatura, $x*y$ é a interação entre elas e a resposta obtida como sendo a função da concentração de zinco no revestimento obtido. Nesse modelo é observada a influência das variáveis de entrada em função da composição química do revestimento obtido.

$$Zn = 8,6339 + 0,3159*x - 0,0025*x^2 + 2,6687*y - 0,02777*y^2 - 0,0013*x*y + 0 \quad (5)$$

Além do cálculo das equações dos modelos, também foi feita a análise de variância ANOVA com um nível de confiança de 95%, para $p < 0,05$. Para ajustar o modelo foi expresso um coeficiente de regressão (R^2), que foi igual a 0,8880. Isso indica que 88%, aproximadamente, da variação dessas variáveis dependentes pode ser explicada pelas variáveis independentes (densidade de corrente e temperatura). Esses valores devem ser próximos da unidade (1), de acordo com Barros Neto et al. (2005). Para determinar a avaliação estatística do modelo foi feito o teste de Fisher (teste F) com as respostas da Tabela 6 da análise de variância.

Os resultados da ANOVA para a concentração de zinco expostos na Tabela 6 demonstram que o modelo estatístico é significativo e preditivo para a variável temperatura (L) e a temperatura (Q), considerando $p < 0,05$.

Tabela 6 - Resultados da ANOVA para concentração de zinco na superfície do depósito.

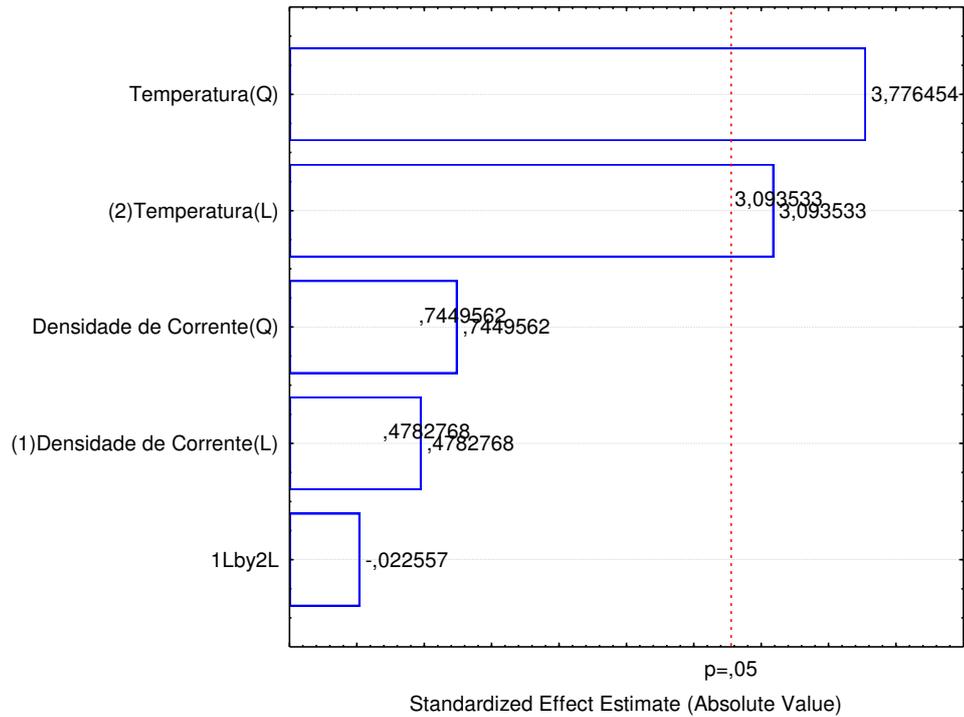
Fator	SS	Grau de Liberdade	MS	F	P
1 Densidade de corrente (L)	0,84455	1	0,84455	0,41535	0,554364
Densidade de corrente (Q)	1,42083	1	1,42083	0,69876	0,450226
2 Temperatura (L)	26,00861	1	26,00861	12,79102	0,023241
Temperatura (Q)	35,26631	1	35,26631	17,34396	0,014093
1L por 2L	0,15210	1	0,15210	0,07480	0,798009
Erro	8,13339	4	2,03335		
Total	72,64781	9			

Fonte: Autoria própria (2019).

Uma maneira de analisar visualmente a influência dos fatores em estudo é a partir dos gráficos de Pareto, aqui também é considerado um nível de confiança de 95% para o cálculo dos efeitos lineares e dos efeitos quadráticos das respostas. A intensidade dos efeitos é representada a partir de barras e da linha tracejada, que representa o valor de $p = 0,05$. É considerado que a variável tem significado estatístico quando sua resposta ultrapassa a linha tracejada indicativa de p .

Observando a Figura 10, tem-se que a temperatura (L) e a temperatura (Q) têm influência estatística na concentração de zinco no depósito.

Figura 9 - Gráfico de Pareto para os efeitos das variáveis e suas interações



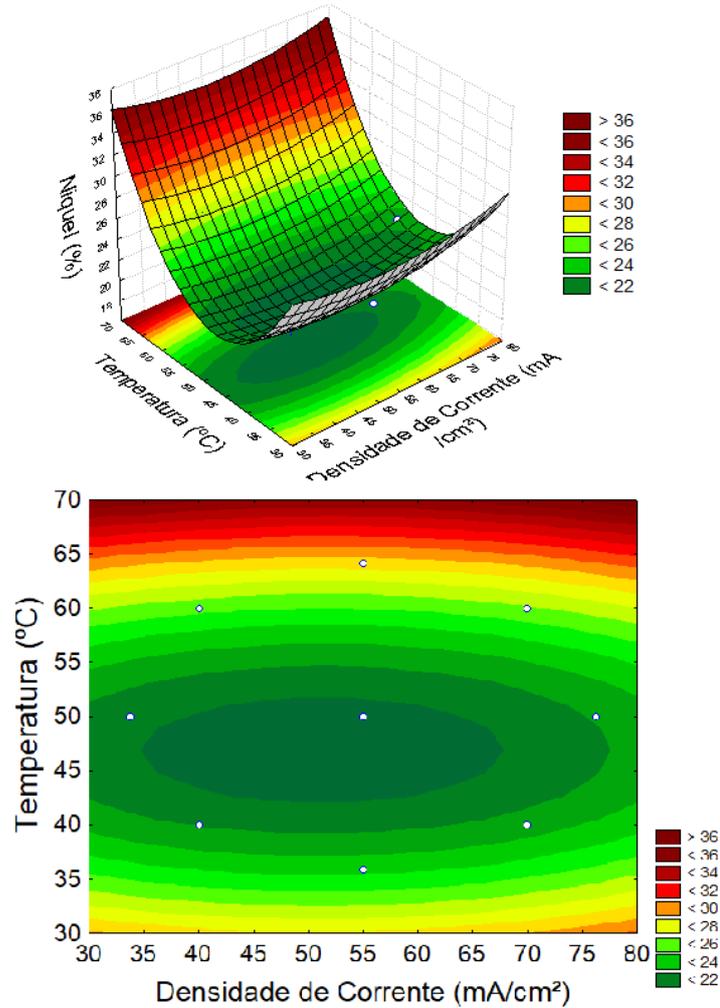
Fonte: Autoria própria (2019).

4.1.2 TEOR DE NÍQUEL

Retomando a Tabela 5, encontram-se os resultados obtidos como resposta das concentrações de níquel em cada depósito para as mesmas faixas de temperatura e densidade de corrente.

Para esse elemento também foram gerados gráficos de superfície de resposta e de contorno, mostrados na Figura 11. A partir da Figura 11, observou-se que o aumento da temperatura, favorece um aumento na concentração de níquel no revestimento, comportamento contrário ao observado na composição de zinco. Segundo Lee (2010) e Srimathi et al. (1985), o teor de níquel aumenta em temperaturas superiores a 60°C e isso pode estar associado a redissolução do zinco a elevadas temperaturas, uma vez que eles observaram uma taxa de dissolução do zinco muito mais alta do que a do níquel para essas temperaturas.

Figura 10 - Superfícies de resposta e contorno para a concentração de níquel no depósito.



Fonte: Autoria própria (2019).

Para a densidade de corrente, as concentrações de níquel são favorecidas pelo aumento dos valores de densidade de corrente, comportamento semelhante foi observado por Fratesi e Roventi (1992) com a aumento da densidade de corrente a concentração de níquel sofreu aumento.

Considerando um valor de probabilidade satisfatório como sendo a partir de 95% de confiança e as resposta obtidas da concentração de níquel em cada depósito, com esses valores foi possível obter um modelo matemático de segunda ordem, representado pela Equação (6) a seguir, em que x representa a densidade de corrente, y a temperatura, $x*y$ é a interação entre elas e a resposta obtida como sendo a função da concentração de níquel no revestimento obtido. Nesse modelo é observada a influência das variáveis de entrada em função da composição química do revestimento obtido.

$$Ni = 86,6507 - 0,2409*x + 0,0024*x^2 - 2,5645*y + 0,02740*y^2 - 0,0002*x*y + 0 \quad (6)$$

Além do cálculo da equação do modelo, também foi feita a análise de variância ANOVA com um nível de confiança de 95%, para $p < 0,05$. Para ajustar o modelo foi expresso um coeficiente de regressão (R^2), que foi igual a 0,8620. Isso indica que 86% aproximadamente, da variação dessas variáveis dependentes pode ser explicada pelas variáveis independentes (densidade de corrente e temperatura). Esses valores devem ser próximos da unidade (1), de acordo com Barros Neto et al. (2005). Para determinar a avaliação estatística do modelo foi feito o teste de Fisher (teste F) com as respostas da Tabela 7 da análise de variância.

