



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA
LABORATÓRIO DE ELETROQUÍMICA E CORROSÃO**



ALDRIGHI LUIZ MARQUES DE OLIVEIRA

AVALIAÇÃO DO PROCESSO DA ELETRODEPOSIÇÃO NA OBTENÇÃO DA LIGA NiFeW

Campina Grande-PB, Abril/2012

ALDRIGHI LUIZ MARQUES DE OLIVEIRA

AVALIAÇÃO DO PROCESSO DA ELETRODEPOSIÇÃO NA OBTENÇÃO DA LIGA NiFeW

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

Área de Concentração: Fenômenos de Superfície e Reações

Orientadores: Prof. Dr. José Jailson Nicácio Alves

Prof. Dr. Shiva Prasad

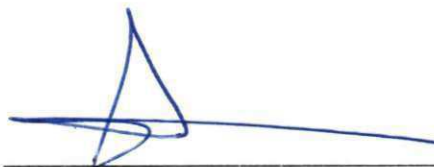
Campina Grande-PB, Abril/2012

ALDRIGHI LUIZ MARQUES DE OLIVEIRA

AVALIAÇÃO DO PROCESSO DA ELETRODEPOSIÇÃO NA OBTENÇÃO DA LIGA NiFeW

Dissertação avaliada em: 20/04/2012

BANCA EXAMINADORA:



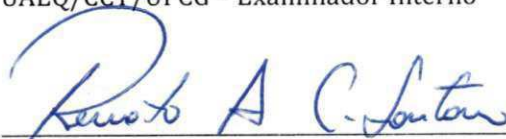
Prof. Dr. José Jailson Nicácio Alves
UAEQ/CCT/UFCG - Orientador



Prof. Dr. Shiva Prasad
UAE/CES/UFCG - Orientador



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



Prof. Dr. Renato Alexandre Costa de Santana
UAE/CES/UFCG - Examinador Externo

Campina Grande-PB, Abril/2012

DEDICATÓRIA

*Aos meus pais **Maria da Paz e Heronildes,***

DEDICO.

*Grandes mestres
são aqueles que ensinam pequenos seres
a se transformarem em grandes homens.*

(Aldrighi Oliveira)

AGRADECIMENTOS

Como tem sido sempre em minha jornada, agradeço acima de tudo a Deus, pela minha saúde e força para concluir este trabalho. A Ti meu Deus toda honra, glória e louvor.

Aos meus pais, Maria da Paz e Heronildes, que desde os meus primeiros passos me guiaram para o caminho do bem, sempre acreditando que eu posso chegar cada vez mais longe sem caminhar por caminhos adversos à vontade do Pai Eterno.

Às minhas irmãs, Maria Tereza, Adrcia e Dayanna pelo carinho, pelo incentivo, pela amizade tão bela.

Aos amigos Roni Andrade, Marizele Vale e Carlos Chahini por todo incentivo e apoio para concretização desse trabalho.

À coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFCG, em especial aos professores Romildo Brito e Jailson.

Ao Prof. Shiva Prasad, pela confiança e pelos ensinamentos que me guiam para um promissor caminho profissional.

Ao Prof. Renato Santana, pela amizade e confiança constante ao longo da realização dos estudos.

Ao CNPq por acreditar no projeto, dando todo apoio financeiro necessário.

Ao laboratório de caracterização de materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da UFCG.

E por fim ao grupo de pesquisa do Laboratório de Corrosão da Unidade Acadêmica de Engenharia Química da UFCG, onde ganhei uma nova família.

*"Ó Mestre, fazei que eu procure mais
consolar, que ser consolado;
compreender, que ser compreendido;
amar, que ser amado.
Pois, é dando que se recebe,
é perdoando que se é perdoado,
e é morrendo que se vive para a vida eterna."*

(Oração de São Francisco)

RESUMO

OLIVEIRA, Aldrighi Luiz Marques. **AVALIAÇÃO DO PROCESSO DA ELETRODEPOSIÇÃO NA OBTENÇÃO DA LIGA NiFeW**. Campina Grande: Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, 2012. Dissertação (Mestrado).

A corrosão é responsável por grande parte dos acidentes com petróleo que vem ocorrendo ultimamente, em especial nos casos de corrosão de oleodutos, gasodutos, tubulações que transportam derivados de petróleo e produtos químicos, causando prejuízo incalculável ao meio ambiente. O estudo proposto tem como finalidade desenvolver e otimizar uma nova liga NiFeW resistente à corrosão, caracterizando-a quanto a eficiência de deposição, morfologia, dureza e resistência à corrosão. Para a otimização do processo de eletrodeposição das ligas foram realizados planejamentos fatoriais completos 2^k , com 2 experimentos no ponto central. Avaliou-se quantitativamente a influência das variáveis de entrada bem como suas possíveis interações com a realização mínima de experimentos. Dentre da faixa de valores propostos no estudo realizado, os valores ótimos encontrados para a liga foram 0,025M sulfato de níquel, 0,005M sulfato de ferro e 0,300M tungstato de sódio, utilizando como parâmetros operacionais densidade de corrente de 50mA/cm^2 e temperatura do banho de 30°C ; com esses parâmetros foi possível alcançar uma eficiência de deposição de aproximadamente 26% e uma resistência à polarização de $1,960 \times 10^3 \Omega$. As ligas encontradas apresentaram brilho, aderência e boa resistência à polarização.

Palavras-chave: Eletrodeposição, corrosão, liga NiFeW.

ABSTRACT

OLIVEIRA, Aldrighi Luiz Marques. **EVALUATION OF ELECTRODEPOSITION PROCESS TO OBTAIN NiFeW ALLOYS**. Campina Grande: Post Graduate Program in Chemical Engineering, Federal University of Campina Grande, 2012. Master's Thesis.

Over the years, the corrosion is responsible for several accidents with petroleum that have been occurred. To prevent the corrosion effects it's necessary to develop advanced materials with high anti-corrosion properties. The electrodeposition has been one of the most important techniques in obtaining these materials and the operational parameters are well established and available in the literature. The proposal of this work is to develop and optimize the parameters to obtain a new NiFeW alloy with good anticorrosive properties. The optimization of the process was accomplished by a factorial design 2^k with 2 center points. The variables influence as well the interactions between them was evaluated. The results showed that the best bath composition was 0.025M nickel sulphate, 0.005M iron sulphate and 0.300M sodium tungstate, using as operational parameters 50mA/cm² current density and a temperature of 30°C, achieving a current efficiency of about 26% and a corrosion resistance of $1,960 \times 10^3 \Omega$. The obtained alloys showed brightness, adherence and good corrosion resistance.

Keywords: Electrodeposition, corrosion, NiFeW alloy.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	iii
LISTA DE SIGLAS	iv
NOMENCLATURA.....	v
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. MOTIVAÇÃO.....	2
1.2. OBJETIVO GERAL.....	3
1.3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. CORROSÃO.....	4
2.2. ELETRODEPOSIÇÃO.....	5
2.3. LIGAS METÁLICAS.....	6
2.4. LIGAS DE TUNGSTÊNIO.....	7
2.5. LIGAS NiFeW.....	8
2.6. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	9
2.7. PARÂMETROS DO SISTEMA.....	10
2.7.1. <i>Composição do Banho</i>	10
2.7.2. <i>Efeito da Temperatura</i>	10
2.7.3. <i>Efeito da Densidade de Corrente</i>	11
2.8. POLARIZAÇÃO.....	12
2.9. PASSIVAÇÃO.....	13
2.10. ENSAIOS DE CORROSÃO ELETROQUÍMICA.....	13
2.10.1. <i>Extrapolção das Retas de Tafel</i>	14
2.10.2. <i>Resistência à polarização</i>	15
2.10.3. <i>Impedância eletroquímica</i>	16

3. METODOLOGIA	19
3.1. DESCRIÇÃO DA METODOLOGIA DO PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO.....	19
3.2. OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DO BANHO ELETROLÍTICO.....	20
3.3. OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS.....	21
3.4. CARACTERIZAÇÃO DAS LIGAS.....	22
3.4.1. <i>Estudo da Superfície dos Depósitos</i>	22
3.4.2. <i>Composição Química das Ligas</i>	23
3.4.3. <i>Microdureza de Vickers</i>	23
3.4.4. <i>Medidas de Corrosão</i>	24
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
4.1. OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DO BANHO.....	25
4.1.1. <i>Morfologia do Depósito</i>	27
4.1.2. <i>Efeito dos Metais Constituintes da Liga</i>	28
4.1.3. <i>Resistência à Corrosão</i>	31
4.2. OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DE OPERAÇÃO.....	34
4.2.1. <i>Efeito da Densidade de Corrente e da Temperatura</i>	36
4.2.2. <i>Morfologia e Microdureza</i>	39
4.2.3. <i>Resistência à Corrosão</i>	44
5. CONCLUSÕES	46
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	47
7. REFERÊNCIAS	48

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA LEI DE TAFEL	15
FIGURA 2. CURVA DE POLARIZAÇÃO ESQUEMÁTICA EM ESCALA LINEAR.....	16
FIGURA 3. DIAGRAMA DE NYQUIST.....	17
FIGURA 4. DIAGRAMA DE BODE REPRESENTADO A IMPEDÂNCIA DE UM SISTEMA ELETROQUÍMICO DE CORROSÃO EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA ANGULAR	18
FIGURA 5. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA CÉLULA ELETROLÍTICA.....	19
FIGURA 6. PGSTAT30 PARA ELETRODEPOSIÇÃO E ANÁLISE DE CORROSÃO DA LIGA ESTUDADA	20
FIGURA 7. MEV DA SUPERFÍCIE DO DEPÓSITO DE MELHOR RESISTÊNCIA À CORROSÃO COM AMPLIAÇÃO DE 2000x E 3000x.....	27
FIGURA 8.A SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA LIGA NiFeW PARA A RESISTÊNCIA À CORROSÃO EM FUNÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE SULFATO DE NÍQUEL E SULFATO DE FERRO	28
FIGURA 8.B SUPERFÍCIE DE CONTORNO DA LIGA NiFeW PARA A RESISTÊNCIA À CORROSÃO EM FUNÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE SULFATO DE NÍQUEL E SULFATO DE FERRO.....	29
FIGURA 9.A SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA LIGA NiFeW PARA A RESISTÊNCIA À CORROSÃO EM FUNÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE SULFATO DE NÍQUEL E TUNGSTATO DE SÓDIO.....	29
FIGURA 9.B SUPERFÍCIE DE CONTORNO DA LIGA NiFeW PARA A RESISTÊNCIA À CORROSÃO EM FUNÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE SULFATO DE NÍQUEL E TUNGSTATO DE SÓDIO.....	30
FIGURA 10.A SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA LIGA NiFeW PARA A RESISTÊNCIA À CORROSÃO EM FUNÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE SULFATO DE FERRO E TUNGSTATO DE SÓDIO	30
FIGURA 10.B SUPERFÍCIE DE CONTORNO DA LIGA NiFeW PARA A RESISTÊNCIA À CORROSÃO EM FUNÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE SULFATO DE FERRO E TUNGSTATO DE SÓDIO	31
FIGURA 11. CURVA DE POLARIZAÇÃO DA LIGA NiFeW PARA O EXPERIMENTO DE MAIOR RESISTÊNCIA À POLARIZAÇÃO.....	32
FIGURA 12. DIAGRAMA DE IMPEDÂNCIA RELACIONADO POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO DA LIGA DE NiFeW	33
FIGURA 13. DIAGRAMA DE IMPEDÂNCIA RELACIONADO AO PONTO (A) DA LIGA NiFeW	33
FIGURA 14. DIAGRAMA DE IMPEDÂNCIA RELACIONADO AO PONTO (B) DA LIGA NiFeW	33
FIGURA 15. DIAGRAMA DE IMPEDÂNCIA RELACIONADO AO PONTO (C) DA LIGA NiFeW	34

FIGURA 16.A SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA EFICIÊNCIA DE DEPOSIÇÃO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E DENSIDADE DE CORRENTE	37
FIGURA 16.B SUPEFÍCIE DE CONTORNO DA EFICIÊNCIA DE DEPOSIÇÃO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E DENSIDADE DE CORRENTE.....	38
FIGURA 17.A SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA RESISTÊNCIA À POLARIZAÇÃO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E DENSIDADE DE CORRENTE. 38	
FIGURA 17.B SUPEFÍCIE DE CONTORNO DA RESISTÊNCIA À POLARIZAÇÃO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E DENSIDADE DE CORRENTE.....	39
FIGURA 18. CORTE TRANSVERSAL DO DEPÓSITO COM 200 μ M DE ESPESSURA	40
FIGURA 19. MEV DA SUPERFÍCIE DO DEPÓSITO DE MELHOR RESISTÊNCIA À CORROSÃO COM AMPLIAÇÃO DE 2000X E 3000X.....	40
FIGURA 20. EFEITO DA COMPOSIÇÃO DA LIGA NA MICRODUREZA DE VICKERS.....	41
FIGURA 21.A SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA MICRODUREZA DE VICKERS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E DENSIDADE DE CORRENTE....	43
FIGURA 21.B SUPEFÍCIE DE CONTORNO DA MICRODUREZA DE VICKERS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E DENSIDADE DE CORRENTE....	43
FIGURA 22. EXEMPLOS DE MICRORACHADURAS NA SUPERFÍCIE DO DEPÓSITO.....	44
FIGURA 23. CURVA DE POLARIZAÇÃO DA LIGA NiFeW PARA O EXPERIMENTO DE MAIOR RESISTÊNCIA À POLARIZAÇÃO PARA OS PARÂMETROS OPERACIONAIS E DO BANHO.....	45
FIGURA 24. DIAGRAMA DE IMPEDÂNCIA RELACIONADO AO POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO DA LIGA NiFeW	45

LISTA DE TABELAS

TABELA 01. COMPOSIÇÃO DO BANHO ELETROLÍTICO DA LIGA NiFeW	21
TABELA 02. VARIÁVEIS REAIS E CODIFICADOS DA MATRIZ DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 2 ³	21
TABELA 03. VARIÁVEIS REAIS E CODIFICADOS DA MATRIZ DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 2 ²	22
TABELA 04. MATRIZ DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2 ³	26
TABELA 05. RESULTADOS ANOVA PARA A RESISTÊNCIA À POLARIZAÇÃO	27
TABELA 06. MATRIZ DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2 ²	34
TABELA 07. RESULTADOS ANOVA PARA A EFICIÊNCIA CATÓDICA DA LIGA NiFeW	36
TABELA 08. RESULTADOS ANOVA PARA A RESISTÊNCIA À POLARIZAÇÃO DA LIGA NiFeW	36
TABELA 09. RESULTADOS DA MICRODUREZA DE VICKERS	41
TABELA 10. RESULTADOS ANOVA PARA A MICRODUREZA DE VICKERS DA LIGA NiFeW	42

LISTA DE SIGLAS

ANOVA – Análise de variância

ASMT – American Society for Testing and Materials (Sociedade Americana para Testes e Materiais)

EDX – Energia dispersiva de raios-x

EIE – Espectroscopia de impedância eletroquímica

HV – Hardness of Vickers (microdureza de Vickers)

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MINITAB – Software estatístico e de gerenciamento de processos

MSR – Metodologia de superfícies de respostas

PETROBRAS S.A. – Petróleo Brasileiro S.A.

PGSTAT – Potenciostato e galvanostato

PPL – Polarização potenciodinâmica linear

UFCG – Universidade Federal de Campina Grande

NOMENCLATURA

Letras Latinas

$at_{\%}$	Fração atômica	[%]
E_{corr}	Potencial de Corrosão	[V]
Eff	Eficiência de deposição	[%]
f	Frequência	[Hz]
F	Teste de Fischer	[-]
gf	Grama-força	[g · m · s ⁻²]
i	Corrente elétrica	[A]
M	Concentração molar	[mol · L ⁻¹]
p	Probabilidade Estatística	[-]
OCP	Potencial de circuito aberto	[V]
R_p	Resistência à polarização	[Ω]
R^2	Regressão linear	[%]
X	Reatância	[Ω]
$wt_{\%}$	Fração mássica	[%]
Z	Impedância	[Ω]

Letras Gregas

α	Erro estatístico	[%]
ϕ	Ângulo fase	[-]
η	Polarização	[Ω]
μ	Prefixo de medida do SI	[10 ⁻⁶]
ω	Frequência angular	[rad / s]

1. INTRODUÇÃO

O processo de corrosão se caracteriza pela transformação de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente (PEREZ, 2004). Os problemas causados pela corrosão são frequentes e ocorrem nas mais variadas atividades, sendo responsável por grande parte dos acidentes com petróleo que vem ocorrendo ultimamente (MOURA, 2005).

Os materiais metálicos podem ter sua resistência à corrosão ampliada pela utilização de métodos de proteção anti-corrosiva; são métodos baseados na modificação do processo, do meio corrosivo, do metal e nos revestimentos protetores (ABOUATALLAH *et al.*, 2001). Uma forma de se minimizar a corrosão em materiais metálicos é revesti-los com outros materiais. Nesse contexto a eletrodeposição, também conhecida como revestimento galvânico, aparece como um método muito utilizado na obtenção de revestimentos metálicos resistentes à corrosão e ao desgaste mecânico. Através desse processo é possível obter materiais metálicos com propriedades satisfatórias como dureza, resistência à corrosão, propriedades catalíticas, boa ductibilidade etc (GÓMEZ *et al.*, 2004; NASU *et al.*, 2004).