Tabela 7- Resultados da ANOVA para concentração de níquel na superfície do depósito.

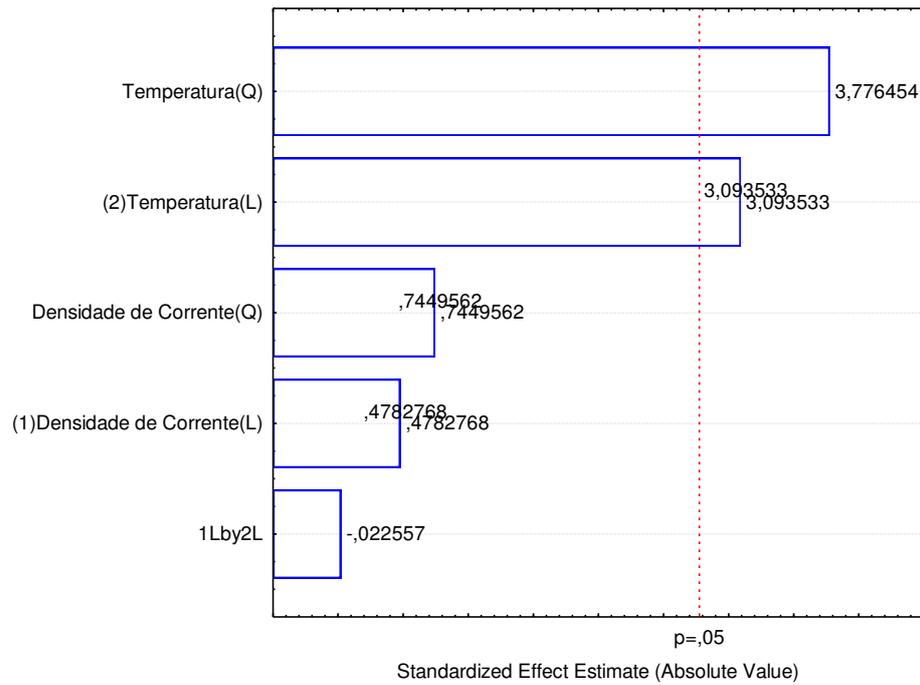
Fator	SS	Grau de Liberdade	MS	F	P
1 Densidade de corrente (L)	0,55073	1	0,55073	0,22875	0,657420
Densidade de corrente (Q)	1,33612	1	1,33612	0,55496	0,497688
2 Temperatura (L)	23,04051	1	23,04051	9,56994	0,036449
Temperatura (Q)	34,33612	1	34,33612	14,26161	0,019495
1L por 2L	0,00123	1	0,00123	0,00051	0,983084
Erro	9,63036	4	2,40759		
Total	69,80940	9			

Fonte: Autoria própria (2019).

De maneira análoga aos resultados obtidos para as concentrações de zinco, o modelo estatístico é significativo e preditivo para a variável temperatura (L) e a temperatura (Q), considerando $p < 0,05$.

Observando o gráfico de Pareto Figura 12, tem-se que a temperatura (L) e a temperatura (Q) têm influência estatística na concentração de zinco no depósito.

Figura 11 - Gráfico de Pareto para os efeitos das variáveis e suas interações na concentração de níquel

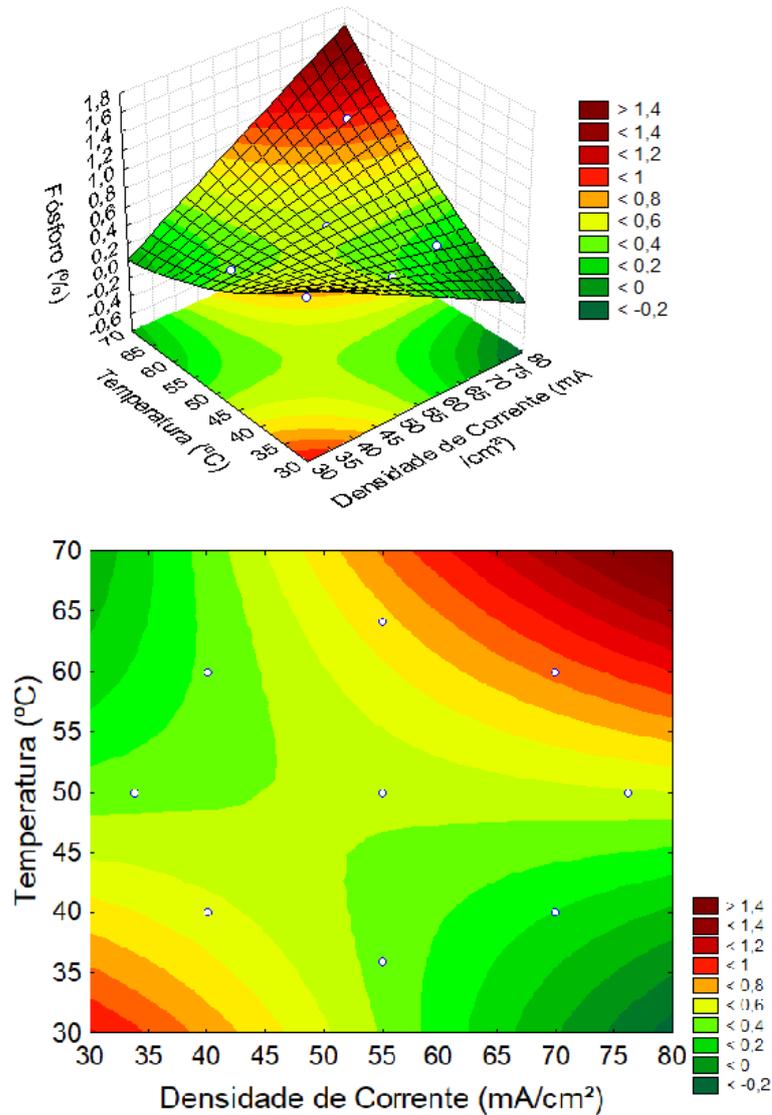


Fonte: Autoria própria (2019).

4.1.3 TEOR DE FOSFORO

Para o fósforo também foram geradas superfície de resposta e de contorno, mostrados na Figura 13 para uma melhor visualização das respostas. A variável de resposta foi a concentração de fósforo na superfície do depósito e foi estudada nas mesmas faixas de temperatura e densidade de corrente.

Figura 12 - Superfícies de resposta e contorno para a concentração de fósforo no depósito.



Fonte: Autoria própria (2019).

Avaliando os efeitos das variáveis na concentração de fósforo no depósito, os valores ótimos, ou seja, uma maior concentração de fósforo no depósito, observados para valores mais altos de temperatura. O maior teor de fósforo no revestimento foi encontrado no experimento 4, realizado com temperatura de 60°C e densidade de corrente de 70 mA/cm², ao passo que a menor concentração foi observada no experimento realizado com temperatura de 50°C.

Lima-Neto et al. (2006) também observou que valores de densidade de corrente mais elevados favorecem a deposição de fósforo, aumentando sua concentração no revestimento.

Considerando um valor de probabilidade satisfatório como sendo a partir de 95% de confiança e as resposta obtidas da concentração de fósforo em cada depósito, com esses valores foi possível obter um modelo matemático de segunda ordem, representado pela Equação (7) a

seguir, em que x representa a densidade de corrente, y a temperatura, x*y é a interação entre elas e a resposta obtida como sendo a função da concentração de fosforo no revestimento obtido. Nesse modelo é observada a influência das variáveis de entrada em função da composição química do revestimento obtido.

$$P = 4,6842 - 0,06692*x - 0,000008*x^2 - 0,1104*y + 0,0004*y^2 + 0,0014*x*y + 0 \quad (7)$$

Além do cálculo da equação do modelo, também foi feita a análise de variância ANOVA com um nível de confiança de 95% para $p < 0,05$. Para ajustar o modelo foi expresso um coeficiente de regressão (R^2), que foi igual a 0,6415. Isso indica que 64% aproximadamente, da variação dessas variáveis dependentes pode ser explicada pelas variáveis independentes (densidade de corrente e temperatura). Esses valores devem ser próximos da unidade (1), de acordo com Barros Neto et al. (2005). Para determinar a avaliação estatística do modelo foi feito o teste de Fisher (teste F) com as respostas da Tabela 8 da análise de variância.

Tabela 8 - Resultados da ANOVA para concentração de fósforo na superfície do depósito.