De modo geral, seu propósito é alterar as características da superfície, tais como prover uma aparência melhorada, elevar a resistência à abrasão e a agentes corrosivos. A eletrodeposição pode ser utilizada na obtenção de ligas metálicas, as quais apresentam propriedades alteradas em relação ao material inicial, visando, entre outras coisas, a redução dos custos de produção (BELTOWSKA, 2002).

O processo de formação de ligas à base de tungstênio é considerado um processo de eletrodeposição induzido (GÓMEZ *et al.*, 2005). Isso se deve ao fato do tungstênio não se depositar sozinho, uma vez que sua redução é incompleta em solução aquosa (SUBRAMANIA *et al.*, 2004). Sendo assim, a deposição do tungstênio só é possível na presença de outro metal, conhecido como indutor, que normalmente faz parte do grupo do ferro (Co, Fe, Ni) (GÓMEZ *et al.*, 2004; PELLICER *et al.*, 2006). A adição de tungstênio na liga leva a formação de ligas mais resistentes à corrosão (GÓMEZ *et al.*, 2006), mas se o

objetivo for à obtenção de ligas com aplicação em materiais magnéticos, deve-se aumentar a concentração de níquel (GÓMEZ *et al.*, 2006; PELLICER *et al.*, 2006). Um exemplo dessas ligas é a de NiFeW que pode ter diferentes aplicações dependendo da composição empregada dos elementos constituintes na obtenção da liga.

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

No intuito de dar continuidade às pesquisas que já foram inicialmente desenvolvidas no laboratório de corrosão da Universidade Federal de Campina Grande, pretende-se estudar as ligas NiFeW, realizando um estudo de determinação dos parâmetros ótimos de composição do eletrólito e de operação dessas ligas. Para tais estudos foram utilizados planejamentos experimentais fatoriais completos, podendo, assim, caracterizar essas ligas quanto a sua eficiência de deposição, dureza e resistência à corrosão através de técnicas eletroquímicas.

1.1. Motivação

Os estudos e pesquisas que visam combater dois dos maiores inimigos das operações industriais – a fadiga e a corrosão dos materiais – vem se tornando cada vez mais atual, embora o uso dos metais seja muito antigo (COPPE, 2011). O desenvolvimento industrial das últimas décadas pôs em evidência este problema, pois, além do meio ambiente tornar-se mais agressivo aos metais devido ao aumento da poluição ambiental, o custo da corrosão representa uma importante porcentagem do produto interno do país (GENTIL, 2003).

A descoberta de reservas gigantes de petróleo e gás na camada do pré-sal trouxe um grande desafio para o país, à Petrobras e à comunidade científica brasileira: transpor o patamar tecnológico para viabilizar a exploração em poços situados a 300 quilômetros da costa, sob uma camada de até 3 mil metros de água e 4 mil metros de sal e sedimentos. As refinarias em todo o Brasil necessitam cada vez mais de revestimentos que atendam requisitos como resistência química e mecânica, alta produtividade e baixos custos (COPPE, 2011).

O processamento cada vez maior de óleo pesado expõe os equipamentos de refino a condições mais severas de operação (temperaturas e taxas de corrosão e erosão mais elevadas) levando à busca de materiais mais resistentes. Para prolongar a vida útil destes equipamentos pode-se realizar uma proteção superficial, hardfacing. Este pode ser obtido pela aplicação de um material (revestimento) duro e resistente ao desgaste na superfície de outro que atenda às exigências estruturais (substrato) através de um processo de eletrodeposição, por exemplo. A literatura ainda faz referência ao processo de eletrodeposição, por produzir depósitos com estruturas mais refinadas quando comparadas aos outros processos de revestimentos, além de permitir obter depósitos homogêneos, com boas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão (BOND, 2008).

1.2. Objetivo Geral

O presente trabalho propõe a otimização dos parâmetros de composição do eletrólito e do sistema para o desenvolvimento de novas ligas metálicas contendo tungstênio, buscando diminuir a deterioração ocasionada pelo efeito corrosivo.

1.3. Objetivos Específicos

Como objetivos específicos pode-se citar:

- Obtenção de ligas de W com os metais Ni e Fe;
- Avaliar a influência dos parâmetros do banho para obtenção das ligas;
- Avaliar a influência dos parâmetros de operação – densidade de corrente e temperatura - para obtenção das ligas;
- E caracterizar essas ligas quanto a sua eficiência de deposição, dureza e resistência à corrosão.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Corrosão

A corrosão é sem dúvida uma das formas mais importantes de desgaste dos metais (GENTIL, 2003). Além das perdas diretas, a corrosão é também responsável por numerosas perdas indiretas, tais como paradas não programadas de equipamentos e sistemas, perdas de produtos por vazamentos, dentre outras causas. No seu todo esse fenômeno assume uma grande importância na vida moderna, que não pode prescindir dos metais e suas ligas (SILVA, 2006).

Sendo a corrosão, em geral, um processo espontâneo, está constantemente transformando os materiais metálicos de modo que a durabilidade e desempenho dos mesmos deixam de satisfazer os fins a que se destinam. A corrosão é um fenômeno que limita o tempo de vida útil de materiais metálicos quando submetido à ação de agentes agressivos. Podendo manifestar-se sobre diversos tipos de materiais, sejam metálicos como aços ou ligas, ou não metálicos, como plásticos, cerâmicas e concreto (GENTIL, 2003).

Hashimoto et al. (2000), afirmam que a resistência à corrosão dos materiais metálicos depende da composição, da estabilidade, da uniformidade e da cinética de formação do filme de passivação. Quando uma liga metálica apresenta uma rápida cinética de formação do filme de passivação e elevada concentração de espécies formadoras deste filme com grande estabilidade química, a resistência à corrosão dependerá somente da uniformidade do filme formado e de sua aderência. A natureza homogênea da superfície das ligas metálicas amorfas pode produzir filmes de passivação altamente uniformes, aderentes e com elevada estabilidade química.

Como a corrosão tem sua base científica bem definida, deve-se inicialmente procurar esclarecer os mecanismos dos processos corrosivos, a fim de indicar os métodos adequados para proteção ou mesmo modificações de projetos (GENTIL, 2003).

As formas de corrosão podem ser apresentadas considerando-se a aparência, ou forma de ataque e as diferentes causas da corrosão e seus mecanismos (NAGEL, 1982). Assim, pode-se ter corrosão segundo a morfologia, as causas ou mecanismos, os fatores mecânicos, o meio corrosivo e a localização do ataque. A caracterização da forma de corrosão auxilia bastante no esclarecimento do mecanismo e na aplicação de medidas adequadas de proteção (GENTIL, 2003).

2.2. Eletrodeposição

Recobrimentos metálicos tem recebido notável atenção no que diz respeito a sua caracterização e propriedades químicas e físicas, que lhes conferem características tecnológicas importantes. A obtenção de ligas é de grande interesse em virtude de suas propriedades químicas e mecânicas serem geralmente superiores àquelas obtidas pela deposição de um só elemento (HAMID, 2003; TSAI *et al.*, 2001).

* A eletrodeposição é um dos métodos mais importantes para a produção comercial de películas metálicas protetoras. É o método mais comumente utilizado para obtenção de revestimentos que conciliam elevada resistência à corrosão e ao desgaste mecânico. Tais características possibilitam sua aplicação em indústrias eletroeletrônicas para produção de circuitos impressos, bem como na indústria automotiva para obtenção de recobrimentos mecanicamente resistentes, entre outras (RICQ *et al.*, 2001; JARTYCH *et al.*, 2001; GÓMEZ *et al.*, 2001).

Um dos fatores convenientes no processo de eletrodeposição é a possibilidade de ocorrer inclusões de elementos não metálicos, como boro, fósforo, carbono entre outros, pela codeposição destes com metais (GÓMEZ *et al.*, 2003). Pesquisadores mencionam que este tipo de inclusão pode afetar as propriedades elétricas, magnéticas e mecânicas, bem como a resistência à corrosão dos depósitos. Portanto, tamanho de grãos ultrafinos e inclusões, especialmente de boro e fósforo, conduzem a estruturas amorfas que possuem excelentes resistências à corrosão e ao desgaste mecânico, além de proporcionar aumento na dureza do material (SILVA, 2005).

A espessura da película e suas propriedades são proporcionais ao tempo de deposição, à densidade de corrente aplicada, concentração dos sais, temperatura do banho, presença de aditivos e natureza do metal base (catodo) (PRASAD & MARINHO, 2003). A operação

satisfatória de um eletrólito de deposição requer o controle de, no mínimo, três variáveis, a saber: composição química do banho, temperatura e densidade de corrente catódica. Estas variáveis exercem influência entre si de tal forma que se uma delas for alterada dever-se-á alterar as outras (MOURA, 2005).

2.3. Ligas Metálicas

Com o propósito de se obter propriedades específicas, dois ou mais metais podem ser codepositados como uma liga metálica, resultando propriedades superiores àquelas oriundas da eletrodeposição de um simples metal (ASM, 1987).^{*}

O desenvolvimento de revestimentos metálicos cada vez mais resistentes à corrosão e ao desgaste mecânico, bem como a substituição de processos poluentes por processos menos agressivos ao meio ambiente, tem originado inúmeros estudos na área de eletrodeposição de ligas (SONG *et al.*, 2002; DOLATI *et al.*, 2003; WATANABLE & WANG, 2003; PARENTE *et al.*, 2001; KANG & LALVANI, 1992; KANG *et al.*, 1995; CHEN *et al.*, 2004.a; MARINHO *et al.*, 2002; TSAI & WU, 1991). Os mecanismos de proteção dessas ligas envolvem além da formação dos filmes de passivação, o aumento da concentração de metais nobres na superfície, como o tungstênio, o que diminui a atividade anódica e a velocidade de dissolução da liga, ou ainda aumenta a atividade catódica (ARAVINDA *et al.*, 2000; HABAZAKI *et al.*, 2002; DELPHINE *et al.*, 2003; NAVARRO *et al.*, 2005).

Dentre os vários materiais obtidos por esta técnica, as ligas metálicas amorfas vêm despertando interesse crescente (CRNKOVIC *et al.*, 2004; ELIAZ *et al.*, 2005). As ligas metálicas amorfas constituem uma nova classe de materiais em virtude de suas propriedades mecânicas, magnéticas, elétricas, catalíticas e de resistência à corrosão (KRAMER, 1934). Devido a essas propriedades, decorrência direta da estrutura homogênea, é permitido um comportamento diferente em relação às ligas cristalinas (OLIVEIRA *et al.*, 2009).

A adição de elementos metálicos às ligas amorfas deve produzir aumento da resistência à corrosão (PRASAD *et al.*, 2000). O elemento adicionado pode ser classificado em três grupos, em função do seu papel no aumento da resistência à corrosão. O primeiro grupo pode citar-se como exemplo, o cromo que acima de um determinado percentual, forma seu próprio filme de passivação e é considerado um elemento que pode conferir maior resistência à corrosão as ligas amorfas. O segundo grupo são as ligas amorfas de tungstênio

com metais do grupo do ferro. A adição desses elementos em alguns casos específicos pode ser benéfico para formação do filme de passivação da liga. O terceiro grupo é constituído de elementos como o W, V, Mo, Ti, Cu dentre outros que são adicionados com intuito de conferir propriedades muito especiais às ligas, tais como: elevada resistência à corrosão em meio alcalino e ácido, elevada dureza e resistência ao desgaste mesmo em condições operacionais sob sollicitação mecânica (CHEN *et al.* 2004.b).

Os parâmetros relacionados à obtenção de ligas amorfas são baseados quase que totalmente no empirismo, cada parâmetro tem influência independente ou dependente com um ou mais parâmetros dependendo de cada liga estudada, daí a dificuldade de se obter resultados satisfatórios acerca deste assunto (PRASAD, 1996).

2.4. Ligas de Tungstênio

O caso específico da eletrodeposição do tungstênio oferece um considerável interesse em virtude das propriedades incomuns características deste metal, dentre as quais, pode-se citar: de todos os metais, o tungstênio apresenta o mais elevado ponto de fusão (3.416°C), o que inviabiliza sua deposição por meio térmico sobre outros metais; possui o menor coeficiente de dilatação térmica linear ($4,3 \times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$); é um dos metais mais densos ($19,3 \text{ g/cm}^3$); conserva sua elevada dureza mesmo em altas temperaturas; possui alta resistência à corrosão e não é atacado a temperatura ambiente por nenhum ácido mineral simples (TSAI *et al.*, 2001). Em função dessa combinação de propriedades, o tungstênio tem encontrado inúmeras aplicações na indústria e na engenharia, tais como: inserção no vidro pyrex, filamento de lâmpada, contatos elétricos, ligas de alta dureza e de alta resistência à corrosão (MARINHO *et al.*, 2002).

A literatura relata que a eletrodeposição do tungstênio no estado puro, seja a partir de soluções aquosas ou orgânicas, não tem sido conseguida com êxito. Mas a deposição conjunta com metais do grupo do ferro tem sido realizada com sucesso, tanto em meio alcalino como em meio ácido (BRENNER, 1963; BRENNER *et al.*, 1947; CAPEL *et al.*, 2003; METZLER *et al.*, 2003). Os eletrólitos usualmente contêm o tungstênio na forma de tungstato, ao lado de metais do grupo do ferro e de agentes complexantes (HAMID, 2003; MIZUSHIMA *et al.*, 2005). Diferentes mecanismos tem sido propostos para explicar a codeposição induzida do tungstênio nestas ligas, sendo o mais aceito o que presume a formação de complexos mistos

do tungstênio com metal do grupo do ferro como precursores para a codeposição (METZLER *et al.*, 2003; YOUNES-METZLER *et al.*, 2003).

A maioria das publicações sobre ligas eletrodepositadas contendo tungstênio refere-se à otimização da composição química dos eletrólitos e dos parâmetros operacionais de eletrodeposição (WU *et al.*, 2004). Alguns estudos tem sido desenvolvidos, buscando uma melhor compreensão do efeito dos tratamentos térmicos sobre a microestrutura desses sistemas. Contudo, ainda são poucas as publicações disponíveis abordando esse tema (CAPEL *et al.*, 2003).

A adição de W a ligas metálicas binárias, melhora a resistência de corrosão (GAO *et al.*, 2004) e a qualidade dos depósitos, porém os resultados da estrutura interna e superficial dos depósitos ainda não são considerados ideais (DONTEN *et al.*, 2000).

Para Lima-Neto *et al.* (2006) as propriedades físico-químicas e eletroquímicas das ligas contendo tungstênio podem potencialmente substituir revestimentos de Cr dentro de aplicações industriais.

2.5. Ligas NiFeW

A eletrodeposição de ligas NiFe tem mostrado excelentes propriedades como alta resistência à abrasão e corrosão, além de boas propriedades elétricas e magnéticas. Ainda, a eletrodeposição dessas ligas de baixa porosidade pode ser realizada em superfícies irregulares e sobre vários materiais como aço, ligas de alumínio, plástico, vidro e cerâmica. Dessa forma, os revestimentos de NiFe são amplamente utilizados em diferentes áreas industriais como engenharia química, mecânica, automóveis, eletrônicos, aeroespacial, etc (GAO *et al.*, 2006).

Muitos estudos sobre ligas de FeW, NiW e NiFe tem sido realizados devido às excelentes propriedades desses materiais. De acordo com a literatura, as ligas ternárias NiFeW podem exibir propriedades chave que as ligas binárias não apresentam, podendo ainda eliminar propriedades indesejadas existentes nos depósitos binários (GAO *et al.*, 2006; HE *et al.*, 2007; HUANG *et al.*, 2007). Ligas ricas em ferro mostram alta resistência à corrosão e ao escurecimento. Ligas ricas em níquel tem alta refletibilidade e propriedades magnéticas únicas (ADELKHANI, 2009). A adição de tungstênio a essas ligas melhora a microdureza, a resistência ao desgaste, resistência à corrosão, estabilidade térmica e aumenta a temperatura de oxidação (SANTANA *et al.*, 2007; FENGJIAO, 2007).

2.6. Planejamento Experimental

Um dos problemas mais comuns que um experimentador pode enfrentar é a determinação da influência de uma ou mais variáveis sobre outra variável de interesse. Esse problema pode ser encarado como um caso geral em que certo número de fatores, $Fat_1, Fat_2, \dots, Fat_k$, atuando sobre o sistema em estudo, produz as respostas $Resp_1, Resp_2, \dots, Resp_j$. O sistema é considerado como uma função desconhecida que atua sobre as variáveis de entrada (os fatores) e produz como saída às respostas observadas.

A primeira coisa a fazer, no planejamento experimental, é determinar quais são os fatores e as respostas de interesse para o sistema que se deseja estudar. Em seguida é preciso definir claramente que objetivo se pretende alcançar com os experimentos, porque isso determinará que tipo de planejamento experimental deve ser utilizado (BARROS-NETO *et al.*, 2005).

Um planejamento fatorial requer a execução de experimentos para todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores. Cada um desses experimentos em que o sistema é submetido a um conjunto de níveis definido, é um ensaio experimental. Para estudar o efeito de qualquer fator sobre a resposta é preciso fazê-lo variar e observar o resultado dessa variação. Havendo k fatores, isto é, k variáveis controladas pelo experimentador, o planejamento de n níveis irá requerer a realização de nk ensaios diferentes, sendo chamado por isso de planejamento fatorial nk (BARROS *et al.*, 1996; BOX *et al.*, 1978). O planejamento fatorial experimental apresenta muitas vantagens sobre outros métodos univariantes. Neste método os fatores são simultaneamente variados no tempo e não um-a-um como nos métodos clássicos, permitindo observarem-se as interações antagônicas e a sinergia envolvendo os fatores analisados. Métodos univariantes são incapazes de medir estas interações e por esta razão não são efetivos como técnicas de otimização (GRUM & SLABE, 2004; RAVIKUMAR *et al.*, 2007).

Métodos clássicos e convencionais para estudar um processo mantendo outros fatores envolvidos a um nível constante não especificado não descrevem o efeito da combinação entre os fatores envolvidos. Estas limitações do método clássico podem ser eliminadas pela otimização do efeito de todos os parâmetros de forma coletiva pelo modelo estatístico experimental como a Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) (MURAT, 2002). MSR é uma coleção de técnicas matemáticas e estatísticas usada para desenvolvimento, melhoramento e otimização de processos, e pode ser usada para avaliar a significância relativa

de muitos fatores que são afetados por interações complexas. O objetivo principal da MSR é determinar as condições ótimas de operação para um sistema ou determinar uma região que satisfaça as especificações operacionais (RAVIKUMAR *et al.*, 2005).

2.7. Parâmetros do Sistema

Os parâmetros que influenciam um sistema eletrolítico são distribuídos em parâmetros do banho e parâmetros operacionais. Os parâmetros do banho são representados pela composição do banho enquanto os parâmetros de operação englobam a temperatura do sistema, a densidade de corrente, a agitação mecânica e relações geométricas dos eletrodos (PRASAD, 1996; SANTANA, 2003).

2.7.1. Composição do Banho

A solução eletrolítica pode conter substâncias que servem como agentes quelantes, estabilizantes e niveladores. Entre eles estão o citrato de sódio (complexante) e o sulfato de amônia (estabilizador). Acredita-se que o citrato de sódio reage com o indutor (sais de metais do grupo do ferro) e os sais de tungstênio, formando complexos estáveis que possuem potenciais de redução próximos, o que ajuda na eletrodeposição dos mesmos. A taxa de eletrodeposição de sais de tungstênio depende principalmente da concentração do agente indutor presentes no eletrólito, uma vez que ocorrendo a eletrodeposição de íons complexos do indutor, ele irá induzir os íons complexos do tungstênio, causando sua eletrodeposição (BRENER, 1963; PRASAD, 1996; SANTANA *et al.*, 2006).

2.7.2. Efeito da Temperatura

O efeito da temperatura sobre a composição das ligas eletrodepositadas pode estar relacionado à mudança no potencial de equilíbrio da polarização, da concentração do metal na camada de difusão e da eficiência da corrente catódica (SANTANA, 2006).

Com o aumento da temperatura, os potenciais de deposição dos metais usualmente tornam-se mais nobres, porque diminuem a polarização. 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 (BRENER *et al.*, 1947; LIETZKE & HOLT, 1948).

Esse é o mecanismo mais importante pelo qual a temperatura afeta a composição das ligas eletrodepositadas. Uma vez que nos sistemas de deposição regular das ligas, o metal mais nobre sempre se deposita preferencialmente, o efeito da temperatura corresponderá, sempre, a um aumento do conteúdo do metal mais nobre do depósito.

O efeito da temperatura sobre a composição das ligas depositadas nas codeposições irregular e anômala, respectivamente, não é consistente, ao contrário do que ocorre nos sistemas de deposição regular de ligas. Muitas vezes já foram observadas tendências indeterminadas de composição de ligas com a temperatura (GLASSTONE & SPEAKMAN, 1931; YOUNG & STRUYK, 1946).

2.7.3. Efeito da Densidade de Corrente

O efeito da densidade de corrente pode ser examinado sob o aspecto de controle da difusão e do potencial do catodo; este último efeito é particularmente elevado quando o potencial do catodo é grandemente modificado. Um aumento na densidade de corrente torna mais negativo o potencial do catodo e, portanto, as condições de deposição aproximam-se do potencial do metal menos nobre, aumentando a proporção do metal menos nobre no depósito. De acordo com a teoria da difusão simples, a taxa de deposição de um metal tem um valor limite superior, que está determinado pela taxa em que os íons podem mover-se através da camada de difusão do catodo (PRASAD *et al.*, 2000).

A uma determinada densidade de corrente, a taxa de deposição do metal mais nobre está relativamente muito mais próximo do seu valor limite do que aquele do metal menos nobre. Um aumento na densidade de corrente, portanto, será seguido, principalmente, por um aumento na taxa de deposição do metal nobre (SANTANA *et al.*, 2003), contudo não poderá ser formulada nenhuma regra geral, uma vez que os efeitos dependem das propriedades específicas de cada sistema de deposição de liga (GLASSTONE & SPEAKMAN, 1931).

Na prática, as peças que serão revestidas possuem geometrias diversas, existindo muitas vezes, dificuldades em se realizar o cálculo da área para fixação de uma corrente adequada. Além disso, a distribuição de corrente na peça não é uniforme, o que faz com que as densidades de corrente, nas várias regiões da peça, sejam diferentes. Caso este parâmetro não seja levado em consideração, ao se aplicar uma determinada densidade de corrente, poderão existir regiões na peça cuja densidade de corrente seja inferior ao limite mínimo. Como resultado, será obtido uma deposição com regiões revestidas de qualidade desejada e

outras com qualidade não-desejada. Sendo assim, é aconselhável a adoção do valor médio da faixa de densidades de correntes recomendadas pelo fornecedor do processo de eletrodeposição em questão (TICIANELLI & GONZALEZ, 1998).

O aumento da densidade de corrente favorece o aumento da redução de hidrogênio que é considerada uma das reações mais importantes que ocorre no catodo. Quando houver um apreciável desprendimento de hidrogênio, o depósito provavelmente será quebradiço e irregular, sob estas condições, os depósitos obtidos geralmente são esponjosos e pouco aderentes. Uma outra desvantagem da produção de hidrogênio no catodo é que contribui para a formação da corrosão localizada. De acordo com a literatura as moléculas de hidrogênio formadas na superfície do catodo deve se desprender da superfície metálica para borbulhar no banho e, finalmente, escapar para a atmosfera. Esta situação pode ser evitada com a adição de substâncias tensoativas no banho que abaixam a tensão interfacial, e facilitam o desprendimento das bolhas de hidrogênio (PRASAD, 1996).

2.8. Polarização

Quando o potencial de um eletrodo está deslocado, em relação ao seu potencial de equilíbrio, diz-se que o mesmo está polarizado (WOLYNEC, 2003).

A velocidade de corrosão de um material, em um determinado meio, é diretamente influenciada pela polarização, e esta não depende somente da natureza do metal e do eletrólito, mas também da área exposta do eletrodo e da relação entre a área anódica e catódica. Os fenômenos de polarização promovem a aproximação dos potenciais das áreas anódicas e catódicas e produzem aumento na resistência ôhmica do circuito, limitando a velocidade do processo corrosivo (SILVA, 2006).

Em função das causas do fenômeno, a polarização pode ser classificada como:

- **Polarização por concentração** ($\eta_{conc.}$) é causada pela variação da concentração que ocorre entre a área do eletrodo que está em contato com eletrólito e o resto da solução;
- **Polarização por ativação** ($\eta_{ativ.}$), é decorrente de uma barreira energética existente para que a transferência eletrônica possa ocorrer (energia de ativação);

- **Polarização ôhmica** (η_Ω), resulta de uma queda de $I R$, onde I é a densidade de corrente que circula em uma célula eletroquímica e R representa a resistência existente entre eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho.

2.9. Passivação

Existem situações em que a velocidade de dissolução (corrosão) de um metal em determinado meio é cineticamente limitada; nestas situações, este caráter aparentemente inerte ocorre quando o potencial do metal está deslocado de seu valor reversível. Assim, quando o potencial excede aquele que corresponde ao equilíbrio entre o metal e seu óxido, forma-se óxido ou hidróxido na superfície do metal. Dessa maneira, filmes com características especiais podem formar-se na superfície metálica, diminuindo a velocidade de dissolução do metal. Nessa condição diz-se que o metal está passivado (Wolyneec, 2003).

A resistência à corrosão de uma liga em uma dada situação é maior, quanto mais extensa for à região de passivação e menor a densidade de corrente da região ativo-passivo (de passivação) (Silva, 2006).

2.10. Ensaios de Corrosão Eletroquímica

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

A extrapolação das retas de Tafel e a medida da resistência a polarização são métodos experimentais de ensaios eletroquímicos. Estes ensaios fornecem informações sobre a velocidade de corrosão controlada pela transferência de carga (polarização por ativação) (SILVA, 2006).

2.10.1. Extrapolação das Retas de Tafel

Através da 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/eletrolito. No equilíbrio, a velocidade da reação de oxidação é igual à de redução tendo a denominação especial densidade de corrente de troca, sendo este também um parâmetro que caracteriza a reação.

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

Sendo a corrente anódica igual à corrente de corrosão que circula no metal no potencial de corrosão (E_{Corr}), o valor da corrente neste ponto será sempre zero, embora esteja ocorrendo um processo corrosivo e, portanto, nele circule uma corrente. Neste caso a corrente de corrosão só poderá ser determinada por métodos indiretos. Um método que pode ser aplicado está baseado na extrapolação das curvas de Tafel.

A relação entre corrente e sobretensão de atividade foi deduzida por Butler-Volmer para casos de equilíbrio eletroquímico (WEST, 1970). A equação de Butler-Volmer constitui a equação da cinética de eletrodo, esta é bastante complexa e não permite que η seja expresso em função de i . Nos casos de corrosão, utiliza-se uma analogia às equações de Butler-Volmer, verificada por Tafel,

$$\eta = a + b \log i \quad (\text{Lei de Tafel}) \quad (1)$$

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

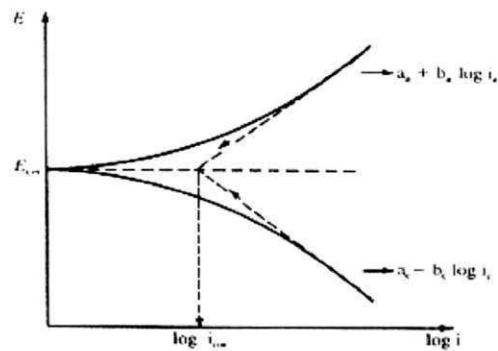


Figura 01: Representação gráfica da lei de Tafel.

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

A equação de Butler-Volmer e, em consequência, a própria equação de Tafel seguem da suposição de que a velocidade de reação que ocorre na interface é determinada por uma barreira energética de ativação situada dentro da dupla camada elétrica, razão pela qual a sobretensão que aparece nessas equações é chamada de sobretensão de ativação. Existem outras formas de polarização, porém, as equações de Butler-Volmer e de Tafel não se aplicam (SANTANA, 2006).

2.10.2. Resistência de Polarização

Este método possui a vantagem de determinar a velocidade de corrosão através da realização da polarização anódica ou catódica de alguns milivolts em torno do potencial de corrosão do metal ou liga metálica (LEE & KANG, 2000). Evita algumas dificuldades práticas quando comparado ao método da extrapolação das curvas de Tafel.

O método de polarização linear, inicialmente assim chamado, foi popularizado por Stern & Geary em 1957 e recebe ultimamente o nome de método da resistência de polarização, por apresentar unidades de uma resistência ($\Omega \cdot m^2$). A Figura 02 mostra de forma esquemática a linearidade nas proximidades do potencial de corrosão quando as curvas de polarização são realizadas em escala linear. A resistência de polarização (R_p), é definida como o inverso da inclinação da reta da Figura 02, é independente do grau de linearidade.

A resistência de polarização pode ser medida experimentalmente por um galvanostato ou um potenciostato. Os equipamentos disponíveis funcionam basicamente com um circuito semelhante. O método galvanostático é experimentalmente mais simples e comercialmente mais usado devido à existência de dispositivos de monitoramento da resistência de polarização. O método potenciostático ou potenciodinâmico é mais favorável para uso em laboratório, pois os procedimentos de ensaios podem ser bem controlados (WOLYNEC, 2003).

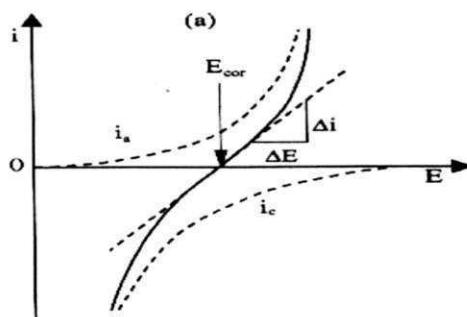


Figura 02: Curva de polarização esquemática em escala linear.

2.10.3. Impedância Eletroquímica

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

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

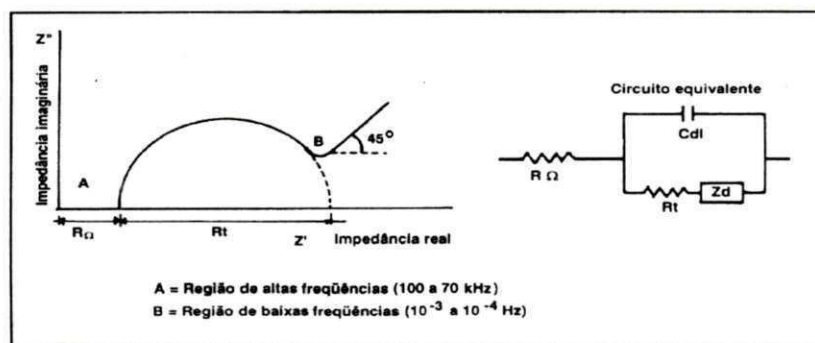


Figura 03: Diagrama de Nyquist, com o seu circuito equivalente.

O diagrama de Nyquist é a forma mais usada para expressar os resultados obtidos através da técnica de impedância. Este diagrama é um plano complexo (real-imaginário) de coordenadas cartesianas, onde se tem nas abscissas a parte real (termos resistivos) e nas ordenadas a parte imaginária (termos capacitivos ou indutivos). Tanto a mudança de fase quanto a amplitude são dependentes da frequência e os dados de impedância para uma determinada amostra são, obtidos sob uma larga variação de frequência (100 kHz a 10 mHz) dessa forma produzindo o diagrama de Nyquist (ALTUBE *et al.*, 2003).

Quanto maior for a impedância do sistema tanto mais passivo será este sistema, ou seja, maior será a restrição do referido sistema à condução de corrente, significando que a taxa de corrosão ou densidade de corrente de corrosão ao longo do sistema de análise, será a mais baixa possível (ES-SALAH *et al.*, 2004).

A impedância eletroquímica mostrou ser uma possante ferramenta para a investigação de mecanismos de corrosão, como nos resultados de investigação da dissolução de ferro em soluções ácidas obtidos por *Lebrini et al.* (2009). Com base nos resultados obtidos e mediante simulações matemáticas, os autores conseguiram demonstrar que a dissolução do ferro em meio ácido ocorre através da formação de três espécies intermediárias, cada uma correspondente a um dos arcos indutivos ou capacitivos observados (WOLYNEC, 2003).

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

segundo (rad/s). Pode-se também representar as abscissas através do logaritmo da frequência ($\log f$), com f em Hertz (WOLYNEC, 2003).

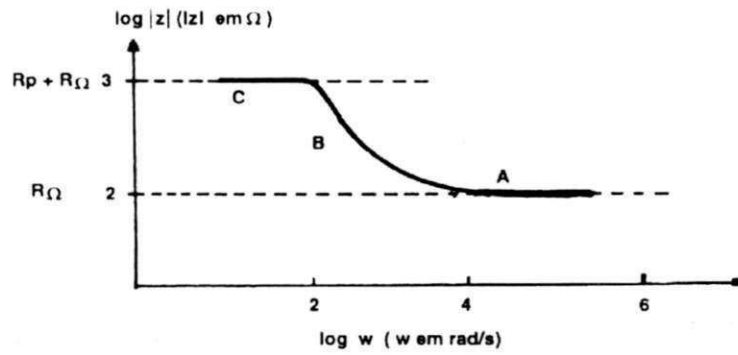


Figura 04: Diagrama de Bode representando a impedância de um sistema eletroquímico de corrosão em função da frequência angular.

3. METODOLOGIA

3.1. Descrição da Metodologia do Processo de Eletrodeposição

O banho eletroquímico utilizado para a obtenção da liga ternária NiFeW foi desenvolvido a partir de estudos realizados por *He et al.* (2007).