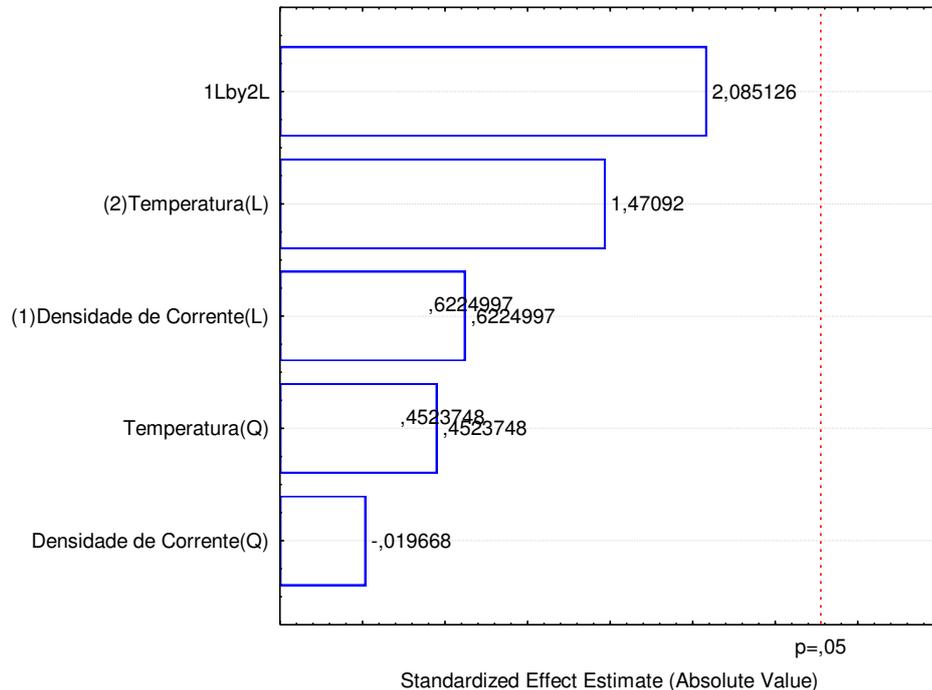
Fator	SS	Grau de Liberdade	MS	F	P
1 Densidade de corrente (L)	0,016099	1	0,016099	0,387506	0,567343
Densidade de corrente (Q)	0,000016	1	0,000016	0,000387	0,985250
2 Temperatura (L)	0,089886	1	0,089886	2,163605	0,215273
Temperatura (Q)	0,008502	1	0,008502	0,204643	0,674447
1L por 2L	0,180625	1	0,180625	4,347750	0,105410
Erro	0,166178	4	0,041544		
Total	0,463610	9			

Fonte: Autoria própria (2019).

Para a concentração de fósforo o modelo não é preditivo, visto que, não houve efeito com $p < 0,05$.

A Figura 14 seguinte traz o gráfico de Pareto com os efeitos das variáveis independentes e suas interações na concentração de fósforo no depósito.

Figura 13 - Gráfico de Pareto para os efeitos das variáveis e suas interações na concentração de fósforo do depósito.



Fonte: Autoria própria (2019).

4.2 Eficiência de corrente catódica

Os valores da Eficiência de corrente catódica (ECC) encontrados são mostrados na Tabela 5. A partir deles, observa-se que o valor mais alto de eficiência (53,75%) ocorreu no experimento 4, que foi realizado a uma temperatura de 60° C e uma densidade de corrente de 40 mA/cm². Já o menor valor de ECC (19,83 %) ocorreu no experimento 7, realizado a uma temperatura de 36° C e densidade de corrente 55 mA/cm².

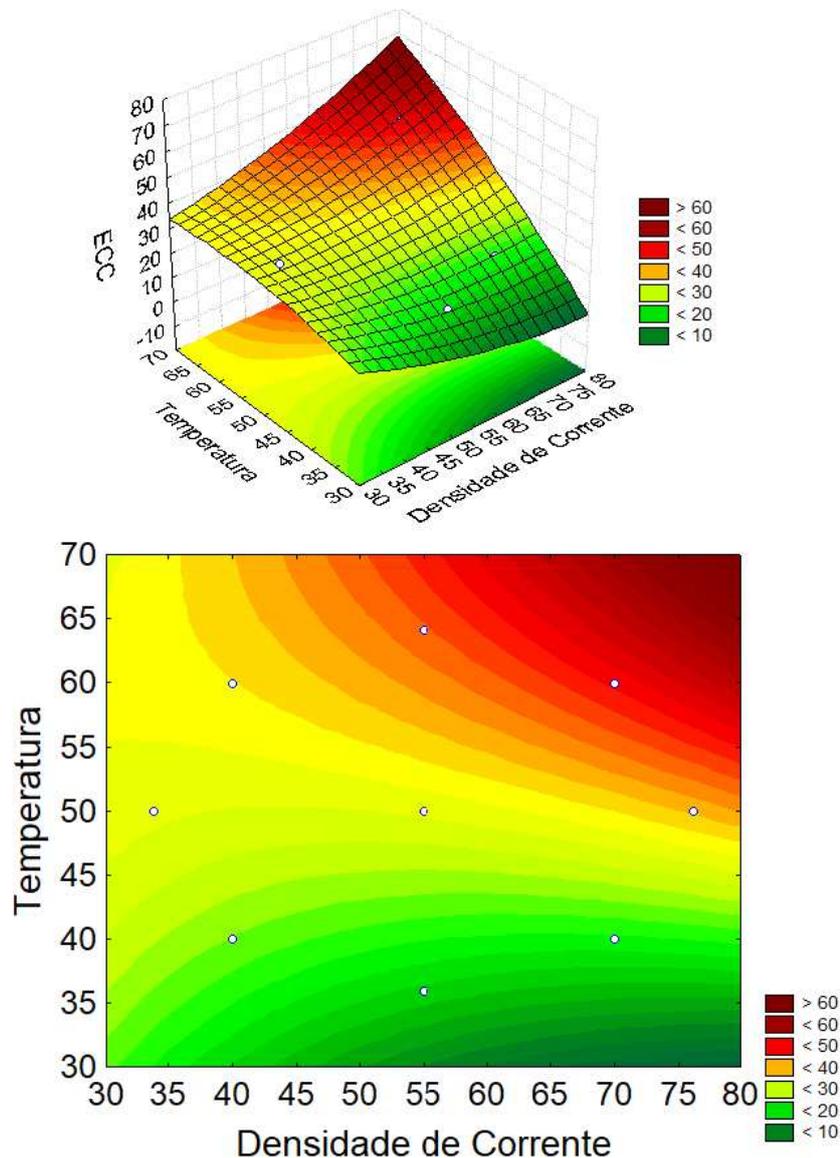
Com isso, é possível afirmar que a ECC teve comportamento semelhante a temperatura, durante a realização dos experimentos. Ao passo que a temperatura sofre aumento, a eficiência também aumentou, da mesma forma, quando a temperatura é diminuída, os valores de ECC também sofrem queda. Isso ocorre até a faixa limite de 60° C. O experimento 8 foi realizado a uma temperatura de 64° C, mas não apresentou ECC superior ao realizado com 60° C, mostrando ser essa temperatura o limite máximo para os experimentos realizados.

O depósito com maior eficiência apresentou uma composição química com o maior teor de fósforo (1,05 %) e o segundo maior teor de níquel (24,14 %). A quantidade de zinco no

deposito foi um dos menores valores, 74,81%. Para o experimento 7, realizado com menor temperatura, com uma composição química de 76,82% de zinco, 22,77% de níquel e 0,41 % de fósforo. Isso pode ser explicado pelo entendimento de que ocorre uma inibição mútua entre o zinco e o fósforo, então para depósitos com elevado teor de zinco, espera-se uma redução na quantidade de fósforo e altos teores de níquel favorecem a deposição do fósforo. (ZHANG, 2003; BACHVAROV, 2014; ORDINE, 2004)

O comportamento da ECC em função das variáveis densidade de corrente e temperatura pode ser observado nas superfícies de resposta e de contorno, respectivamente, mostradas na Figura 15 a seguir.

Figura 14 - Superfícies de resposta e contorno para a Eficiência.



Fonte: Aatoria própria (2019).

De maneira análoga à análise feita sobre a composição química, observa-se que o aumento da temperatura na realização dos depósitos tem influência na eficiência do processo, ou seja, maior a temperatura, maior a eficiência, até um certo ponto limite (60° C), em temperaturas maiores do que esse valor a eficiência não sofre mais uma alta. Assim, como observado por Lee (2000) e Srimathi (1985), a temperatura de deposição é um dos fatores mais importantes na eletrodeposição de ligas pois está diretamente relacionado com sua composição, estrutura e propriedades.

Já para a densidade de corrente, esse efeito não acontece de maneira tão acentuada, mas é presente também. Notou-se que com o aumento da densidade de corrente a ECC também sofrerá um aumento. Isso pode explicar o motivo da eficiência no Exp. 8 não ter superado a do Exp. 4. No Exp. 8, embora realizado com temperatura elevada, a densidade de corrente aplicada foi intermediária, enquanto que no Exp. 4 foram utilizados valores altos de densidade de corrente e temperatura. Esse comportamento também foi observado por Stevanovic (1998) em banhos preparados com citratos, os autores explicaram que acontece devido a diminuição nas reações evolutivas de hidrogênio no processo de eletrodeposição.

Com essas respostas foi estabelecido também um modelo matemático de segunda ordem representado pela Equação (8) seguinte, em que x representa a densidade de corrente, y a temperatura, x*y é a interação entre elas e a resposta obtida como sendo a função da eficiência de corrente catódica observada na eletrodeposição.

$$ECC = 50,9522 - 2,0052*x + 0,0065*x^2 + 0,3827*y - 0,0101*y^2 + 0,0284*x*y + 0 \quad (8)$$

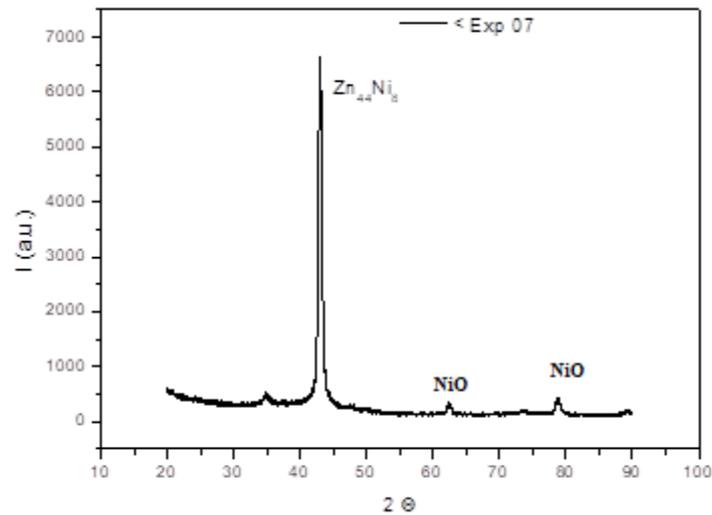
Nesse modelo é observada a influência das variáveis de entrada em função da eficiência. Além do cálculo da equação do modelo, também foi feita a análise de variância ANOVA com um nível de confiança de 95% para $p < 0,05$. Para ajustar o modelo foi expresso um coeficiente de regressão (R^2), que foi igual a 0,83607. Isso indica que 83 %, aproximadamente, da variação dessa variável dependente (eficiência) pode ser explicada pelas variáveis independentes (densidade de corrente e temperatura).

4.2 Difração de raios-x

Os difratogramas de raios-x foram obtidos para todos os depósitos obtidos nos experimentos e apresentaram comportamentos semelhante, exceto os experimentos 08 e 04.

Todas as ligas obtidas foram de natureza cristalina. Na Figura 16 é mostrado o difratograma do Experimento 7 e na Figura 17 do experimento 08, que foram os diferentes comportamentos observados.

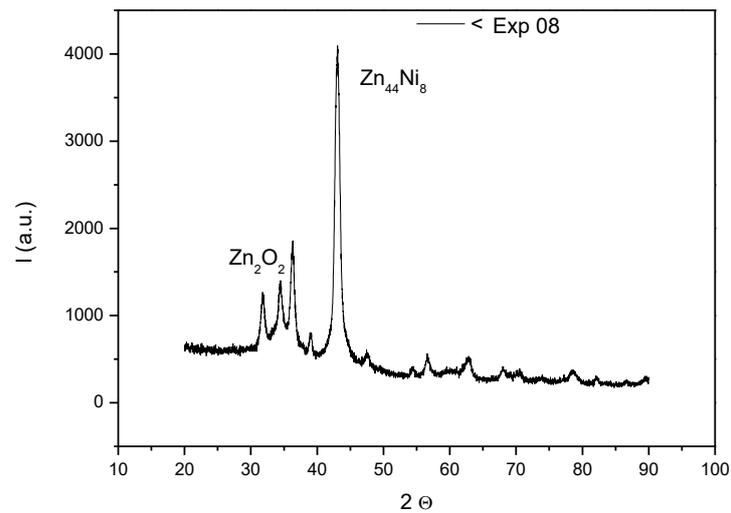
Figura 15 - Análise de DRX do revestimento obtido no Experimento 7



Fonte: Autoria própria (2019).

Com as medidas de DRX foi possível detectar as fases α e β . Para o experimento 7, que apresentou uma das maiores concentrações de níquel, um pico forte e 3 picos mais fracos podem ser observados. O difratograma limpo sugere uma superfície uniforme do depósito. O pico em destaque (4 1 1), segundo COD DATABASE 1523926, caracteriza a formação da fase $Zn_{44}Ni_8$. Confirmando a hipótese da formação da liga. Os picos menores apresentados no difratograma são característicos da formação de óxido de níquel, segundo a mesma carta cristalográfica, o que poderá provocar um aumento na resistência a corrosão.

Figura 16- Análise de DRX do revestimento obtido no Experimento 08



Fonte: Autoria própria (2019).

Já para o difratograma do experimento 8, que apresentou o maior teor de níquel na sua composição e foi realizado a maior temperatura, a presença de ruído na imagem sugere a formação de uma superfície irregular, diferentemente do experimento 7. Nesses experimento, segundo a carta cristalográfica 1523926, o pico mais evidente (4 1 1) caracteriza a formação da fase $Zn_{44}Ni_8$, mas nesse experimento houve um aumento dos picos (1 0 0), (0 0 2) e (1 0 1) que, de acordo com a carta cristalográfica 9004180, caracteriza a formação de Zn_2O_2 na superfície da liga, provavelmente irá favorecer o processo de dissolução do zinco e, conseqüentemente, a queda na sua resistência à corrosão. Alfantazi (1996) encontrou picos semelhantes para revestimentos de Zn-Ni obtidos na faixa de temperatura de 40 a 70°C.

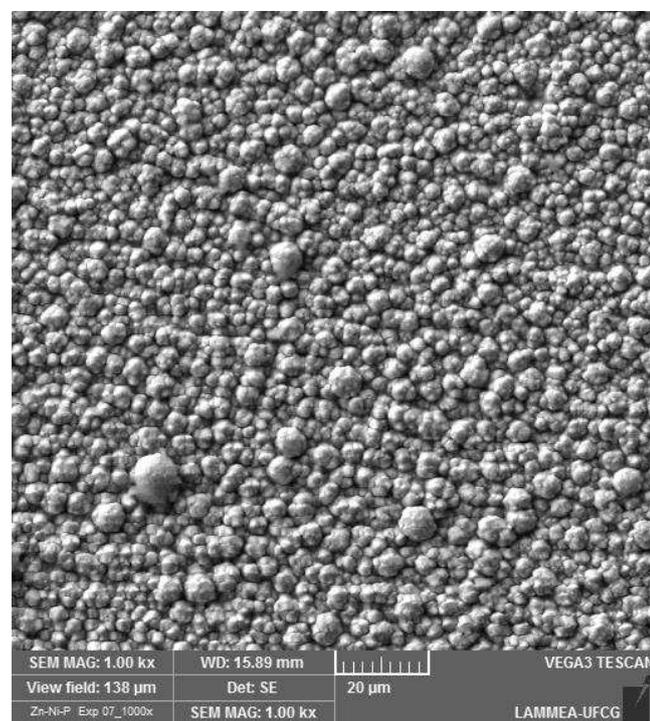
4.3 Microscopia eletrônica de varredura

Todos os revestimentos obtidos apresentaram coloração acinzentada e opaca. As Figuras 18 e 19 mostram a morfologia de superfície dos depósitos dos experimentos 7 e 8 aumentados em 500x. No experimento 7, as micrografias mostraram um refinamento e diminuição do espaçamento entre os grãos, exibindo nódulos pequenos e com uma superfície mais uniforme da microestrutura e sem a presença de microporos. Neacsu (2013) encontrou resultados semelhantes para revestimentos de Zn-Ni-P, com organização mais compacta e distribuição uniforme na superfície do depósito. Hammami (2013) observou em revestimentos de Zn-Ni com adição de P que a superfície desenvolveu de uma estrutura acicular (grão com formato

mais alongado) para grãos nodulares com o aumento da concentração de fósforo no banho, se assemelhando aos resultados encontrados no experimento 7.

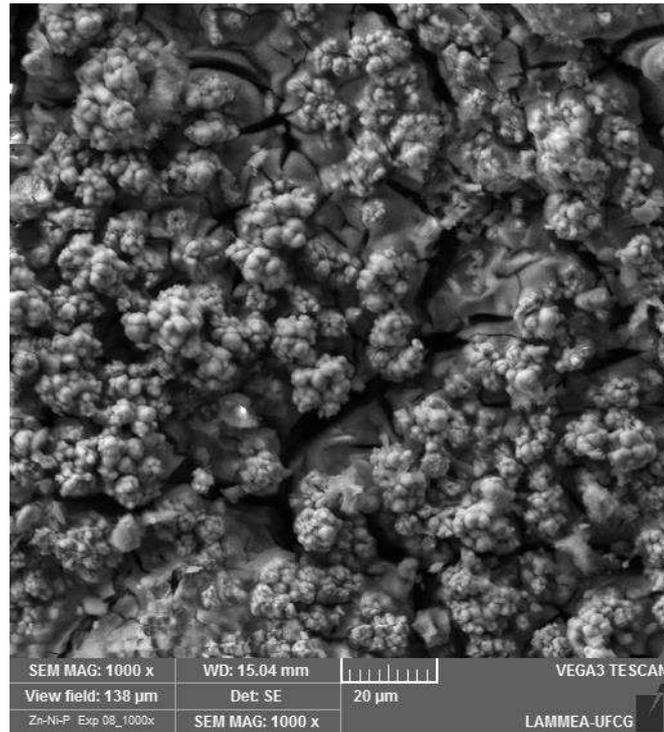
Já para o experimento 8, as micrografias mostraram grãos maiores e uma aglomeração de partículas menores, que possivelmente formarão estruturas tipo “couve-flor”, e ainda um provável surgimento de microtrincas na superfície do revestimento. Fashu (2014), também observou comportamento semelhante, com formação de trincas em densidades de correntes intermediárias e uma aglomeração de partículas menores em grupos maiores, levando a formação de trincas na superfície do revestimento. Valova (2011) e Popescu (2011) explicaram que são desenvolvidas trincas na superfície de revestimentos de Zn-Ni-P devido a tensão interna causada pela rápida taxa de incorporação de zinco à liga.

Figura 17 - Micrografia do experimento 7 ampliada em 500x.



Fonte: Autoria própria (2019).

Figura 18 - Micrografia do experimento 08 ampliada em 500x.



Fonte: A autoria própria (2019).