Na preparação das soluções foram empregados reagentes com elevado grau de pureza analítico e água deionizada. A eletrodeposição, conduzida sob controle galvanostático, foi realizada sobre a superfície do substrato de cobre. O anodo utilizado foi uma malha cilíndrica de platina. O catodo, ou substrato, era centralizado no interior do anodo de platina, sem que houvesse contato entre ambos.

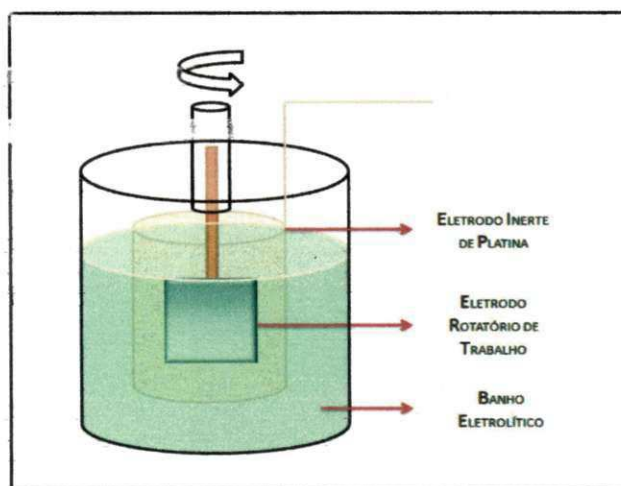


Figura 05: Representação esquemática da célula eletrolítica

Utilizando um potenciostato/galvanostato (PGSTAT30) da AUTOLAB, aplicou-se uma corrente ao catodo. A temperatura do sistema era controlada por um termostato MTA KUTESZ MD2. A agitação mecânica, sob forma de rotação catódica, era conferida mediante o uso de um eletrodo rotativo EG&PARC616.

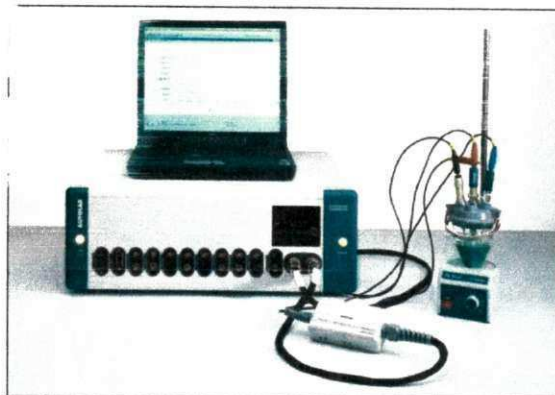


Figura 06: PGSTAT30 para eletrodeposição e análise de corrosão da liga estudada

Após a eletrodeposição, os depósitos foram caracterizados quanto à eficiência de deposição, dureza e resistência à corrosão. O material foi analisado inicialmente observando a qualidade do depósito e a eficiência de deposição.

3.2. Otimização dos Parâmetros do Banho Eletrolítico

A composição do banho eletrolítico utilizada para a liga NiFeW foi desenvolvida a partir de estudos realizado por *He et al.* (2007) e é mostrada na Tabela 01. Os sulfatos de ferro e de níquel foram adicionado como fontes de ferro e de níquel que são os agentes indutores para a deposição do tungstênio. O tungstato de sódio foi a fonte de tungstênio. O citrato de sódio desempenhou a função de agente complexante; o sulfato de amônio foi utilizado para aumentar a condutividade elétrica dos íons do banho, garantindo a estabilidade deste. O pH do banho foi mantido constante em 8,0 e ajustado com hidróxido de amônio e/ou ácido sulfúrico de acordo com o desejado. Para a otimização dos parâmetros do banho foi empregado um planejamento fatorial completo 2^3 com dois experimentos no ponto central, totalizando 10 experimentos (BARROS NETO *et al.*, 2005). Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

Avaliou-se quantitativamente a influência das variáveis de entrada (concentrações dos sulfatos de níquel e de ferro e concentração do tungstato de sódio), sobre a resistência de polarização do sistema, bem como suas possíveis interações, com a realização mínima de experimentos. Os parâmetros operacionais foram baseados na otimização de estudos anteriores com ligas de tungstênio, sendo eles: temperatura do banho de 30°C e densidade de corrente de 125mA/cm². A agitação mecânica, sob a forma de rotação catódica, foi mantida

constante em 30 rpm. Todos os experimentos foram realizados com carga constante de 1440C.

TABELA 01 Composição do banho eletrolítico da liga NiFeW

Reagente	Concentração/M	Função
NiSO ₄ .6H ₂ O	0,025-0,10	Fonte de Ni - Indutor
Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄).6H ₂ O	0,005-0,02	Fonte de Fe - Indutor
Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O	0,075-0,30	Fonte de W
C ₆ H ₅ NaO ₇ .2H ₂ O	0,40	Complexante
(NH ₄) ₂ SO ₄	0,50	Estabilizante

A Tabela 2 mostra os valores reais e codificados da matriz de planejamento. Cada variável independente foi investigada para um nível alto (+1) e um baixo (-1). Os experimentos do ponto central (0) foram incluídos na matriz e na análise estatística, para identificar o efeito de cada variável em função da eficiência do processo (SANTANA, 2006). Os experimentos foram realizados em ordem aleatória, para evitar o erro sistemático, variando-se simultaneamente as variáveis de entrada. As análises da regressão dos dados experimentais foram interpretadas utilizando o software MINITAB 16 para estimar a resposta da variável dependente.

TABELA 2 Variáveis reais e codificadas da matriz do planejamento experimental 2³.

Fatores	Níveis		
	-1	0	+1
(1) Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄).6H ₂ O /M	0,005	0,01	0,02
(2) Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O /M	0,075	0,15	0,30
(3) NiSO ₄ .6H ₂ O/M	0,025	0,05	0,10

3.3. Otimização dos Parâmetros Operacionais

Após a otimização dos parâmetros do banho, foi realizado um estudo dos parâmetros de operação da liga. Como variáveis operacionais, estudaram-se o efeito da densidade de corrente e da temperatura, mantendo-se a agitação mecânica constante. Para a otimização dos parâmetros operacionais foi empregado um planejamento fatorial completo 2² com dois

experimentos no ponto central, totalizando 06 experimentos (GRUM *et al.*, 2004; BARROS NETO *et al.*, 2005).

O banho eletrolítico utilizado foi composto de 0,005M sulfato de ferro, 0,025M sulfato de níquel, 0,30M tungstato de sódio, 0,40M citrato de sódio e 0,50M sulfato de amônia. A agitação mecânica, sob a forma de rotação catódica, foi mantida constante em 30 rpm.

A Tabela 3 mostra os valores reais e codificados da matriz de planejamento para otimização dos parâmetros operacionais.

TABELA 3 Variáveis reais e codificadas da matriz do planejamento experimental 2².

Fatores	Níveis		
	-1	0	+1
Densidade de corrente/mA/cm ²	50	87,5	125
Temperatura/°C	30	50	70

3.4. Caracterização das Ligas

Após otimização dos parâmetros operacionais, as ligas foram caracterizadas para avaliar a superfície do depósito, sua composição química, a microdureza e também sua resistência à corrosão.

3.4.1. Estudo da Superfície dos Depósitos

A análise da morfologia da superfície das camadas depositadas foi realizada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) usando o Shimadzu SSX - 550 e microscópio metalográfico eletrônico. As micrografias superficiais foram feitas sem que as amostras sofressem qualquer tipo de tratamento anterior, como polimento ou ataque químico superficial. Esta análise mostra o comportamento da superfície do eletrodo em forma de imagem. Tendo como principal objetivo avaliar a presença ou ausência de micro rachaduras e porosidade nos depósitos bem como a espessura (GAO *et al.*, 2004; GAMBOA *et al.*, 2006).

3.4.2. Composição Química das Ligas

A análise da composição química da liga foi determinada por Energia Dispersiva de Raio-X (EDX), utilizando um espectrômetro digital. As análises de EDX foram obtidas usando um espectrômetro digital EDX) acoplado ao microscópio eletrônico da Shimadzu. Esta é uma técnica não destrutiva que analisa apenas a superfície do eletrodo, sem atingir o substrato de cobre.

3.4.3. Microdureza de Vickers

A microdureza Vickers foi obtida através de um verificador digital de microdureza HVS-1000 com uma carga aplicada de 10 gf, tempo de penetração de 30 segundos e temperatura ambiente de acordo com a norma ASTM.E384-89. Cada resultado é a média de 12 medições em posições aleatorizadas na superfície do depósito para cada amostra.

3.4.4. Medidas de Corrosão

3.4.4.1. Avaliação da Resistência à Corrosão dos Depósitos por Polarização Potenciodinâmica Linear (P.P.L.)

A técnica de polarização potenciodinâmica linear foi utilizada para determinação dos potenciais de corrosão e resistência de polarização dos revestimentos NiFeW, em meio NaCl 0,1M. As curvas foram obtidas a uma velocidade de varredura 1mV/s, utilizando um potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT30 conectado a um computador pelo software GPES-4 (General Purpose Electrochemical System), utilizando como contra eletrodo um eletrodo de platina e como eletrodo de referência um Ag/AgCl.

A curva de polarização linear é a resposta da técnica potenciostática que descreve a interdependência entre o potencial de eletrodo e a variação de corrente observada em uma célula eletroquímica (DELPHINE *et al.*, 2003).

Nesse tipo de experimento é fornecida energia suficiente ao sistema de modo a gerar um fluxo externo de corrente promovendo assim, o deslocamento do potencial de circuito aberto (HABAZAKI *et al.*, 2002).

3.4.4.2. Avaliação da Resistência à Corrosão dos Depósitos por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Os experimentos de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizados nos mesmos substratos utilizados nas curvas de polarização. As medidas de EIE foram feitas utilizando um potenciostato/galvanostato AUTOLAB, modelo PGSTAT30, conectado a um computador pelo programa FRA (Frequency Response Analyzer System), com uma frequência de 1 kHz a 4mHz com uma amplitude de 1E-02V a programação desta técnica foi feita através de potenciais extraídos das curvas de polarização. Estes potenciais correspondiam respectivamente ao potencial de corrosão, potencial em que aconteceu a primeira queda de corrente e potencial do início da passivação das ligas de NiFeW.

O procedimento adotado consistiu em ensaios de imersão contínua da área interna da célula, em solução aquosa de NaCl 0,1M, sob efeito da polarização nos potenciais selecionados.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

No processo de eletrodeposição, cada parâmetro tem influência independente ou dependente com um ou mais parâmetros dependendo de cada liga estudada, daí a dificuldade de se obter resultados satisfatórios acerca desse assunto (SANTANA *et al.*, 2003).

4.1. Otimização dos Parâmetros do Banho

O estudo da composição do banho é imprescindível na deposição de ligas. Variações na concentração dos reagentes podem alterar demasiadamente as propriedades do depósito. O estudo dos efeitos desses parâmetros torna-se complicado no caso da deposição induzida, tal como na eletrodeposição de ligas de NiFeW sem nenhuma previsão de resultados.

Os resultados da resistência de polarização foram obtidos com o auxílio da matriz fatorial usada para a otimização dos parâmetros de operação na deposição da liga NiFeW. Através das superfícies de respostas, fez-se uma busca para encontrar o ponto ótimo de deposição da liga NiFeW.

A Tabela 04 é a matriz do planejamento utilizado no processo de otimização dos parâmetros do banho do sistema de eletrodeposição. Cada variável independente foi investigada para um nível alto (+1) e um baixo (-1). As análises de regressão dos dados experimentais foram interpretadas utilizando o software MINITAB 16 para estimar as respostas das variáveis dependentes.

TABELA 04 Matriz do planejamento fatorial 2^3

Exp.	Fatores			E_{Corr}/V	R_p/Ω	Ni at. %	Fe at. %	W at. %
	Sulfato de Níquel	Sulfato de Ferro	Tungstato de Sódio					
	1	-	-					
2	-	+	-	-0,347	2.181×10^3	34	22	44
3	-	-	+	-0,324	3.169×10^3	39	8	53
4	-	+	+	-0,423	1.267×10^3	30	16	54
5	+	-	-	-0,387	7.566×10^2	69	3	28
6	+	+	-	-0,384	1.250×10^3	60	9	31
7	+	-	+	-0,396	1.390×10^3	56	2	42
8	+	+	+	-0,417	1.859×10^3	49	5	46
9	0	0	0	-0,493	2.599×10^3	48	8	44
10	0	0	0	-0,502	2.137×10^3	47	8	45

A análise de variância (ANOVA) para o modelo foi realizada com um nível de confiança de 95% para $P < 0,05$. O ajuste do modelo também foi expresso pelo coeficiente de regressão (R^2), que foi igual a 90% para resistência à corrosão. A análise de variância e de regressão dos dados demonstrou que para a faixa de valores estudada, os resultados foram não significativos e não preditivos. Avaliação estatística do modelo foi determinada pelo teste de Fisher para análise de variância que são mostrados na Tabela 5. Os resultados da ANOVA demonstram que os modelos estatísticos não são significantes e preditivos para $p < 0,05$.

TABELA 05 Resultados ANOVA para a Resistência à Polarização

Fonte de variação	Soma dos Quadrados	Graus de liberdade	Média Quadrática	F	p
(A) Sulfato de Níquel	2191790	1	2191790	20,54	0,138
(B) Sulfato de Ferro	313870	1	313870	2,94	0,253
(C) Tungstato de Sódio	56347	1	56347	0,53	0,600
Interação (A)x(B)	1539486	1	1539486	14,43	0,164
Interação (A)x(C)	411052	1	411052	3,85	0,300
Interação (B)x(C)	205248	1	205248	1,92	0,398
Interação (A)x(B)x(C)	189913	1	189913	1,78	0,410
Erro	557308	2	278654		
Total	5465014	9			

4.1.1. Morfologia do depósito

Com auxílio de um microscópio eletrônico foi analisada a morfologia da superfície do depósito. A Figura 07 mostra a superfície do depósito de melhor resistência à corrosão. É possível observar a uniformidade do depósito e a presença de muitos nódulos de diferentes geometrias. Estudos realizados por *Balaraju & Rajam (2005)*, afirmam que a presença de nódulos na superfície do depósito se dá pela alta atividade eletrocatalítica da liga em estudo. Para *He et al. (2007)* quanto menor o teor de tungstênio na liga, menor será a presença de nódulos, uma vez que o alto teor de tungstênio leva a uma maior tensão interna criando uma aparência mais rugosa no depósito.

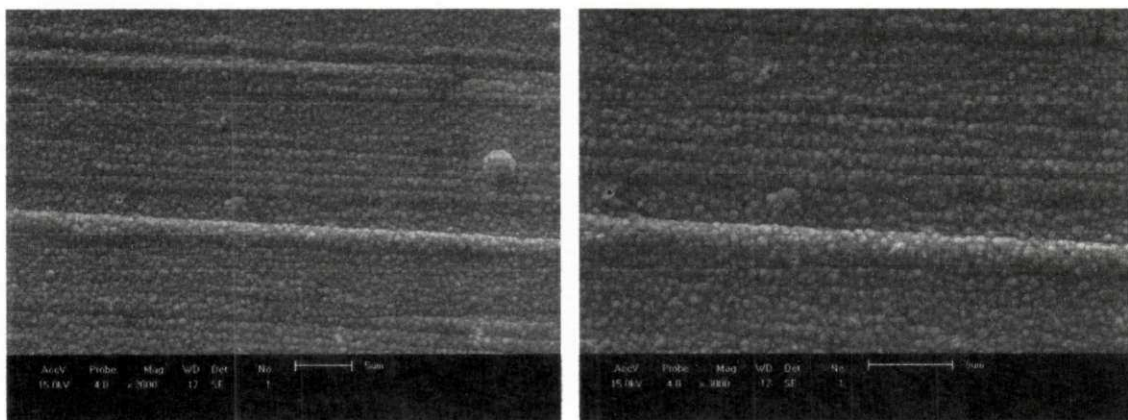


Figura 7: MEV da superfície do depósito de melhor resistência à corrosão com ampliação de 2000x e 3000x

4.1.2. Efeito da concentração dos metais constituintes da liga

Experimentos de eletrodeposição da liga NiFeW foram realizados com diferentes concentrações dos metais constituintes da liga. O estudo dos efeitos principais e de interação sobre a resistência de polarização do sistema foi realizado por meio da metodologia de superfícies de respostas (MSR).

As Figuras 8(a-b), 9(a-b) e 10(a-b) mostram as superfícies de respostas e contornos de superfície para a resistência de polarização das ligas NiFeW em função das concentrações do sulfato de níquel, sulfato de ferro e tungstato de sódio.

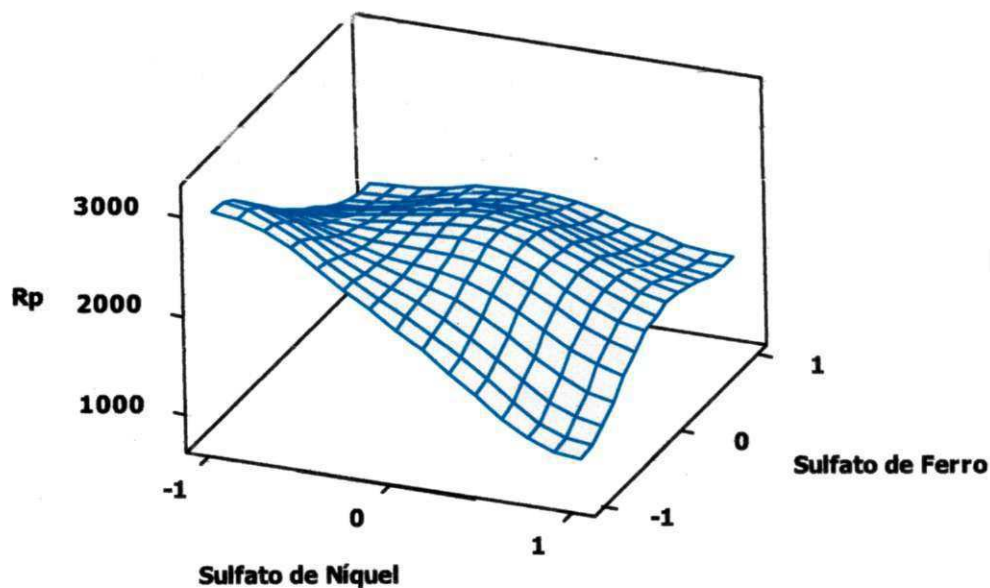


Figura 8.a: Superfície de resposta da liga NiFeW para a resistência à corrosão em função das concentrações de sulfato de níquel e sulfato de ferro

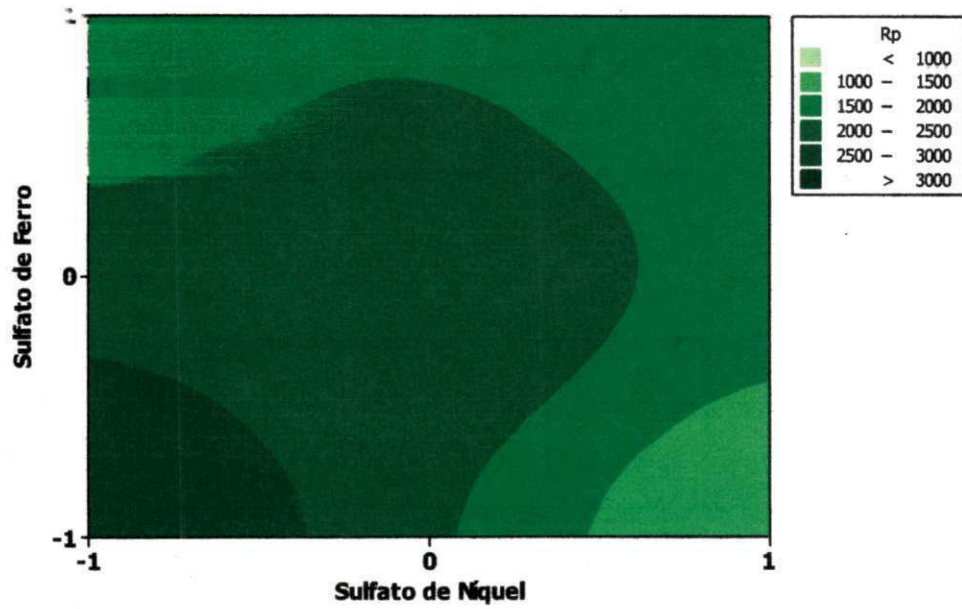


Figura 8.b: Superfície de contorno da liga NiFeW para a resistência à corrosão em função das concentrações de sulfato de níquel e sulfato de ferro

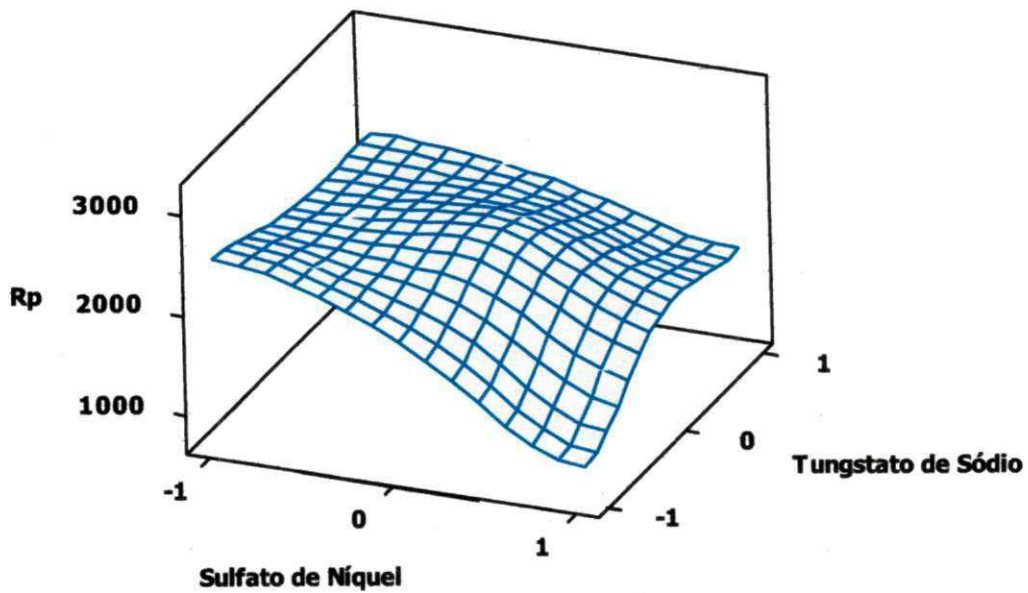


Figura 9.a: Superfície de resposta da liga NiFeW para a resistência à corrosão em função das concentrações de sulfato de níquel e tungstato de sódio

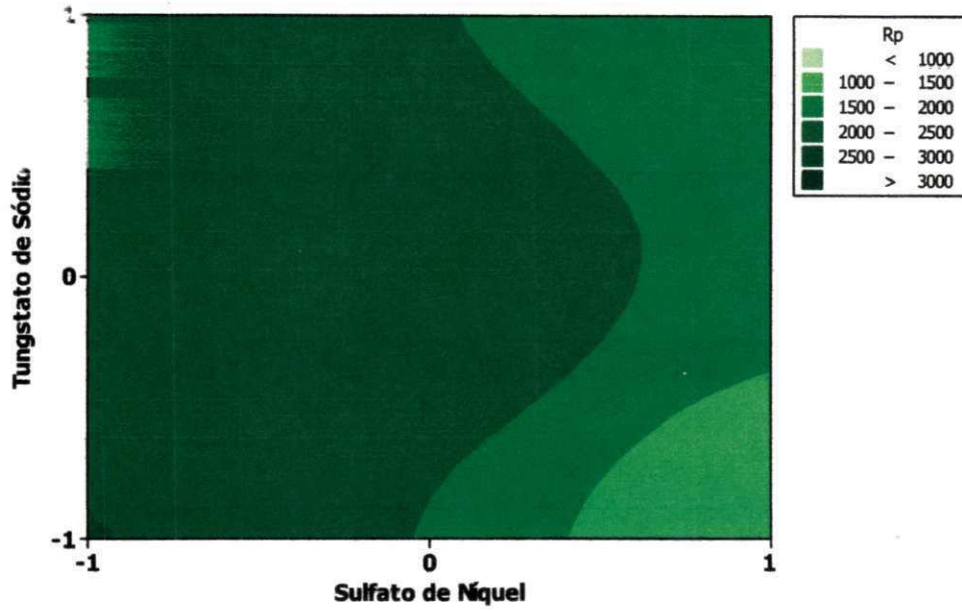


Figura 9.b: Superfície de contorno da liga NiFeW para a resistência à corrosão em função das concentrações de sulfato de níquel e tungstato de sódio

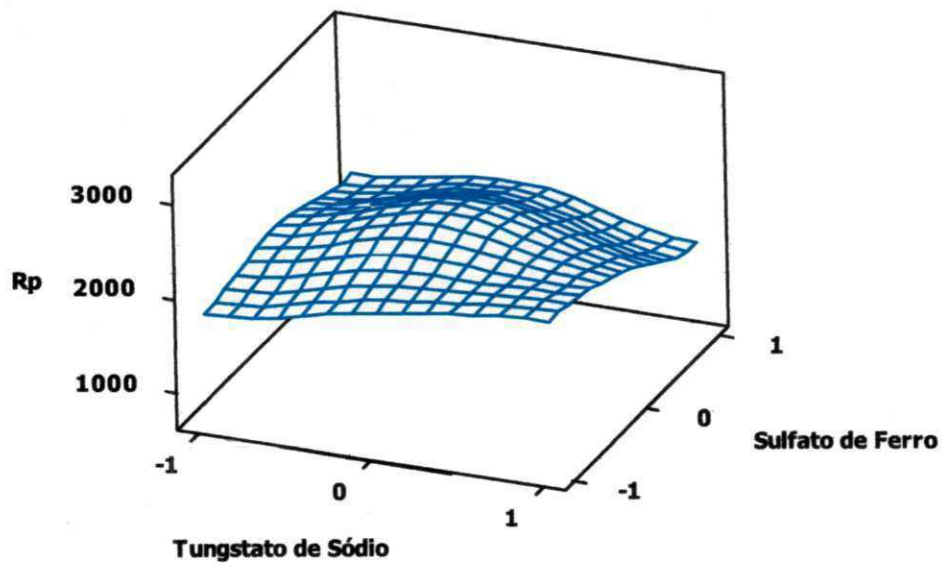


Figura 10.a: Superfície de resposta da liga NiFeW para a resistência à corrosão em função das concentrações de sulfato de ferro e tungstato de sódio



Figura 10.b: Superfície de contorno da liga NiFeW para a resistência à corrosão em função das concentrações de sulfato de ferro e tungstato de sódio

Dentro da faixa de valores estudada, observou-se que os depósitos com maiores valores de resistência à polarização poderiam ser obtidos com as maiores concentrações do tungstato de sódio e as menores concentrações de sulfato de ferro e níquel. As Figuras 8, 9 e 10 mostram que baixos valores de sulfato de ferro e tungstato de sódio e altos valores da concentração de sulfato de níquel, favorecem os depósitos com mais alta resistência de polarização. Para o estudo realizado, os valores ótimos encontrados foram 0,025M sulfato de níquel, 0,005M sulfato de ferro e 0,30M tungstato de sódio.

4.1.3. Resistência à Corrosão

O comportamento da corrosão das ligas foi avaliado usando as técnicas de polarização potenciodinâmica linear e espectroscopia de impedância eletroquímica. A extrapolação das curvas de Tafel foi utilizada para determinar o potencial de corrosão, E_{Corr} , e a resistência à polarização, R_p . A Figura 11 mostra a curva de polarização potenciodinâmica da liga de NiFeW para o experimento de maior resistência à corrosão. As medidas de corrosão foram realizadas em solução de NaCl 0,1M.

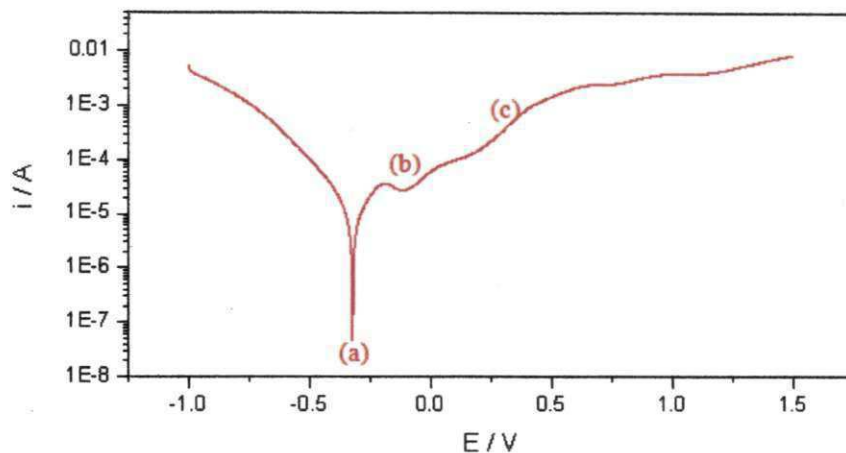


Figura 11: Curva de polarização da liga NiFeW para o experimento de maior resistência à polarização

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) são aplicadas por um potencial AC na célula, medindo a corrente que passa através do sistema. O gráfico de Nyquist representa as medidas de impedância, onde eixo X representa a parte real e o eixo Y, a parte imaginária dessas medidas. Cada ponto no gráfico de Nyquist representa a impedância para uma frequência em particular (SRIRAMAN *et al.*, 2007). Foram realizadas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica para obter informações detalhadas sobre a resistência a corrosão e confirmar os resultados obtidos pela curva de PPL do estudo da liga NiFeW. As medidas de impedância foram realizadas nos pontos de a, b e c marcados nas curvas de PPL da Figura 11 e também para o potencial de circuito aberto. As análises de EIE indicaram que o máximo valor de impedância (Z) foi obtido para maiores valores da concentração do tungstato de sódio e os menores valores das concentrações do sulfato de ferro e sulfato de níquel. Os diagramas de Nyquist para a liga NiFeW são mostrados nas Figuras de 12 a 15, e confirmam a passivação (ponto b) e a dissolução da liga (ponto c) de acordo com a curva de PPL.

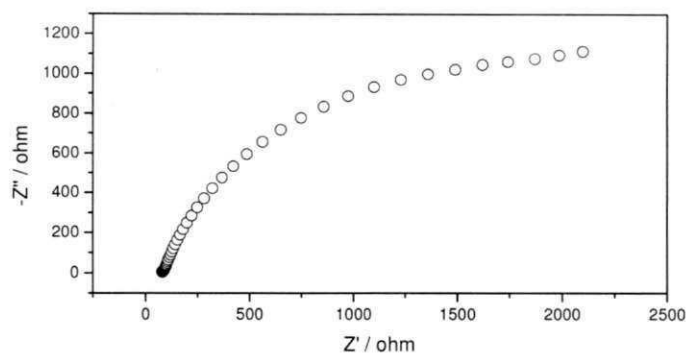


Figura 12: Diagrama de impedância relacionado ao potencial de circuito aberto da liga NiFeW.

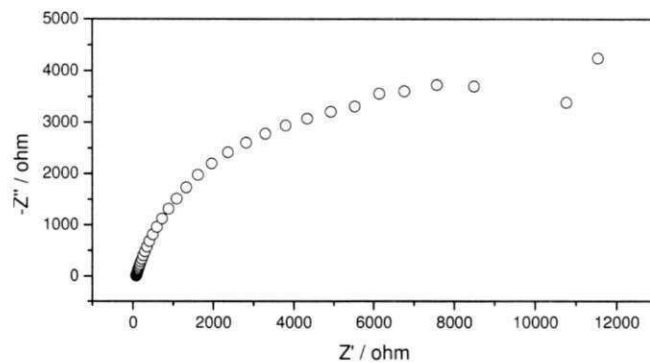


Figura 13: Diagrama de impedância relacionado ao ponto (a) da liga NiFeW.

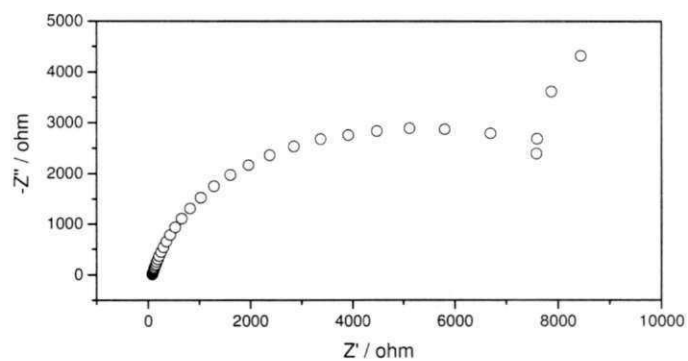


Figura 14: Diagrama de impedância relacionado ao ponto (b) da liga NiFeW.

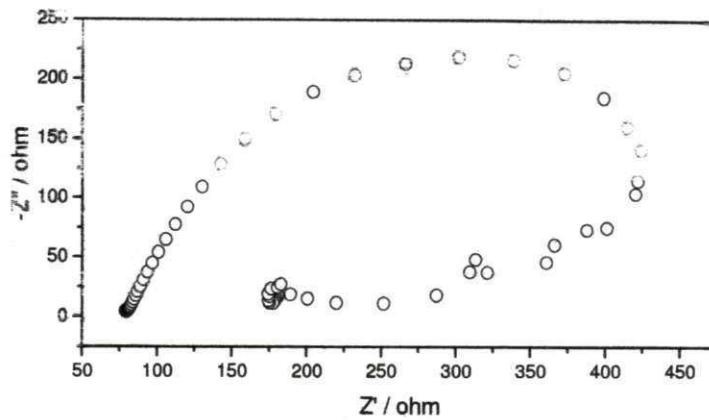


Figura 15: Diagrama de impedância relacionado ao ponto (c) da liga NiFeW.

4.2. Otimização dos Parâmetros de Operação

O controle das variáveis operacionais é de fundamental importância para o sucesso da deposição de ligas. Pequenas mudanças nas condições de revestimento podem alterar consideravelmente a composição e as propriedades do depósito. Os parâmetros operacionais englobam a temperatura do sistema, a densidade de corrente, a agitação mecânica e relações geométricas dos eletrodos (PRASAD, 1996; SANTANA, 2006).