Alfantazi (1996) também observou comportamento semelhante na morfologia de depósitos de Zn-Ni produzidos em uma faixa de temperatura de 25 a 80°C, em temperaturas intermediárias houve o refinamento dos grãos e surgimento de nódulos, ao passo que nas temperaturas mais altas também foi observada a morfologia do tipo “couve flor”.

Lee (2010) disse que a resistência a corrosão de eletrodepósitos está mais relacionada a morfologia do próprio depósito do que a sua composição química. Espera-se um melhor comportamento de ligas que apresentem uma morfologia com estrutura nodular, enquanto que aqueles que apresentam grãos alongados ou que não é possível mensurar o tamanho apresentam uma queda na resistência a corrosão.

4.4 Resistência a corrosão

Foram observadas as medidas de polarização potenciodinâmica linear e, por meio da extrapolação das retas de Tafel, obtidos como resposta os valores de potencial de corrosão (E_{corr}), corrente de corrosão (I_{corr}) e resistência a polarização (R_p) que são mostrados na Tabela 9 seguinte.

Tabela 9 - Dados obtidos a partir da polarização potenciodinâmica linear.

Experimento	Densidade de Corrente (mA/cm ²)	Temperatura (°C)	I _{corr} (μA)	R _p (kΩ)	E _{corr} (V)
01	40	40	19,25	3,205	-1,0449
02	40	60	298,07	1,806	-0,97463
03	70	40	22,76	3,6769	-1,0421
04	70	60	739,55	0,85	-1,0125
05	34	50	88,834	1,3807	-1,02
06	76	50	42,5	2,225	-1,07
07	55	36	27,281	6,1193	-1,06
08	55	64	1586	0,357	-0,96283
09	55	50	278,96	1,806	-1,02
10	55	50	247,59	2,673	-1,01

Fonte: Autoria própria (2019).

Com esses valores da Tabela 9 foi possível obter um modelo matemático de segunda ordem, representado pelas Equações (9), (10) e (11) a seguir, em que x representa a densidade de corrente, y a temperatura, x*y é a interação entre elas e a resposta obtida. Nesse modelo é observada a influência das variáveis de entrada em função da resistência a corrosão do revestimento obtido.

$$I_{\text{corr}} = 3962,6270 + 35,2878*x - 0,6238*x^2 - 230,2687*y + 2,3012*y^2 + 0,7299*x*y + 0 \quad (9)$$

$$R_p = 14,2761 + 0,1927*x - 0,0015*x^2 - 0,5411*y + 0,0038*y^2 - 0,0003*x*y + 0 \quad (10)$$

$$E_{\text{corr}} = -1,4277 + 0,0088*x - 0,00004*x^2 + 0,0049*y + 0,00002*y^2 - 0,00008*x*y + 0 \quad (11)$$

Em conjunto com os modelo matemáticos, também foi feita a análise de variância ANOVA com um nível de confiança de 95% para $p < 0,05$. Para ajustar o modelo foi expresso um coeficiente de regressão (R^2), que foi igual a 0,87563 para a corrente de corrosão, 0,93826 para a resistência a polarização e 0,94218 para o potencial de corrosão. Isso indica que 87% aproximadamente, da variação da corrente de corrosão, 93%, da variação da resistência a polarização e 94% da variação do potencial de corrosão, podem ser explicadas pelas variáveis

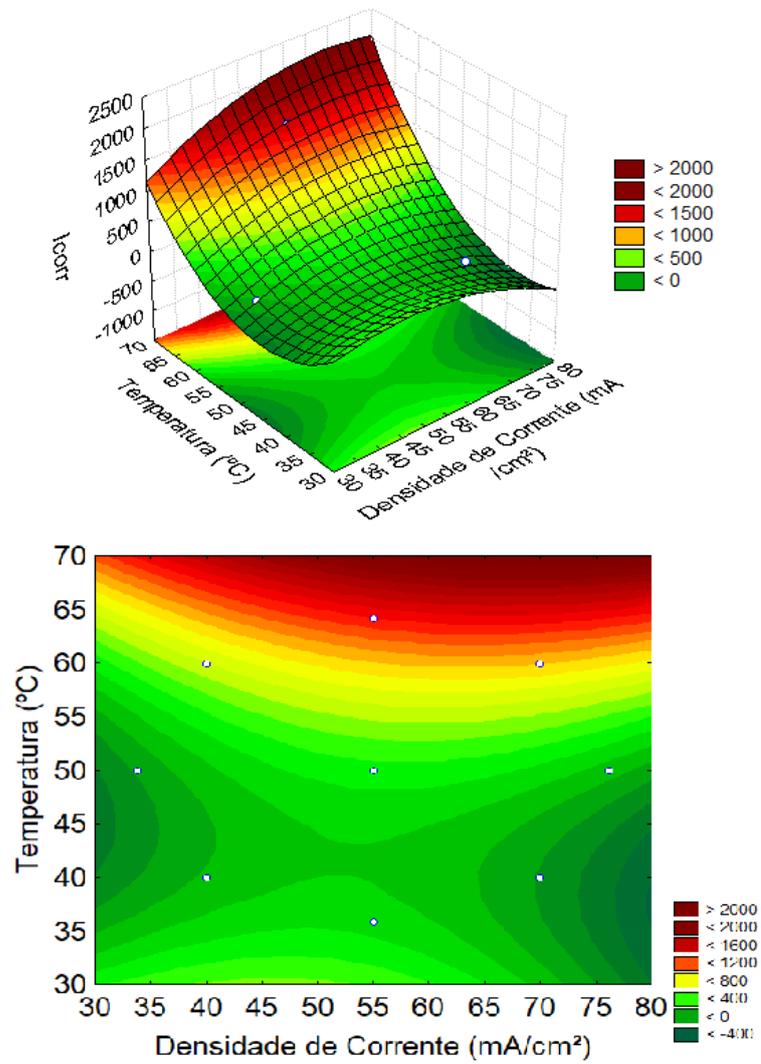
independentes (densidade de corrente e temperatura) Esses valores devem ser próximos da unidade (1), de acordo com Barros Neto et al. (2005).

Ainda a partir do tratamento estatístico realizado, também foi possível a obtenção das superfícies de resposta, mostrados na Figura 20, 21 e 22 para uma melhor visualização das respostas. As variáveis de resposta foram, respectivamente, corrente de corrosão, resistência a polarização e potencial de corrosão e foram estudadas com relação a temperatura do banho e a densidade de corrente utilizada para eletrodeposição.

A temperatura foi avaliada numa faixa de 36 a 64 °C. De acordo com a superfície de resposta, com o aumento da temperatura foi observado uma alta nos valores de corrente de corrosão e potencial de corrosão mais positivo, em contrapartida, a resistência a polarização tem comportamento oposto, estima-se uma queda na resistência a polarização com o aumento da temperatura.

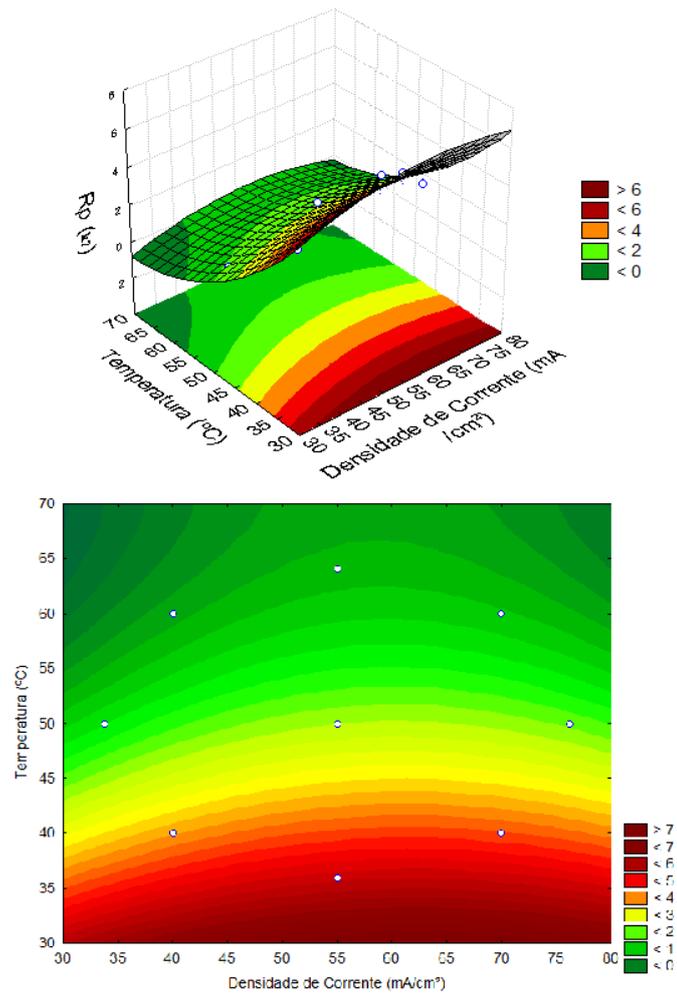
Já a densidade de corrente foi estudada numa faixa de 34 a 76 mA/cm² e da Figura 20 observa-se que com a diminuição de densidade de corrente, foram observados valores de corrente de corrosão mais baixos, analogamente a temperatura, o comportamento da resistência é contrário ao da corrente de corrosão, com a diminuição da densidade de corrente, aconteceu um aumento da resistência a polarização.

Figura 19 - Superfícies de resposta e contorno para a corrente de corrosão.