A Tabela 06 mostra a matriz do planejamento utilizado no processo de otimização dos parâmetros operacionais do sistema de eletrodeposição, bem como a composição da liga em cada experimento, a eficiência de deposição e os resultados dos ensaios de corrosão.

TABELA 06 Matriz do planejamento fatorial 2^2 .

Exp.	Densidade de corrente	Temperatura	Ni wt. %	Fe wt. %	W wt. %	Eff %	E_{Corr}/V	R_p/Ω
1	-	-	69	16	15	26	-0,521	1.96×10^3
2	+	-	70	16	14	19	-0,566	1.63×10^3
3	-	+	58	26	16	9	-0,717	1.09×10^3
4	+	+	43	35	22	8	-0,700	1.23×10^3
5	0	0	64	16	20	11	-0,700	8.86×10^2
6	0	0	65	15	20	12	0,702	8.62×10^2

De acordo com os resultados da Tabela 06 é possível observar a influência do ferro na corrosão das ligas: um teor mais elevado no percentual de ferro aumenta a velocidade de oxidação. Segundo *Sriraman et al.* (2007) a presença de ferro nas ligas aumenta a susceptibilidade à corrosão galvânica. Ainda de acordo com o mesmo autor durante o processo de corrosão o tungstênio preferencialmente migra através da superfície e forma óxidos. O aumento do teor de tungstênio na liga inicialmente aumenta a resistência à corrosão e depois de um certo limite ocorre um decréscimo dessa variável. Tal fato pode estar ligado à limitação no tamanho do cristal formado na região da ligação dos três metais.

Os resultados foram submetidos a regressão múltipla não-linear para obtenção dos coeficientes de cada parâmetro. As estimativas dos coeficientes com níveis de probabilidade maiores que 95% ($p < 0.05$) foram incluídos no modelo final. A eficiência de deposição ($Eff.$) e a resistência de polarização (R_p) puderam então ser expressas como uma função de fatores independentes por um modelo matemático linear representados pelas equações 2 e 3, respectivamente, onde T é a temperatura do banho, I é a densidade de corrente e $I*T$ é a interação entre a temperatura e a densidade de corrente. A análise dos coeficientes foi obtida pelo programa MINITAB 16.

$$Eff (\%) = 15.500 - 2.000 \times I - 7.000 \times T + 1.5 \times I * T \quad (2)$$

$$R_p = 1477.500 - 47.500 \times I - 317.500 \times T - 117.500 \times I * T \quad (3)$$

A significância estatística foi testada usando a análise de variância (ANOVA). ANOVA é uma técnica estatística que subdivide a variação total em um conjunto de dados em partes de componente associadas com fontes específicas de variação com a finalidade de testar hipóteses dos parâmetros do modelo (RAVIKUMAR *et al.*, 2005). O ajuste do modelo foi expresso pela determinação do coeficiente de regressão (R^2) igual a 99% e 98% para eficiência e resistência de polarização, respectivamente. Este resultado mostra uma excelente explicação da relação existente entre as variáveis independentes (fatores) e as respostas ($Eff.$ and R_p). O p-value associado ao modelo é menor que 0.05 ($\alpha = 0.05$ ou 95% confiança) o que indica que o modelo é estatisticamente significativo, justificando o uso de um modelo linear. A avaliação estatística foi feita pelo teste de Fisher e os resultados são mostrados nas Tabelas

07 e 08. De acordo com os resultados da ANOVA, para um nível de confiança de 95% ($p < 0.05$) as equações 02 e 03 se ajustam ao modelo experimental.

TABELA 07 Resultados ANOVA para a Eficiência Catódica da liga NiFeW

Fonte de variação	Soma dos Quadrados	Graus de liberdade	Média Quadrática	F	p
(1) Densidade de corrente	16.000	1	16.000	32.000	0.111
(2) Temperatura	196.000	1	196.000	392.000	0.032
Interação	9.000	1	9.000	18.000	0.147
Erro	21.833	2	10.917		
Total	242.833	5			

TABELA 08 Resultados ANOVA para a Resistência de Polarização da liga NiFeW

Fonte de variação	Soma dos Quadrados	Graus de liberdade	Média Quadrática	F	p
(1) Densidade de corrente	9025	1	9025	31.34	0.113
(2) Temperatura	403225	1	403225	1400.09	0.017
Interação	55225	1	55225	191.75	0.062
Erro	485904	2	242952		
Total	953379	5			

4.2.1. Efeito da Densidade de Corrente e da Temperatura

Aumentando a densidade de corrente e mantendo a temperatura no menor valor, observa-se que não há uma variação significativa nos teores de Fe e W. Por outro lado, aumentado-se a temperatura percebe-se uma variação nos teores destes elementos na liga depositada. Este resultado pode ser observado também a partir da tabela ANOVA, onde verificou-se que a única variável que teve influência estatística no processo foi a temperatura. Segundo *Sriraman et al.* (2007), os teores de Fe e W aumentam quando se aumenta a densidade de corrente, porém esta relação só foi verificada quando se estudou a influência da interação entre os valores altos de temperatura e densidade de corrente sobre a composição da liga.

Nas Figuras 16.a e 16.b observa-se que valores baixos de densidade de corrente favorecem a depósitos com maior eficiência de deposição. Esse comportamento pode estar associado devido a valores baixo de densidade de corrente beneficiar a redução dos metais níquel e ferro (Tabela 06). Valores altos de densidade de corrente beneficiam a redução do metal tungstênio na liga; nesta condição a tensão interna se torna muito alta e surge porosidade e microrachaduras, conduzindo a ligas de baixa qualidade com formação de depósitos escuros. Nenhuma influência estatística da densidade de corrente foi observada no que concerne à eficiência de deposição e resistência à corrosão.

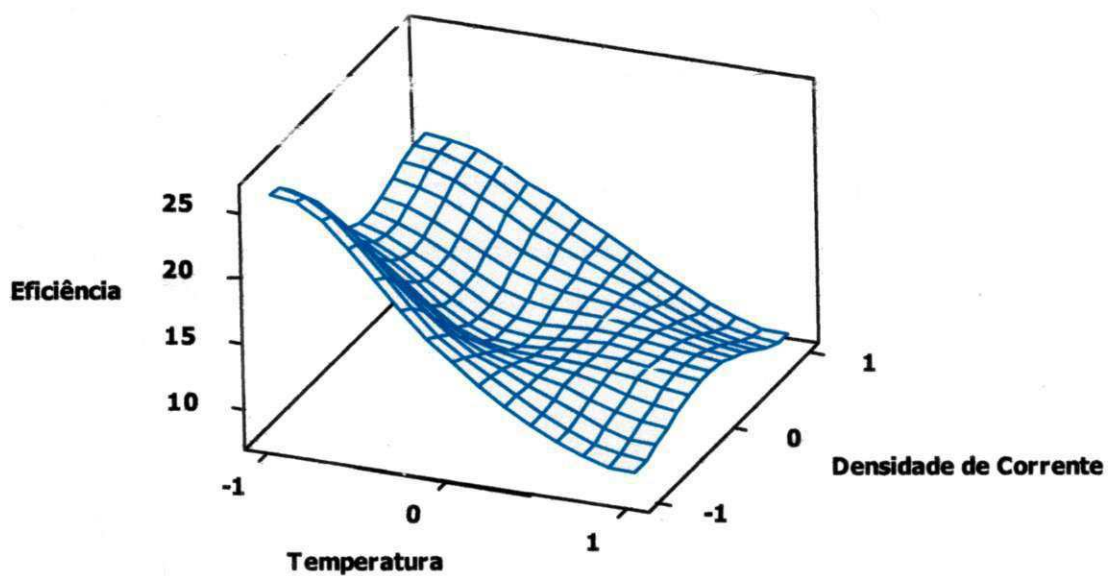


Figura 16.a: Superfície de resposta da eficiência de deposição do sistema em função da temperatura e densidade de corrente.

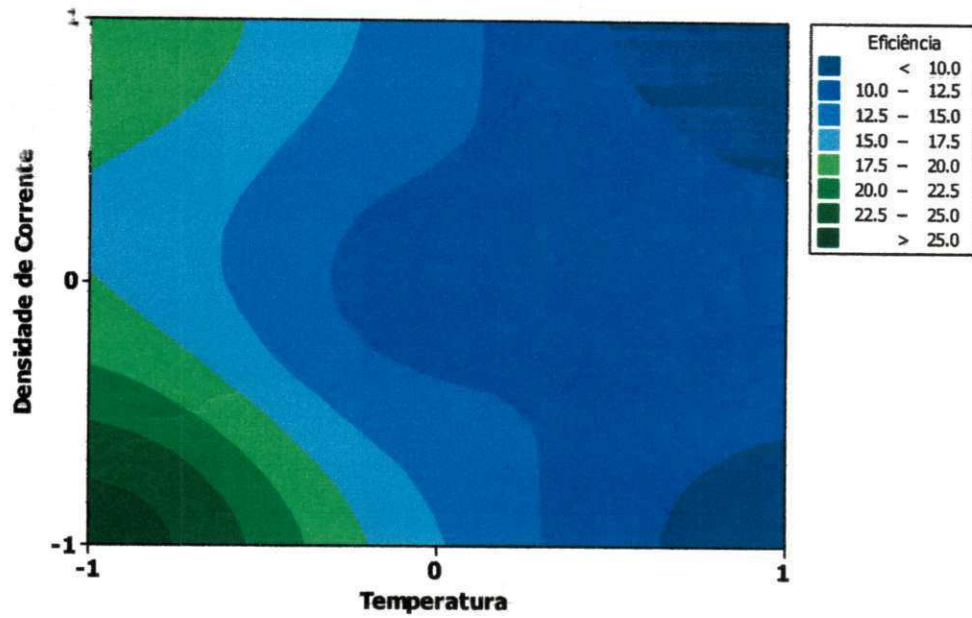


Figura 16.b: Superfície de contorno da eficiência de deposição do sistema em função da temperatura e densidade de corrente.

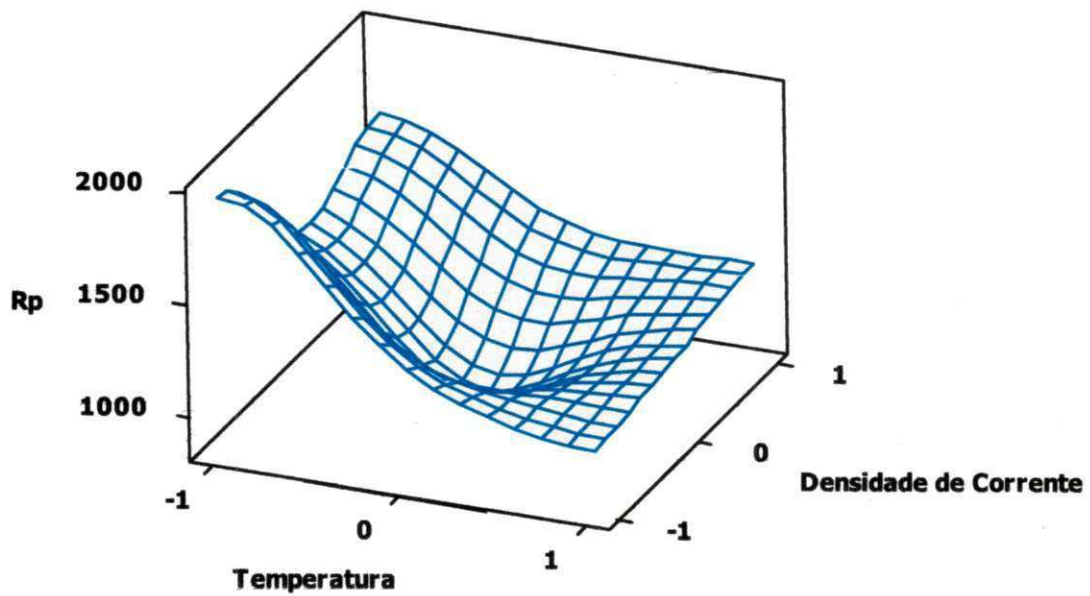


Figura 17.a: Superfície de resposta da resistência à polarização do sistema em função da temperatura e densidade de corrente.

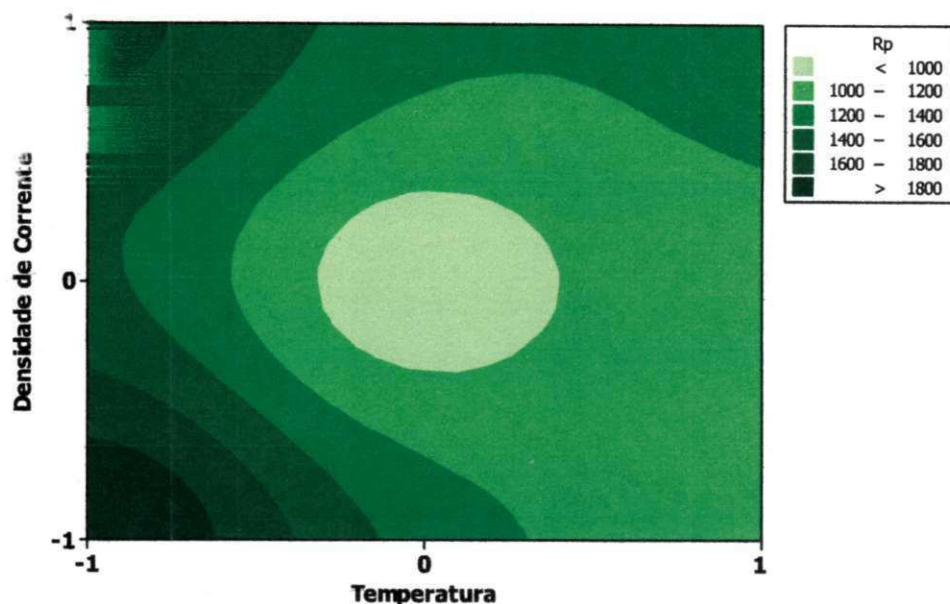


Figura 17.b: Superfície de contorno da resistência à polarização do sistema em função da temperatura e densidade de corrente.

Usualmente um aumento no valor da temperatura faz decrescer a polarização, aumenta a concentração de metal na camada difusa e pode afetar a eficiência de corrente catódica da deposição do metal, em especial, aqueles depositados a partir de íons complexos. As Figuras 16.a e 16.b mostram que à medida que temperatura aumenta há uma diminuição na eficiência de deposição o sistema. Esta mesma tendência se mantém para a resistência de polarização (Figuras 17.a e 17.b). Os resultados indicam que valores baixos de temperatura favorecem a redução do níquel e do ferro. Valores elevados de temperatura favorecem a redução do metal do tungstênio no depósito.

Para o estudo da composição da liga de NiFeW foram utilizadas as medidas de EDX para cada amostra. De acordo com os resultados mostrados na Tabela 06, o experimento de melhor eficiência catódica mostrou também a melhor resistência à corrosão, apresentando a seguinte composição: 70at.% de Ni, 16at.% de Fe e 14at.% de W.

4.2.2. Morfologia e Microdureza

Com auxílio de um microscópio metalográfico foi analisada a espessura e porosidade da superfície do depósito. Quanto a espessura foi encontrada uma variação de 50 a 200 μm . A Figura 18 mostra um depósito com 200 μm de espessura e com presença de porosidade.

A alta atividade catalítica da liga NiFeW leva a uma baixa eficiência de deposição uma vez que o desprendimento de hidrogênio da superfície do depósito se dá de forma veioz e constante durante o processo de eletrodeposição. Para *Balaraju & Rajam (2005)*, a ocorrência de porosidade pode está relacionada à formação de bolhas de hidrogênio na superfície do depósito dada a ausência do agente surfactante na composição do banho e a alta atividade eletrocatalítica.

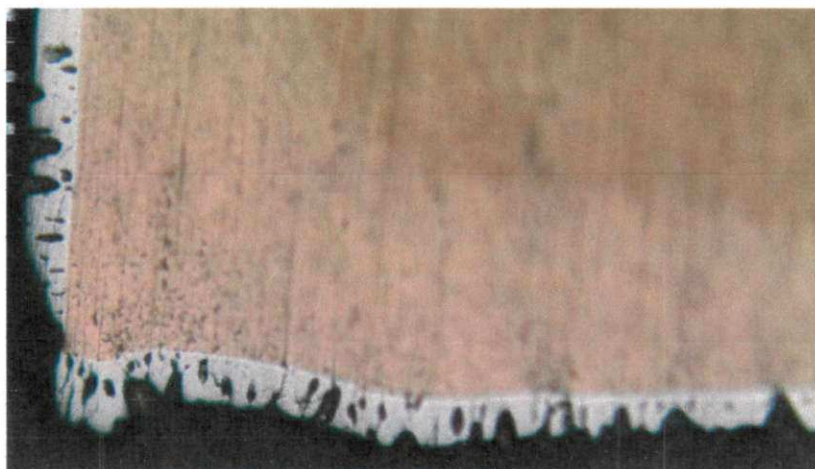


Figura 18: Corte transversal do depósito com 200 μm de espessura

A análise da superfície do depósito revelou a presença de nódulos de diferentes tamanhos. Tal fato pode estar ligado ao alto teor de tungstênio na liga, o que aumenta a tensão interna, levando à formação de nódulos. Resultado similar foi encontrado por *He et al. (2007)* ao estudar ligas com diferentes teores de tungstênio.