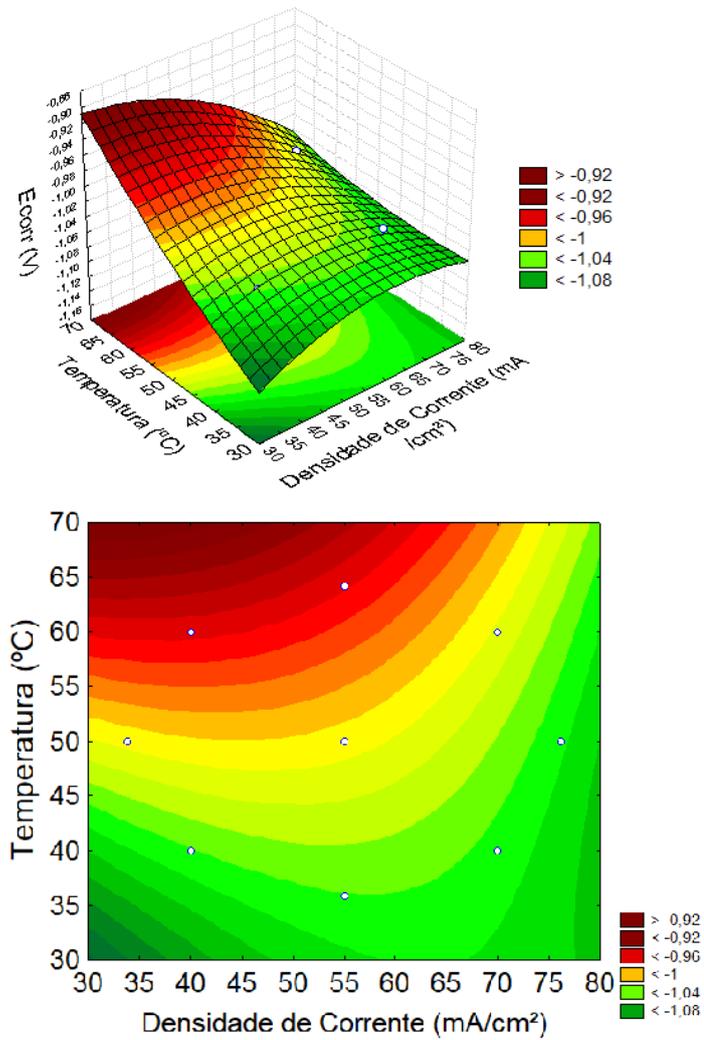
Fonte: Autoria própria (2019).

Figura 20 - Superfícies de resposta e contorno para a resistência à polarização.



Fonte: Autoria própria (2019).

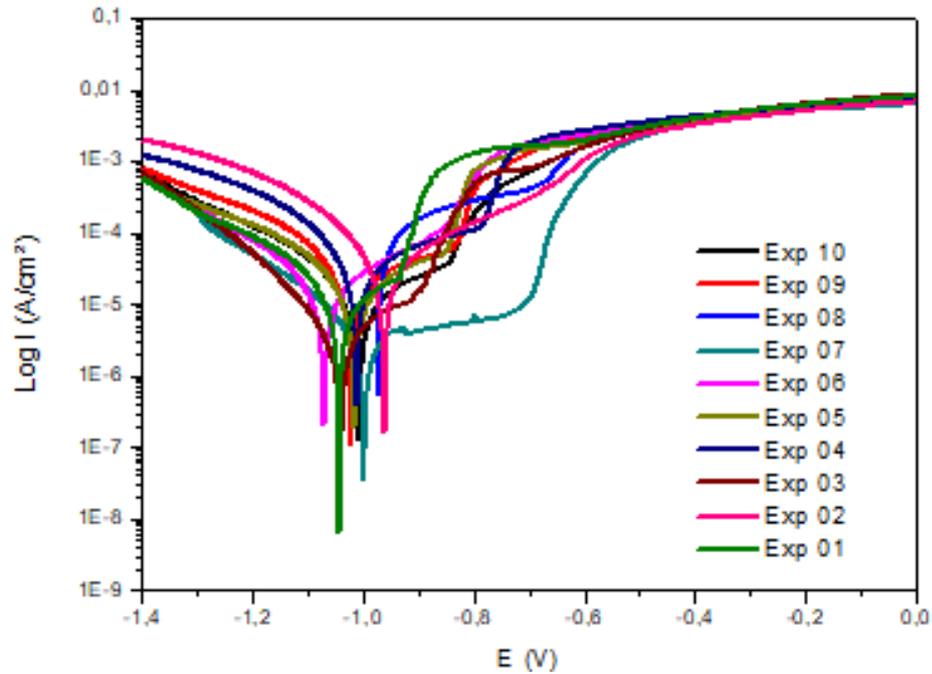
Figura 21 - Superfícies de resposta e contorno para o potencial de corrosão.



Fonte: Autoria própria (2019).

A Figura 23 mostrada a seguir apresenta as curvas de polarização potenciodinâmica linear (PPL) para cada experimento realizado, de onde foram extraídos os valores da Tabela 9.

Figura 22 - Curvas de Polarização Potenciodinâmica Linear.



Fonte: Autoria própria (2019).

Com a análise das curvas de PPL e auxílio da MSR é possível fazer uma caracterização dos revestimentos obtidos quanto as suas propriedades anticorrosivas no meio estudado.

O experimento 7, que apresentou um dos maiores teores de níquel e dos menores teores de zinco em sua composição química, realizado com densidade de corrente intermediária de 55 mA/cm² e 36°C de temperatura, apresentou maior valor de resistência a polarização e uma baixa corrente de corrosão. Caracterizando experimento 7 como o melhor resultado quanto à resistência a corrosão. Esse desempenho pode ser associado a morfologia do revestimento, pois, como foi visto no difratograma de raios-x (Figura 16), houve a formação de uma camada passiva óxido de níquel, o que favorece um aumento da resistência a corrosão.

Mantendo-se a densidade de corrente constante, 55mA/cm² e aumentando a temperatura para 64° C, que foi o experimento 8, é possível observar o menor valor da resistência a polarização e o maior valor da corrente de corrosão, como foi observado na superfície de resposta previamente, a altas temperaturas acontece um aumento da corrente de corrosão e uma diminuição da resistência a polarização. Caracterizando o experimento 8 como o pior resultado para a resistência a corrosão.

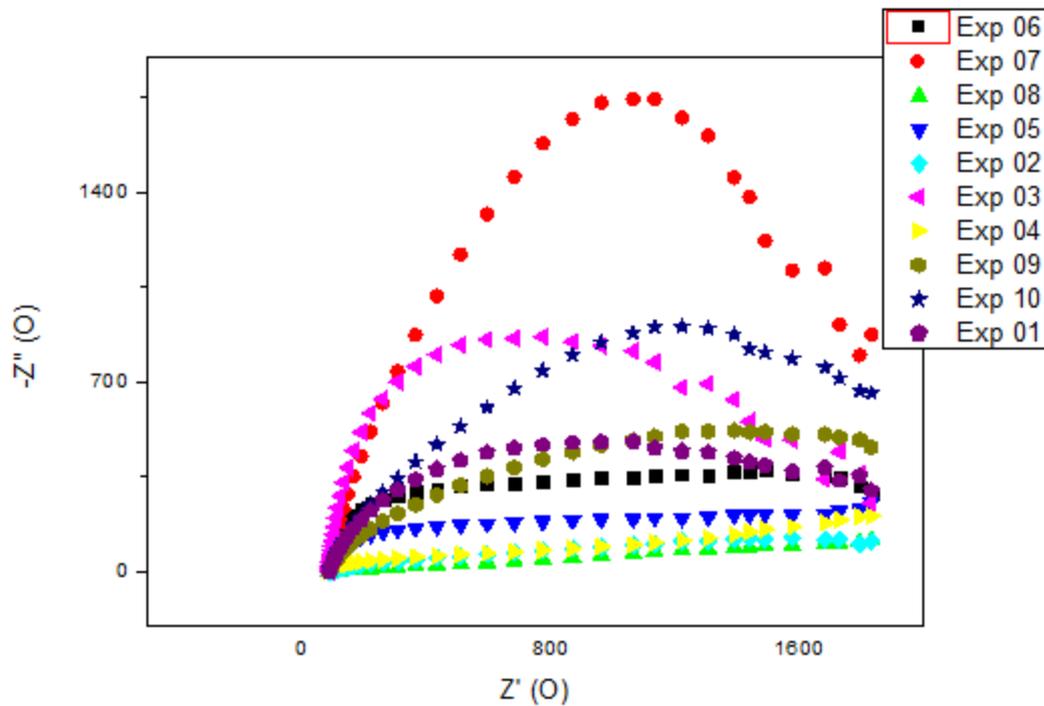
Esse comportamento antagônico para experimentos realizados com densidade de corrente iguais pode ser explicado pela morfologia e estrutura cristalina do depósito. O experimento 7, realizado com menor temperatura apresentou uma superfície nodular e uniforme, enquanto que o experimento 8, realizado com a maior temperatura apresentou uma estrutura irregular e com a formação de fases de óxido de zinco e morfologia possivelmente porosa, como já foi discutido previamente. Essas condições justificam o comportamento do revestimento no meio corrosivo.