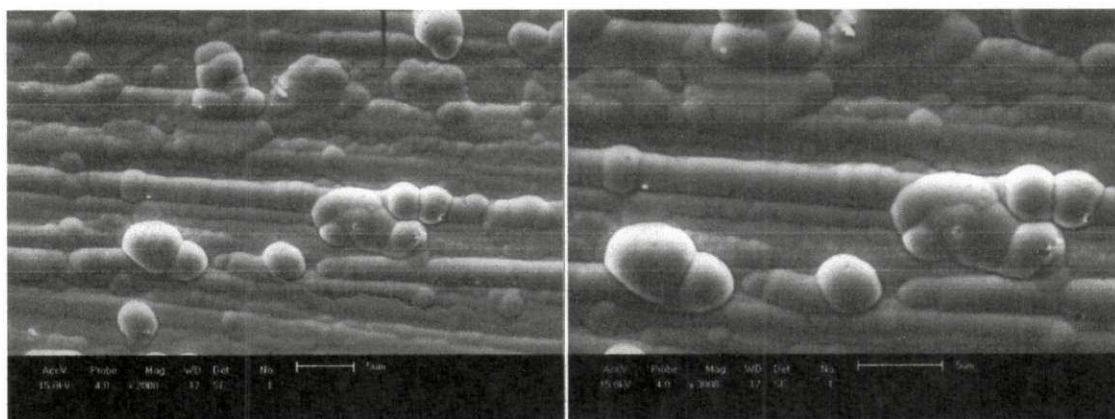


Figura 19: MEV da superfície do depósito de melhor resistência à corrosão com ampliação de 2000x e 3000x

As propriedades de dureza e resistência à corrosão são as principais características de uma liga metálica e a composição das ligas afeta diretamente essas propriedades. (HAMIS *et al.*, 1995; SZIRAKI *et al.*, 2007). De acordo com estudos realizados por He *et al.* (2007) a microdureza das ligas NiFeW é afetada pelo teor de tungstênio no depósito. A Tabela 09 mostra os resultados de microdureza dos depósitos para cada composição de liga e na Figura 20 é possível observar a influência da composição da liga na microdureza.

TABELA 09 Resultados da Microdureza de Vickers.

Experimento	wt % Ni	wt % Fe	wt % W	Microdureza (HV)
1	69	16	15	775
2	70	16	14	734
3	58	26	16	463
4	43	35	22	755
5	64	16	20	744
6	65	15	20	745

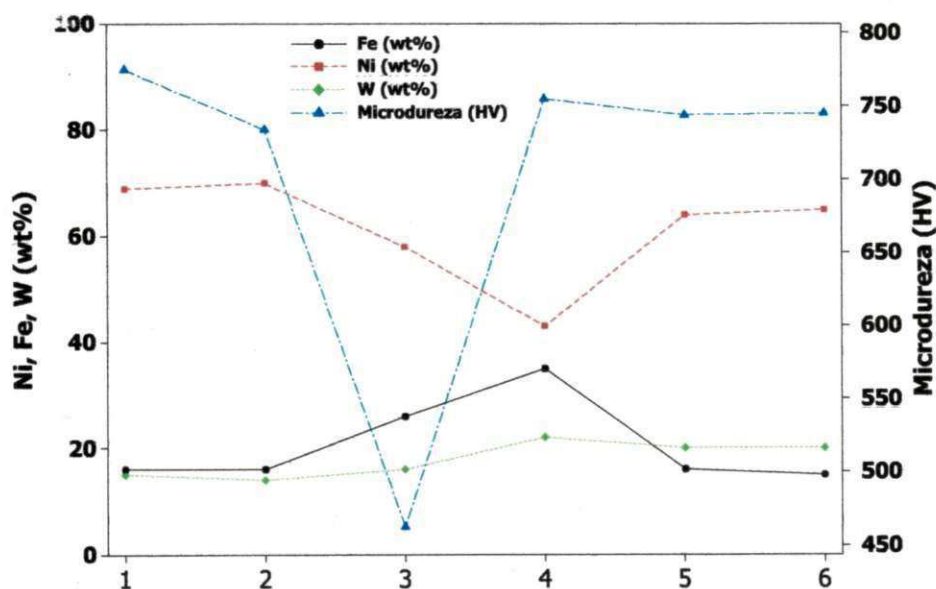


Figura 20: Efeito da composição da liga na microdureza de Vickers

Os resultados de microdureza foram submetidos a análise de regressão para obtenção dos coeficientes de cada parâmetro e então, a variável pôde ser expressa na forma de equação

onde I é a densidade de corrente, T, a temperatura e I*T é a interação entre as variáveis. A análise dos coeficientes foi obtida pelo programa MINITAB 16.

$$\mu HV = 681.75 - 62.75 \times I - 72.75 \times T + 83.25 \times I * T \quad (3)$$

De acordo com os resultados da ANOVA (Tabela 10), para um nível de confiança de 95% ($p < 0.05$) a equação 03 se ajusta ao modelo experimental. O ajuste do modelo foi expresso pela determinação do coeficiente de regressão (R^2) igual a 99%. Este resultado mostra uma excelente explicação da relação existente entre densidade de corrente, temperatura e microdureza.

TABELA 10 Resultados ANOVA para a Microdureza de Vickers da liga NiFeW

Fonte de variação	Soma dos Quadrados	Graus de liberdade	Média Quadrática	F	p
(1) Densidade de corrente	15750.3	1	15750.3	3150.5	0.004
(2) Temperatura	21170.2	1	21170.2	4234.5	0.004
Interação	27722.2	1	27722.2	5544.5	0.003
Erro	5250.6	2	2625.3		
Total	69893.3	5			

A análise estatística revelou que os menores valores de densidade de corrente e de temperatura, bem como a interação entre as duas variáveis apresentaram influência na microdureza de Vickers. A dureza da liga NiFeW é fortemente influenciada pela presença de níquel no depósito, no entanto é possível observar que com o aumento do tungstênio no depósito, a liga torna-se levemente mais dura e surge mais porosidade e microrachaduras no depósito. Isto significa que quanto maior for o teor de tungstênio na liga, mais alta é a tensão interna, o que pode tornar o depósito frágil após um certo limite máximo de tungstênio no depósito. Esses resultados podem ser observados a partir das Figuras 21.a e 21.b.

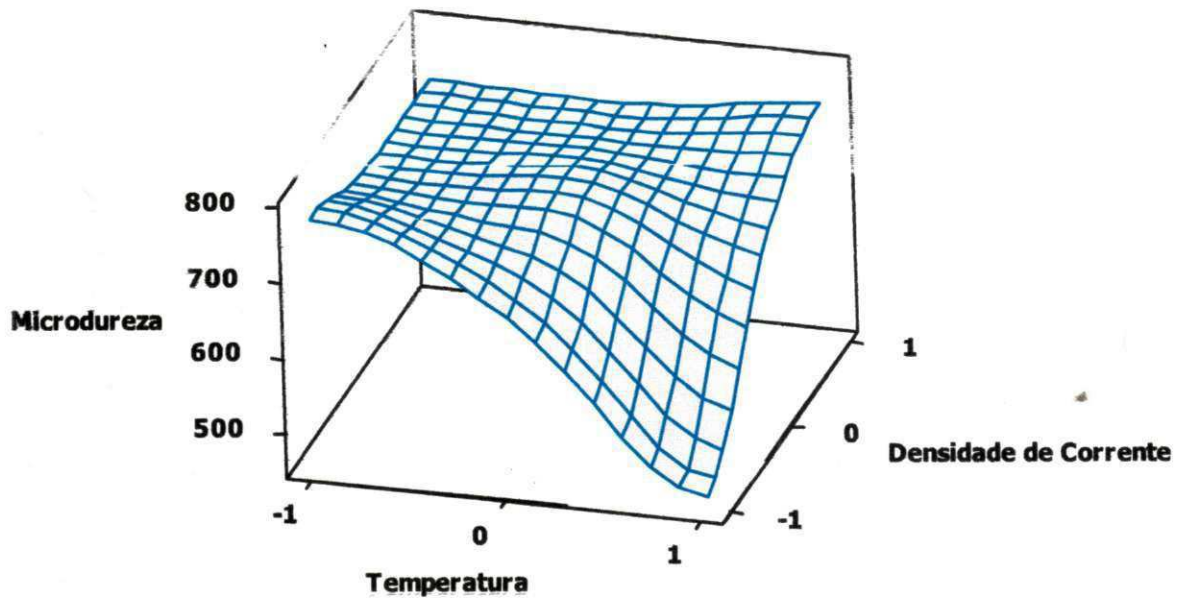


Figura 21.a: Superfície de resposta da Microdureza de Vickers em função da temperatura e densidade de corrente.

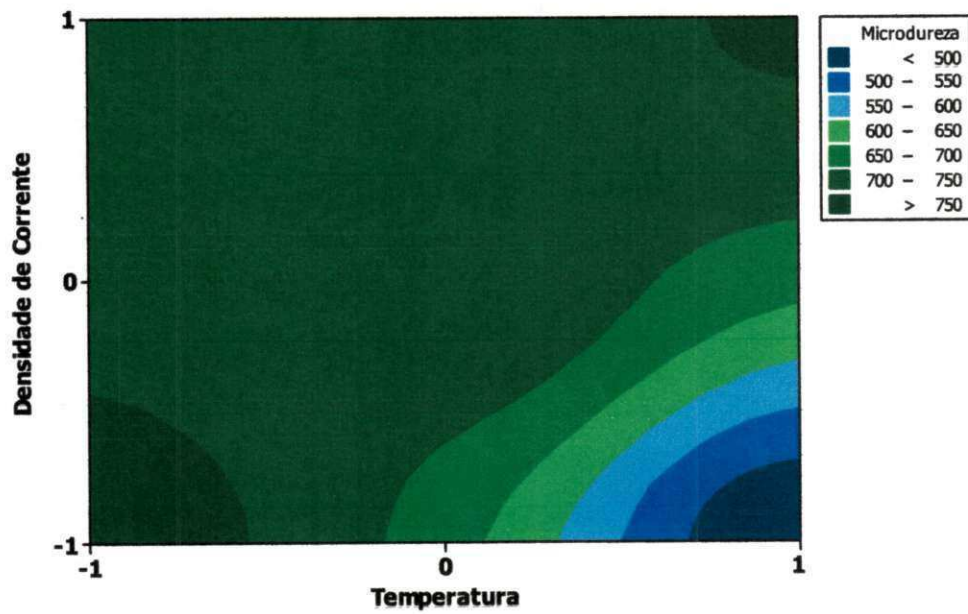


Figura 21.b: Superfície de contorno da microdureza de Vickers em função da temperatura e densidade de corrente.

A liga de melhor eficiência e resistência à corrosão apresentou o melhor resultado de microdureza de Vickers (775 HV). No entanto, de acordo com Adelkhanian & Arshadi (2009), essa dureza pode ser aumentada através do método da eletrodeposição pulsada, considerado como o melhor método para ampliar essa propriedade.

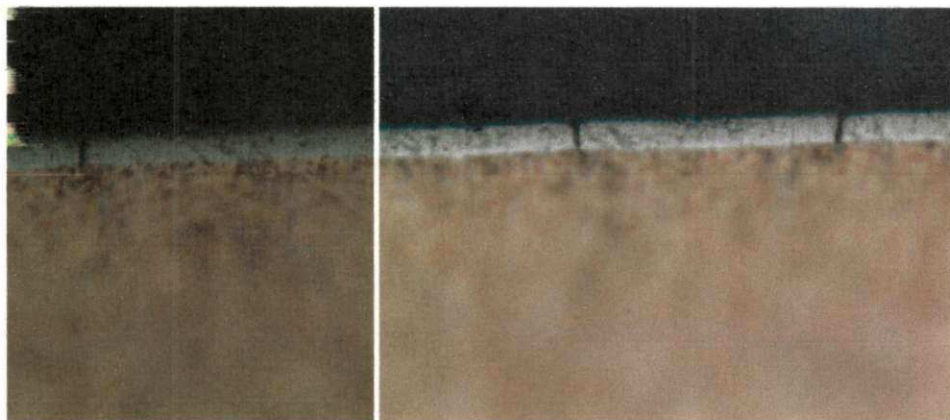


Figura 22: Exemplos de microrachaduras na superfície do depósito

4.2.3. Resistência à Corrosão

O estudo da resistência à corrosão da liga de NiFeW sobre o substrato de cobre com as condições de operação ótimas foram realizadas utilizando curvas de polarização potenciodinâmica linear (PPL) (Figura 23). Foram realizadas medidas de impedância eletroquímica para comprovar os resultados das curvas de polarização (Figura 24).

De acordo com a literatura, o desenvolvimento de poli-ligas de tungstênio é considerado o método mais efetivo para melhorar as propriedades químicas e físicas de depósitos binários contendo níquel (PEARLSTEIN *et al.*, 1963); as ligas ternárias desse metal deveriam apresentar promissoras propriedades anticorrosivas (BELTOWSKA, 2002).

A liga de NiFeW mostrou propriedades anti-corrosivas menos nobres que os depósitos binários de NiW, tal fato está associado à dissolução preferencial do ferro na matriz do depósito ternário. A resistência à corrosão superior da liga NiW se dá pela dissolução preferencial do níquel e a formação de um filme óxido rico em tungstênio na superfície o que inibe o processo de corrosão (SRIRAMAN *et al.*, 2007).

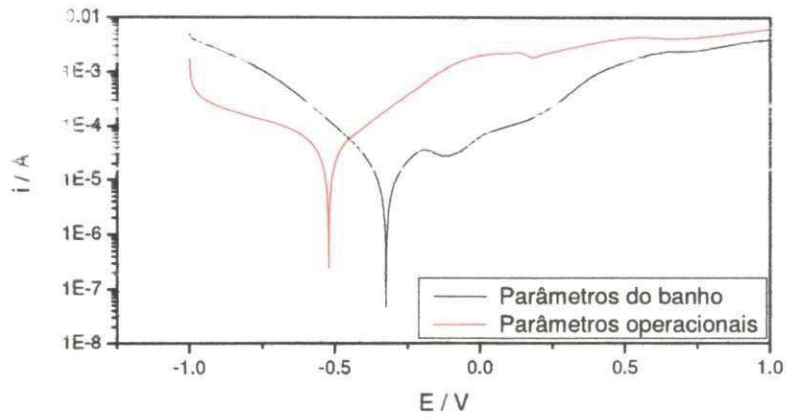


Figura 23: Curva de polarização da liga NiFeW para o experimento de maior resistência à polarização para os parâmetros operacionais e do banho.

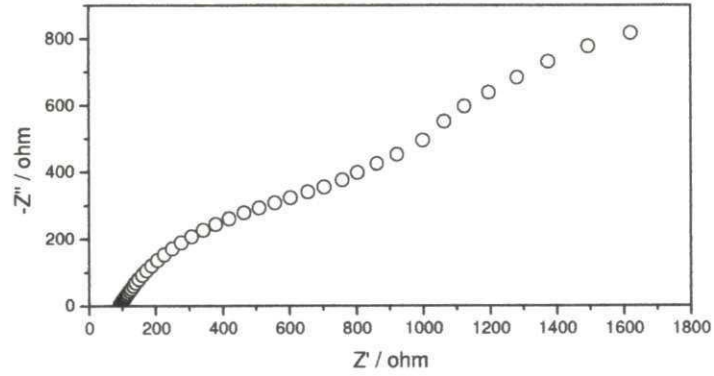


Figura 24: Diagrama de impedância relacionado ao potencial de circuito aberto da liga NiFeW.

5. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos nas simulações numéricas do escoamento multifásico na presença de vazamento pode-se concluir que:

- Foi obtida com sucesso por meio da eletrodeposição uma liga ternária de NiFeW.
- O comportamento da corrosão da liga NiFeW foi investigado através das técnicas de PPL e EIS.
- A análise de variância mostrou que, para o estudo realizado na otimização dos parâmetros do banho eletrolítico, dentro da faixa de variáveis propostas, não houve significância estatística nos resultados. No que concerne à corrosão, os valores ótimos encontrados foram 0,025M sulfato de níquel, 0,005M sulfato de ferro e 0,30M tungstato de sódio, alcançando um potencial de corrosão de -0.324V e uma resistência de polarização de $3.169 \times 10^3 \Omega$.
- Para os parâmetros operacionais, os valores ótimos encontrados foram densidade de corrente de 50mA/cm^2 e temperatura do banho de 30°C , alcançando uma eficiência de deposição de aproximadamente 26% e resistência à polarização de 1.96×10^3 . A composição média deste depósito foi 70 wt.% de Ni, 16 wt% de Fe e 14 wt% de W, com uma microdureza de Vickers de 775 HV.
- Quanto à aparência do depósito, a liga obtida com as condições ótimas de operação referente a melhor potencial de corrosão apresentou boa aderência e brilho. O estudo da morfologia acusou a presença de porosidade e microrachaduras na superfície da liga.
- A resistência à polarização da liga NiFeW foi mais baixa que àquelas apresentadas pelos depósitos binários NiW.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros, podem citar-se:

- Analisar as propriedades eletrocatalíticas da liga NiFeW;
- Analisar as propriedades eletromagnéticas da liga NiFeW;
- Estudar o mecanismo de formação dos complexos para a formação da liga NiFeW;
- Realizar um planejamento fatorial observando simultaneamente a influência dos parâmetros operacionais e do banho.