Ainda da Tabela 9 e Figura 23, pode-se observar que os experimento 2, realizado com uma baixa densidade de corrente (40 mA/cm^2) e uma alta temperatura ($70 \text{ }^\circ\text{C}$), também apresentou valores baixos de resistência nas condições estudadas. Segundo Miranda et al. (2005), depósitos com pequenas trincas podem apresentar melhores propriedades anticorrosivas devido ao enriquecimento de níquel causado pelo sacrifício do zinco durante a dissolução do depósito, entretanto, fraturas maiores não são desejadas porque levam a uma rápida dissolução do zinco e conseqüente diminuição da resistência a corrosão.

O experimento 4, realizado com altos valores de temperatura e densidade de corrente, (+, +1), foi o que apresentou maior eficiência no processo e o maior teor de fósforo em sua composição química (1,05%), porém não teve desempenho satisfatório nas propriedades de resistência a corrosão, mostrando uma das menores resistências a polarização e valor elevado de corrente de corrosão. Fashu (2014), observou que em depósitos de Zn-Ni-P obtidos com elevadas densidades de corrente é possível que aconteça o favorecimento da formação de trincas na superfície do revestimento, diminuindo sua resistência a polarização, isso pode ter acontecido com o experimento 4.

Ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizados e os resultados obtidos são apresentados através de diagramas de Nyquist na Figura 24 a seguir. Os diagramas de Nyquist indicam as reações de superfície que ocorrem nos potenciais de corrosão. Esses resultados devem confirmar os obtidos a partir das curvas de PPL. Então, foi possível avaliar o comportamento da corrosão e verificar se acontece a formação de um filme de passivação.

Figura 23 - Diagramas de Nyquist.



Fonte: Autoria própria (2019).

Na Figura 24, observa-se que há a formação de semicírculo exceto nos experimentos 4, 5 e 6. Os diagramas com formação de semicírculos sugerem um comportamento diferente de materiais passivos, ou seja, não houve a formação de filme de passivação considerável para o aumento da proteção a corrosão. De acordo com Chang et al. (2009), qualitativamente falando, arcos capacitivos maiores, ou seja, os arcos com o maior diâmetro, pressupõem que sejam ligas com maior resistência à corrosão. Então, de acordo com a Figura 24, experimento 7 apresenta a maior resistência a corrosão, confirmando os dados da curva de polarização.

Alguns diagramas apresentaram a formação de mais de 1 arco, porém eles se sobrepuseram. Os arcos menores ficaram localizados nas regiões de alta frequência, tornando difícil a visualização. Eliaz (2010) explicou que camadas de óxido têm capacitância pequena e sua medida de impedância aparece nas frequências mais altas, então esses semicírculos menores provavelmente estão associados à formação de óxidos, produtos de corrosão.

5 CONCLUSÕES

A partir dos experimentos realizados, conclui-se que é possível a obtenção de um revestimento de Zn-Ni-P, eletrodepositado sobre o aço API 5L X65, com boa aderência e brilho. A composição química da liga obtida teve variação para cada um dos componentes, apesar da composição do banho eletrolítico não ter sido variada. As concentrações dos componentes da liga sofreram influência da densidade de corrente e temperatura utilizadas no processo de obtenção do revestimento. O aumento da temperatura favorece a deposição de níquel e a maior concentração de níquel no revestimento foi possível na temperatura de 64°C. Um aumento na densidade de corrente favorece a deposição de Zn e as maiores concentrações de zinco foram observadas em valores médios de densidade de corrente (55 mA/cm²). A concentração de fósforo foi favorecida nos extremos das condições avaliadas.

A microscopia e o DRX mostraram que os revestimentos obtidos apresentam estrutura cristalina e a morfologia sofreu alteração nas faixas de temperatura e densidade estudadas. Apresentando uma morfologia de grãos nodulares e uniforme para temperatura mais baixas e uma estrutura possivelmente porosa e irregular para temperaturas mais elevadas. Essas caracterizações refletiram diretamente na resistência a corrosão dos revestimentos.

Quanto a corrosão, o experimento 07, realizado a 36 °C 55 mA/cm², apresentou melhor resistência a corrosão, enquanto que o experimento 8, realizado a 55 mA/cm² e 64°C, apresentou a pior resistência a corrosão.

A inclusão de fósforo na liga nas faixas de temperatura e densidade estudadas não promoveu mudanças na estrutura do revestimento, uma vez que a sua presença na composição final foi muito baixa.

REFERÊNCIAS

- ABOU-KRISHA, M. M. Influence of Ni²⁺ concentration and deposition potential on the characterization of thin electrodeposited Zn–Ni–Co coatings. **Materials Chemistry and Physics**, v. 125, n. 3, p. 621-627, 2011.
- AKSELSSEN, O. M.; GRONG, O.; RORVIK, G.; Embrittlement phenomena in the grain coarsened heat affected zone of low carbon microalloyed steels. **Scandinavian Journal Materials Science and Technology of Metallurgy**, v. 19, p. 258-264, 1990.
- ALFANTAZI, A. M.; BREHAUT, G.; ERB, U.; The effects of substrate material on the micro structure of pulse-plated Zn-Ni alloys. **Surface and Coatings Technology**, v. 89, n.3, p. 239-244, 1997.
- ALFANTAZI, A. M.; PAGE, J.; ERB, U. Pulse plating of Zn-Ni alloy coatings. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 26, p. 1225-1234, 1996.
- ALTUBE, A. et al. A microscopic and impedance spectroscopy study of Finemet–Co amorphous alloys. **Corrosion Science**, v. 45, p. 685–692, 2003.
- AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. **Specification for Line Pipe – API Specification 5L**. 42. ed. Washington, 2000.
- BACHVAROV, V. et al. Corrosion properties of Zn-Ni-P alloys in neutral model médium. **Open Chemistry**. v. 12, n. 11, (2014).
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e Otimização de experimentos**. 2. ed. Campinas: Editora Unicamp, 1996.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e otimização de experimentos**. 2. ed. Campinas: Editora Unicamp, 1996.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, J.S.; BRUNS, R.E. **Planejamento e otimização de experimentos**. São Paulo: Editora Unicamp, 1995.
- BELTOWSKA-LEHMAN, E. Electro-deposition of protective Ni-Cu-Mo coating from complex citrate solutions. **Surface and Coatings Technology**, n. 151-152, p. 440-443, 2002.

BENZO, Z. et al. Atomization of vanadium in a graphite furnace: experimental and theoretical modelling of surface interactions. *At. Spectrom.*, v. 11, 445, 1996.

BOX, G.E.P.; HUNTER, W.G.; HUNTER, J.S. **Statistics for experimenters**. An introduction to design, data analysis and model building. Nova York: Wiley, 1978.

BRENNER A.. **Electrodeposition of Alloys, Principles and Practice**, NewYork: Academic Press, 1963.

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

BROOKS, I. & ERB, U.; Hardness of electrodeposited microcrystalline and nanocrystalline γ -phase Zn-Ni alloys. **Scripta Mater**, v. 44, p. 853, 2001.

BROOMFIELD, J. P. Galvanized Steel Reinforcement in Concrete: A Consultant's Perspective In: YEOMANS, S. R. (Ed.) Galvanized Steel Reinforcement in Concrete. [**Camberra**]: Elsevier, 2004. cap. 9 revista

CALLISTER JR., W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

CEDRIM, F. A. et al. Effects of the zinc and zinc-nickel alloys electroplating on the corrodibility of reinforced concrete rebars. **Ibracon Structures and Materials Journal**, v. 9, n. 4, p. 595-616, 2016. ISSN 1983-4195.

CHANG, L. M. et al. Effects of different plating modes on microstructure and corrosion resistance of Zn – Ni alloy coatings. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 479, p. 489–493, 2009.

CHEN, K. H. et al. Micro-fracture behavior induced by MA constituent (island martensite) in simulated welding heat affected zone of HT80 high strength low alloyed steel. **Acta Metallurgica**, v. 32, n. 10, p. 1779-1788, 1984.

CHOUCHANE S. et al. Electrochemical corrosion behavior in NaCl medium of zinc–nickel alloys electrodeposited under applied magnetic field. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 506, n. 2, p. 575-580, 2010.

CONDE, M.A. ARENAS, J.J. Electrodeposition of Zn–Ni coatings as Cd replacement for corrosion protection of high strength steel. **Corrosion Science**, v. 53, n. 4, p. 1489 – 1497, 2011.

CROTTY, D.; GRIFFIN, R. Performance characteristics of zinc alloys. **Plating and Surface Finishing**. v. 84, n. 4, p. 57-61, 1997.

CUNICO, M. W. M. et al. Planejamento fatorial: uma ferramenta estatística valiosa para a definição de parâmetros experimentais empregados na pesquisa científica. **Visão Acadêmica**, v. 9, n.1, 2008. ISSN 1519-5192.

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

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**, v. 166, p.105-110, 2003.

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**, v. 45, p. 3389-3396, 2000.

DUTRA, C. A. M. **Estudo do comportamento eletroquímico e da resistência à corrosão de eletrodepósitos de zinco e ligas de zinco em solução de NaCl e na presença de oxi-ânions do grupo VIB**. 2010. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá.

Eliaz N, Venkatakrishna K, Chitharanjan Hedge A. Electroplating and characterization of Zn–Ni, Zn–Co and Zn– Ni–Co alloys. **Surface and Coatings Technology**. v. 205, n. 7, p. 1969-1978, 2010.

ES-SALAH, K. et al. Aminotriazole as corrosion inhibitor of Cu–30Ni alloy in 3% NaCl in presence of ammoniac. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 2771–2778, 2004.

ESTEVEES, M. C. **Eletrodeposição de filmes finos e materiais nanoestruturados das ligas magnéticas cobalto-níquel e cobalto-níquel-molibdênio**. 2009. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Experimentos, São Paulo: Editora Unicamp, 2005.