7. REFERÊNCIAS

- ABOUATALLAH, R.M.; KIRK, D.W.; THORPE, S.J.; GRAYDON, J.W.; **Electrochimica Acta**, v.47, p.613, 2001.
- ADELKHANI, H., ARSHADI, M.R. **Properties of Fe–Ni–Cr alloy coatings by using direct and pulse current electrodeposition. Journal of Alloys and Compounds**, v.476, p.234-237, 2009.
- ALTUBE, A.; TAKENOUTI, H.; BEAUNIER, L.; KEDDAM, M.; JOIRET, S.; BORENSZTAJN, S.; PILLIER, F.; PIERNA, A.R.. **A microscopic and impedance spectroscopy study of Finemet–Co amorphous alloys. Corrosion Science**, v.45, p.685–692, 2003.
- ARAVINDA, C.L.; MURALIDHARAN, V.S.; MAYANNA, S.M.. **Electrodeposition and dissolution of Co-W alloy films. Journal of Applied Electrochem.**, v.30, p.601-606, 2000.
- ASM, Metal handbook. 9ed. **Metals Park: Surface cleaning, finishing and coating**. ASM, v.17, p.715, 1987.
- BALARAJU, J. N.; RAJAM, K. S. **Electroless deposition of Ni-Cu-P, Ni-W-P and Ni-Cu-W-P alloys. Surface & Coatings Technology**, v. 195, p.154-161, 2005.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S; BRUNS, R. E.; **Planejamento e Otimização de Experimentos**, Editora da UNICAMP, São Paulo, 2005.
- BELTOWSKA, E., **Surface and Coatings Technology**, v.151-152, p.440-443, 2002.
- BOND, DANIELLE. **Avaliação de revestimentos soldados processados com materiais atomizados** – Tese apresentada como requisito parcial à obtenção de grau de Doutor. Engenharia e Ciências dos Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia - PIPE, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.
- 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**. New York, Academic Press, 1963.

- BRENNER, A.; BURKHEAD, P.S.; SEEGMILLA R.. **Eleetrodeposition of tungsten alloys containing iron, nickel and cobalt.** J. Research Natl. Bur. Standards, v.39, p.351-383, 1947.
- CAPEL, H.; SHIPWAY, P. H.; HARRIS, S. J. **Sliding wear behaviour of electrodeposited Cobalt-Tungsten and Cobalt-Tungsten-iron alloys.** Wear, v.255, p.1-7, 2003.
- CHEN, W. Y.; TIEN, S. K.; DUH, J. G. **Thermal stability and microstructure characterization of sputtered Ni-P and Ni-P-Cr coatings.** Surface and Coatings Technology, v.188-189, p.489-494, 2004.a.
- CHEN, W. Y.; TIEN, S. K.; DUH, J. G. **Crystallization behaviors and microhardness of sputtered Ni-P, Ni-P-Cr and Ni-P-W deposits on tool steel.** Surface and Coatings Technology, v.182, p.85-91, 2004.b.
- COPPE. **Corrida para o mar – os desafios tecnológicos e ambientais do pré-sal.** Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.
- CRNKOVIC, F.C.; MACHADO, S.A.S.; AVACA, L.A.. **Electrochemical and morphological studies of electrodeposited Ni-Fe-Mo-Zn alloys tailored for water electrolysis.** International Journal of Hydrogen Energy, v.29, p. 249 – 254, 2004.
- DELPHINE, S. M.; JAYACHANDRAN, M.; SANJEEVIRAJA, C. **Pulsed electrodeposition and characterization of tungsten diselenide thin films.** Materials Chemistry and Physics, v.81, p.78-83, 2003
- 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.; **Electrochimica Acta**, v.45, p.3389, 2000.
- ELIAZ, N.; SRIDHAR, T. M.; GILEADI, E. **Synthesis and characterization of nickel tungsten alloys by electrodeposition.** Electrochimica Acta, v.50, p.2893-2904, 2005.
- ES-SALAH, K.; KEDDAMB, M.; RAHMOUNIA, K.; SRHIRI, A.; TAKENOUTI, H. **Aminotriazole as corrosion inhibitor of Cu-30Ni alloy in 3% NaCl in presence of ammoniac.** Electrochimica Acta, v.49, p.2771-2778, 2004.
- GAMBOA, S. A.; GONZALEZ-RODRIGUES, J. G.; VALENZUELA, E.; CAMPILLO, B.; SEBASTIAN, P. J.; REYE-ROJAS, A. **Evaluation of the corrosion resistance of Ni-Co-B coatings in simulated PEMFC environment.** Electrochimica Acta, v.51, p.4045-4051, 2006.
- GAO, Y.; ZHENG, Z. J.; ZHU, M.; LUO, C. P. **Corrosion resistance of electrolessly deposited Ni-P and Ni-W-P alloys with various structures.** Materials Science and Engineering, v.381, p.98-103, 2006.
- GAO Cheng-hui, ZHAO Yuan. **Wear mechanism of electrodeposited amorphous Ni-Fe-P alloys.** Journal of Trans Nonferrous Met SOC China, v.14, p.255-259, 2004.

- GENTIL, V. **Corrosão**. Rio de Janeiro, LTC. 4ª Edição. p.1- 287, 2003.
- GLASSTONE, S.; SPEAKMAN, J.C. **The electrodeposition of cobalt-nickel alloy**. II Trans. Faraday Soc, v.27, p.29-35, 1931.
- GÓMEZ, E.; PELLICER, E.; VALLÉS, E. **Electrodeposited cobalt-molybdenum magnetic materials**. Journal of Electroanalytical Chemistry, v.517, p.109-116, 2001.
- GÓMEZ, E.; PELLICER, E.; VALLÉS, E. **Influence of the bath composition and the pH on the induced cobalt-molybdenum electrodeposition**. Journal of Electroanalytical Chemistry, v.556, p.137-145, 2003.
- GÓMEZ, E.; PELLICER, E.; VALLÉS, E. **Electrodeposition of soft-magnetic cobalt-molybdenum coatings containing low molybdenum percentages**. Journal of Electroanalytical Chemistry, v.568, p.29-36, 2004.
- GÓMEZ, E.; PELLICER, E.; VALLÉS, E. **An approach to the first stages of cobalt-nickel-molybdenum electrodeposition in sulphate-citrate medium**. Journal of Electroanalytical Chemistry, v.580, p.222-230, 2005.
- GÓMEZ, E.; PANÉ, S.; ALCOBE, X.; VALLÉS, E. **Influence of a cationic surfactant in the properties of cobalt-nickel electrodeposits**. Electrochimica Acta, 2006.
- 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, v.155-156, p.2026-2032, 2004.
- HABAZAKI, H.; HAYASHI, Y.; KONNO, H. **Characterization of electrodeposited WO₃ films and its application to electrochemical wastewater treatment**. Electrochimica Acta, v.47, p.4181-4188, 2002.
- HAMID, Z. A. **Electrodeposition of cobalt-tungsten alloys from acidic bath containing cationic surfactants**. Materials Letters, v.57, p.2558-2564, 2003.
- HASHIMOTO, K.; SASAKI, T.; MEGURO, S.; ASAMIB, K.. **Nanocrystalline electrodeposited Ni-Mo-C cathodes for hydrogen production**. Materials Science and Engineering A, v.375-377, p.942-945, 2004.
- HE, FENGJIAO; YANG, J; LEI, T; GU, C. **Structure and properties of electrodeposited FeNiW alloys with different levels of tungsten content: A comparative study**. Applied Surface Science, v.253, p.7591-7598, 2007.
- HUANG, Y., SHI, K, LIAO, Z., WANG, Y., WANG, LI, ZHU, F. **Materials Letters**, v.61, p.1742-1746, 2007.
- JARTYCH, E.; CHOCYK, D.; BUDZYNSKI, M.; JALOCZOWSKI, M. **Surface morphology and local magnetic properties of electrodeposited thin iron layers**. Applied Surface Science, v.180, p.246-254, 2001.

- KANG, J. C.; LALVANI, S. B. **Electrodeposition and characterization of amorphous Fe-Cr-P-C alloys.** Journal of Applied Electrochemistry, v.22, p.787-794, 1992.
- KANG, J. C.; LALVANI, S. B.; MELENDRES, C. A. **Electrodeposition and characterization of amorphous Fe-Ni-Cr-based alloys.** Journal of Applied Electrochemistry, v.25, p.376-383, 1995.
- KRAMER, J. J. **Annln. Phy,** v.19, p.37, 1934.
- LEBRINI, M; FONTAINE, G; GENGEMBRE, L; TRAISNEL, M; LERASLE, O; GENET, N. **Corrosion protection of galvanized steel and electroplating steel by decanoic acid in aqueous solution: Electrochemical impedance spectroscopy, XPS and ATR-FTIR.** Corrosion science, v.51, p.1201-1206, 2009.
- LEE, C.R.; KANG, S.G. **Electrochemical stability of Co-Mo intermetallic compound electrodes for hydrogen oxidation reaction in hot KOH solution.** Journal of Power Sources, v.87, p.64-68, 2000.
- LIMA-NETO, P; SILVA, G. P.; CORREIA, A. N. **A comparative study of the physicochemical and electrochemical properties of Cr an Ni-W-P amorphous electrocoatings.** Electrochimica Acta, v.51, p.4928-4933, 2006.
- MARINHO, F. A.; SANTANA, F. S. M.; VASCONCELOS, A. L. S.; SANTANA, R. A. C.; PRASAD, S. **Optimization of operational parameters and bath control for electrodeposition of Ni-Mo amorphous alloys.** Journal of the Brazilian Chemical Society, v.13, p.522-528, 2002.
- METZLER, O. Y.; ZHU, L.; GILEADI, E. **The anomalous codeposition of tungsten in the presence of nickel.** Electrochimica Acta, v.48, p.2551-2562, 2003.
- MIZUSHIMA, I.; TANG, P. T.; HANSEN, H. N.; SOMERS, M. A. J. **Development of a new electroplating process for Ni-W alloy deposits.** Electrochimica Acta, v.51, p.888-896, 2005.
- MOURA, E. S. **Desenvolvimento de ligas de Ni-Fe-Mo, resistentes à corrosão para o revestimento de equipamentos ligados ao transporte e obtenção do petróleo.** Monografia de Graduação. Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, 2005.
- MURAT, E.; **Process Biochemical,** v.38, p.667, 2002.
- NAGEL, S, R. **Advanced Chemical Physics,** v.5, p.227, 1987.
- NASU, T.; SAKURAI, M.; KAMIYAMA, T.; USUKI, T.; UEMURA, O.; TOKUMITSU, K.; YAMASAKI, T. **Structural comparison of M-W (M=Fe, Ni) alloys produced by electrodeposition and mechanical alloying.** Materials Science & Engineering A, v. 375-377, p.163, 2004.
- NAVARRO, F.E.; CHONG, Z.; OMANOVIC, S. **Journal of Molecular Catalysis,** Issue, v.226, p.179-197, 2005.

- OLIVEIRA, A L M; RIBEIRO, O M S; SANTANA, R A C; SANTANA, A R N C; PRASAD, S. **Estudo do comportamento da corrosão da liga NiFeW.** IX Encontro Latino Americano de Pós Graduação, São Paulo, 2009.
- PARENTE, M. M. V.; MATTOS, O. R.; DÍAZ, S. L.; NETO, P. L.; MIRANDA, F. J. **Electrochemical characterization of Ni-P and Ni-Co-P amorphous alloy deposits obtained by electrodeposition.** Journal of Applied Electrochemistry, v.31, p.677-683, 2001.
- PEARLSTEIN, F; WEIGHTMAN, R.F.; WICK, R. **Metal Finishing.** v.61, p.77, 1963.
- PELLICER, E.; GÓMEZ, E.; VALLÉS, E. **Use of the reverse pulse plating method to improve the properties of cobalt-molybdenum electrodeposits.** Surface and Coatings Technology, v. 201, p.2351-2357, 2006.
- PEREZ, N. **Electrochemistry and Corrosion Science.** Boston: Kluwer Academic Publishers, 2004, p.1.
- PRASAD, S..**Otimização e controle de banhos para a eletrodeposição de ligas.** Tese do concurso para professor titular, 1996.
- PRASAD, S.; MARINHO, F.A. **Metal Finishing,** New York, 2003, p.101.
- PRASAD, S.; SANTANA, F. S. M; MARINHO F. A. **Brazilian Journal Chemistry Engineering,** v.17, p.423, 2000.
- RAVIKUMAR, K.; KRISHNAN, S.; RAMALINGAM, S.; BALU, K. **Optimization of process variables by the application of response surface methodology for dye removal using a novel adsorbent.** Dyes and Pigments, v. 72, p.66-74, 2007.
- RICQ, L.; LALLEMAND, F.; GIGANDET, M. P.; PAGETTI, J. **Influence of sodium saccharin on the electrodeposition and characterization of Co-Fe magnetic film.** Surface and Coatings Technology, v.138, p.278-283, 2001
- SANTANA, R.A.C. **Estudo dos parâmetros de operação para eletrodeposição da liga Ni-Mo.** Monografia de Graduação. Universidade Estadual da Paraíba, Paraíba, 2006.
- SANTANA, R.A.C.; PRASAD, S.; SANTANA, F.S.M. **Revestimento eletrolítico com uma liga amorfa de Ni-W-B, resistente a corrosão e ao desgaste.** Eclética Química, v.28, p.69-76, 2003.
- SANTANA, R. A. C.; PRASAD, S.; CAMPOS, A. R. N.; ARAÚJO, F. O.; SILVA, G. P.; LIMA-NETO, P. **Electrodeposition and corrosion behaviour of a Ni-W-B amorphous alloy.** Journal of Applied Electrochemistry, v.36, p.105-113, 2006.
- SANTANA, R.A.C., CAMPOS, A.R.N., MEDEIROS, E.A., OLIVEIRA, A.L.M., SILVA, L.M., PRASAD, S. **Studies on electrodeposition and corrosion behaviour of a Ni-W-Co amorphous alloy.** J Mater Sci, v.42, p.9137-9144, 2007.

- SILVA, G. P. **Estudos de propriedades físicas e químicas de eletrodepósitos amorfos de Ni-Cr-P e Ni-W-P.** Tese de Doutorado. Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Universidade Federal do Ceará, Ceará, 2005.
- SILVA, L. M. F. **Otimização da composição do banho para eletrodeposição das ligas de Co-W e Ni-Co-W e avaliação da sua resistência à corrosão.** Dissertação de Mestrado. Unidade Acadêmica de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, 2006.
- SONG, Y. B.; CHIN, D. T., **Current efficiency and polarization behavior of trivalent chromium electrodeposition Process.** *Electrochimica Acta*, v.48, p.349-356, 2002.
- SRIRAMAN, K.R., RAMAN, S.G.S., SESHADRI, S.K. **Materials Science and Engineering**, v.461, p.39-45, 2007
- SUBRAMANIA, A.; PRIYA, A. R. S.; MURALIDHARAN, V. S. **Electrocatalytic cobalt-molybdenum alloy deposits.** *International Journal of Hydrogen Energy*, v.32, p.2843-2847, 2007.
- SZIRÁKI, L.; KUZMANN, E.; CHISHOLM, C.U. M.R.; BÓBICS, L.; STICHLAUTNER, S. *CENT. EUR. J. Chem.* v.5, p.931, 2007.
- TICIANELLI, E.A.; GONZALEZ, E.R. **Eletroquímica**, São Paulo: edusp, 1998, p.145-202.
- TSAI, R. Y.; WU, S. T. **Thermal stability and mechanical properties of Ni-W-P electroless deposits.** *Surface and Coatings Technology*, v.147, p.502-507, 2001.
- WATANABLE, T.; WANG, F.; **Preparation and characterization of the electrodeposited Fe-Cr alloy Film.** *Materials Science & Engineering A*, v.349, p.183-190, 2003.
- WEST, A.R. **Basic Solid State Chemistry and its Applications.** New York : John Wiley & Sons, 1970.
- WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão.** São Paulo: edusp, 2003, p.115-142.
- WU, F. B.; TIEN, S. K.; CHEN, W. Y.; DUH, J. G. **Microstructure evaluation and strengthening mechanism of Ni-P-W alloy coatings.** *Surface and Coating Technology*, v.178, p.312-316, 2004.
- YOUNES-METZLER, O.; ZHU, L.; GILEADI, E. **The anomalous codeposition of tungsten in the presence of nickel.** *Electrochimica Acta*, v.48, p.2551-2562, 2003.
- YOUNG, C.B.F.; STRUYK, C. **Deposition of nickel-cobalt alloys from chloride solutions.** *Trans. Electrochem. Soc.*, v.89, p.383-412, 1946.