FASHU, C. D. et al. Structure, Composition and Corrosion Resistance of Zn-Ni-P alloys Electrodeposited from an Ionic Liquid Based on Choline Chloride. **Journal of The Electrochemical Society**. v. 161, p. 3011-3017, 2014.

FEI, J. et al. Surface Modification With Zinc and Zn-Ni Alloy Compositionally Modulated Multilayer Coatings. **Journal of Iron and Steel Research International**, v. 13, n. 4, p. 61-67, 2006.

FRATESI, R.; ROVENTI, G.; Electrodeposition of zinc-nickel alloy coatings from a chloride bath containing NH_4Cl . **Appl. Electrochem**, v, 22, p. 657, 1992.

GENTIL, V.; **Corrosão**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

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

GRAEF, G. et al. Phase evolution in electrodeposited Ni-W-B alloy. **Materials Science & Engineering B**, v. 41, p. 253-257, 1996.

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**, p. 2026-2032, 2004.

GUIMARÃES, V. A. **Influencia da taxa de resfriamento nas propriedades mecânicas e no micromecanismo de fratura de um aço microligado com nióbio e titânio**. 1997. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

HAMMAMI, O. et al. Effect of phosphorus doping on some properties of electroplated Zn-Ni alloy coatings. **Surface & coatings technology**, v. 219, p. 119-225, 2013.

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

JESUS, Michele David. **Efeito do glicerol como aditivo para resistência à corrosão do revestimento de zinco obtido através de eletrodeposição**. 2015 Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Salvador.

KIM, H.; POPOV, B.A.; CHEN, K. S. A novel electrodeposition process for plating Zn-Ni-Cd alloys. **J. Electrochem. Soc.** v. 150, n. 2, 2003.

KOCH, G. Cost of corrosion. **Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies: Production and Transmission**, v.53, n. 4, p. 3-30, 2017.

LEE, H Y.; KIM, S. G. Characteristics of Ni deposition in an alkaline bath for Zn-Ni alloy deposition on steel plates. **Surface and Coatings Technology**, v. 135, p. 69-74, 2000.

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

LIMA NETO P.; SILVA G.P.; CORREIA A.N. Structural and morphological investigations of the electrodeposited Cr and Ni-Cr-P coatings and their electrochemical behaviors in chloride aqueous médium. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 17, p. 1419-1427, 2006.

LLEWELLYN, D. T., HUD, R. C. **Steel metallurgy and applications**. 3. ed. Butterworth Heineman, p. 88 – 128, 1998.

LUMPP, S.N. **Obtenção de filmes passivantes de molibdato de amônio e nitrato de cério para ligas de zinco eletrodepositadas**. 2005. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.

MIRANDA, F. J. F. et al. Corrosion Behavior of Zinc-Nickel Alloy Electrodeposited Coatings. **Corrosion**. v. 55, n. 8, p. 732-742, 1999.

MONTE, I. R. **Caracterização microestrutural do aço API 5L X65 soldado por feixe de elétrons com diferentes aportes térmicos**. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de Lorena, Lorena.

NEACSU, E. I. et at. Corrosion Protection of Steel Using ZnNiP Electroless Coatings. **Rev Chim (Bucharest)**, v. 64, n. 9, p.994-999 , 2013.

NEVES, C. F. C.; SCHVARTZMAN, M. M. A. M.; Variables search technique applied to gas separation. **Química Nova**. v.25, n 2, p.327-329, 2002.

OHTSUKA T.; KOMORI, A.; Study of initial layer formation of Zn-Ni alloy electrodeposition by in situ ellipsometry. **Electrochimica Acta**, v. 43, p. 21-22, 1998.

OLIVEIRA, E. M. **Desenvolvimento de banhos ácidos na presença de poliálcoois para eletrodeposição de liga Zn-Ni. Caracterização eletroanalítica do processo de deposição química, física e morfológica dos filmes de Zn-Ni.** Tese (Doutorado em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Química – Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2008.

ORDINE, A.; DIAZ, S.; MARGARIT, I.; Zn-Ni and Zn-Fe alloy deposits modified by P incorporation: Anticorrosion properties. **Electrochimica Acta**, v. 49, n.49, p. 2815-2823, 2004.

PANOSSIAN, Z. Banho de Níquel Tipo Watts: Parte VI – Ânodos de Níquel. **Revista Tratamento de Superfície**. 1996.

PEDROZA, G. A. G. **Efeito do ácido fórmico na eletrodeposição de ligas de Zn-Ni em substrato de aço.** 2013. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Salvador.

PERALTA-ZAMORA, P.; MORAIS, J. L.; NAGATA, N. Por que otimização multivariada? **Engenharia Sanitária e Ambiental**. v. 10, n. 2, p. 106-110, 2005.

PINTO, F. C. **Caracterização mecânica e microestrutural do aço API 5L - X65 soldado por feixe de elétrons.** 2011. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena.

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.

QIAO X.; Li H.; ZHAO W, Li D.; Effects of deposition temperature on electrodeposition of zinc–nickel alloy coatings. **Electrochimica Acta**, v. 89, n. 44, p. 771-777, 2013.

ROVENTI, G.; FRATESI, R.; DELLA GUARDIA, R. A.; Normal and anomalous codeposition of Zn–Ni alloys from chloride bath. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 30, n. 2, p. 173-179, 2000.

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**, v. 28, p. 69–76, 2003.

SANTANA, R. A. C. **Otimização do processo de eletrodeposição das ligas Co-Mo e Ni-Co-Mo para mitigar o efeito da corrosão.** 2007. Tese (Doutorado) – Doutorado em Engenharia de Processos, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

SILVA, A.I.F.; AFONSO, J.C.; SOBRAL, L.G S. Avaliação do efeito da concentração de carbonato na eletrodeposição de cobre sobre discos de aço-carbono. **Química Nova**, v. 31, n. 7, 2008.

SILVA, L. A. S.; SATHLER, L.; PAES, M. T. P.; **Alguns resultados de avaliação da resistência à corrosão de revestimentos comerciais alternativos ao cádmio.** In: CONFERENCIA SOBRE TECNOLOGIA DE EQUIPAMENTOS, 2002.

SILVA, M. C.; **Determinação Experimental da Tenacidade à Fratura da Zona Termicamente Afetada de Junta Soldada de Aço API 5L X80.** 2009. Tese (Doutorado em Engenharia) –Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

SILVA, P. S. G.; **Ligas de zinco de interesse tecnológico: estudo do revestimento anticorrosivo ZnAl e da eletrodeposição do semicondutor ZnTe.** 2006. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) – Pós-Graduação em Química Inorgânica. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

SILVA, S. C.; **Estudo da influência de parâmetros operacionais na eletrodeposição de ligas de Zn-Ni.** 2017. Tese (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas.

SOARES, P. A.; **Determinação da tenacidade à fratura do aço API X65 utilizado em tubos na indústria do petróleo e gás.** 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Espírito Santo.

SOUSA, Mikarla Baía de. **Estudo da caracterização da liga Cu-Cn-Ni obtida pelo processo da eletrodeposição.** 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande.

SPERB, A. L.; **Caracterização das ligas Zn-Ni eletrodepositadas a partir de soluções de cloreto.** 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola de Engenharia de Minas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre.

SRIMATHI S. N.; MAYANNA S. M.; Alkaline sulfate bath containing EDTA and citrate. **Metal Finishing**, v. 11, p. 35-38, 1985.

TICIANELLI, E.A.; GONZALEZ, E.R. **Eletroquímica**. São Paulo: EDUSP, 1998.

TOMACHUK, C. R.; **Codepósitos de ZnCo – Estudo do processo de sua eletrodeposição por corrente pulsada**. 1998. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas.

TOMACHUK, C. R.; COSTA, I.; Ligas de zinco para proteção contra a corrosão. **Tratamento de Superfícies**, v. 202, p. 27-32, [s.d.].

TOWNSEND, H.E.; Coated steel sheets for corrosion resistant automobiles. **Materials Performance**, v. 30, n. 10, p. 60-65, 1991.

TSYBULSKAYA, L. S.; GAEVSKAYA, T. V.; PUROVSKAYA, O. G.; BYK, T. V.; Electrochemical deposition of zinc–nickel alloy coatings in a polyligand alkaline bath. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, n. 3-4, p. 234-239, 2008.

VALOVA, E. et al. Incorporation of Zinc in Electroless Deposited Nickel-Phosphorus Alloys I. A Comparative Study of Ni-P and Ni-Zn-P Coatings Deposition, Structure, and Composition. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 148, n. 4, p. 266-273, 2001.

VEERARAGHAVAN, B. et al. Corrosion protection of steel using nonanomalous Ni-Zn-P coatings. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 150, n. 4, p. 131-139, 2003.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo: Edusp, 2003.

WU, Y.; CHANG, D.; KIM, D.; KWON, S.; Effects of 2-butyne-1,4-diol on structures and morphologies of electroplating Ni-W alloy. **Surface and Coatings Technology**, v. 162, n. 2-3, p. 269-275, 2003.

YEOMANS, S. R.; (Ed.) Galvanized Steel Reinforcement in Concrete. **Camberra**, 2004. cap. 6. Título do livro? Revista?

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

ZHANG. Z. et al. Cooperation behavior of iron and phosphorus in electrodeposition of zinc–iron–phosphorus coating. **Materials Chemistry and Physics**, v. 77, n. 2, p. 497-500, 2003.