

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE EDUCAÇÃO E SAÚDE
CAMPUS DE CUITÉ

LEONARDO GOMES DA SILVA

ELETRODEPOSIÇÃO DA LIGA Co-W-P RESISTENTE A CORROSÃO

CUITÉ – PB
2013

LEONARDO GOMES DA SILVA

ELETRODEPOSIÇÃO DA LIGA Co-W-P RESISTENTE A CORROSÃO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Licenciatura Plena em Química da Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Educação e Saúde, como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Licenciado em Química

ORIENTADOR: PROF. DR. RENATO ALEXANDRE COSTA DE SANTANA

CUITÉ – PB
2013

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA NA FONTE

Responsabilidade Jesiel Ferreira Gomes – CRB 15 – 256

S586e Silva, Leonardo Gomes da.

Eletrodeposição da liga Co-W-P resistente a corrosão. /
Leonardo Gomes da Silva – Cuité: CES, 2013.

42 fl.

**Monografia (Curso de Licenciatura em Química) –
Centro de Educação e Saúde / UFCG, 2013.**

Orientador: Renato Alexandre Costa de Santana.

1. Química. 2. Eletrodeposição – Co-W-P. 3. Corrosão. I.
Título.

CDU 54

LEONARDO GOMES DA SILVA

ELETRODEPOSIÇÃO DA LIGA Co-W-P RESISTENTE A CORROSÃO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Licenciatura Plena em Química da Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Educação e Saúde, como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Licenciado em Química

Aprovado em ____ de _____ de 2013

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Renato Alexandre Costa de Santana (UAE/CES/UFCG)
Orientador

Prof. Dr. Paulo Sérgio Gomes da Silva (UAE/CES/UFCG)
1º Examinador

Prof.^a Dr.^a Ana Regina Nascimento Campos (UAE/CES/UFCG)
2º Examinador

CUITÉ – PB
2013

Dedico, aos meus pais José Josafá Gomes da Silva e Maria de Fátima da Silva Gomes “in memoriam”.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por minha existência e por iluminar e abençoar minha trajetória.

À minha mãe Maria de Fátima “in memoriam”, que infelizmente não pode estar presente neste momento tão feliz da minha vida, mas que não poderia deixar de agradecê-la. Pois se hoje estou aqui, devo muitas coisas a ela e por seus ensinamentos e valores passados. Obrigado por tudo mamãe! Saudades eternas!

Ao meu pai Josafá, pela simplicidade, exemplo, amizade, e carinho, fundamentais na construção do meu caráter e a sua esposa Solange pelo carinho e atenção.

Aos meus avôs: Evangelista, Francisca e Ana “in memoriam”.

À minha esposa Joélica que hoje é fundamental em minha vida.

A todos os meus familiares e amigos que torcem pelo meu sucesso.

À poetisa cuitense Minervina Ferreira e família por terem me dado apoio em um momento mais difícil da minha vida que foi a perda da minha mãe e pela grande amizade.

Ao professor Renato Alexandre, pela orientação desse trabalho, amizade e por mostrar que, com uma dose certa de paciência e dedicação, podemos tornar possíveis todos os trabalhos que nos propormos a fazer.

Ao Professor e tutor do PET Licenciatura em Química José Carlos de Paula, pelos ensinamentos, amizade e por acreditar no meu potencial.

À professora Ana Regina pela co-orientação do trabalho.

A coordenação do Curso de licenciatura em Química CES-UFCG.

A todos os Mestres que tanto contribuíram em minha vida acadêmica, estimulando-me à busca de respostas e a construção de resultados.

Aos meus colegas do laboratório de eletroquímica e corrosão que direta ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento desse trabalho.

Aos meus colegas do laboratório de pesquisa no ensino de química no qual também trabalhei durante minha graduação.

Aos colegas que junto comigo fizeram parte do grupo PET Licenciatura em Química.

Aos colegas de curso pela amizade e companheirismo durante toda a jornada da graduação.

A todos os funcionários do Centro de Educação e Saúde.

“Tudo que somos é resultado do que pensamos.”

(Buda)

RESUMO

SILVA, Leonardo Gomes da. **Eletrodeposição da Liga Co-W-P resistente a Corrosão**. 42 p. Monografia de Graduação em Licenciatura Plena em Química. UAE/UFPG, Cuité – PB, 2013.

O estudo para obtenção das ligas Co-W-P vêm sendo desenvolvidos nos últimos anos e é considerado um dos métodos mais efetivos para melhorar as propriedades químicas e físicas de superfícies metálicas. A eletrodeposição é um método alternativo para a produção de tais revestimentos. As ligas Co-W-P possui propriedade eletrocatalíticas para produção de hidrogênio, propriedades magnética e possui baixa dilatação térmica. Este trabalho tem como objetivo a obtenção e caracterização da liga Co-W-P, utilizando técnicas eletroquímicas. As ligas foram caracterizadas quanto a sua Eficiência de deposição, resistência à corrosão, e composição química. Como ferramenta de otimização do processo de eletrodeposição foi utilizado a metodologia de superfície de resposta. O banho eletroquímico utilizado na eletrodeposição de Co-W-P foi constituído dos seguintes reagentes químicos: Tartarato de sódio 46,0160 g/l, sulfato de Cobalto 8,4330 g/l, Tungstato de Sódio 3,2986 g/l, Sulfato de Amônio 2,6428 g/l, hipofosfito de sódio 2,1198 g/l. O pH do banho foi mantido constante com valor igual a 9,0 e ajustado adicionando-se hidróxido de amônia ou ácido sulfúrico. Diante dos resultados pode-se concluir, que os valores ótimos encontrados para a densidade de corrente e temperatura do banho da liga Co-W-P, são 30 mA/cm² e 80 °C respectivamente. Para estes foi alcançada uma maior eficiência de depósito e resistência a polarização. Com relação a composição da liga o melhor experimento teve as seguinte composição: 86 wt% de Co, 12 wt% de W e 2 wt% de P.

Palavras-Chave: Eletrodeposição de Co-W-P, Corrosão, Planejamento Experimental.

ABSTRACT

SILVA, Leonardo Gomes da. **Electrodeposition of Co-W-P Alloy Corrosion resistant**. 42 p. Monograph Undergraduate Full Degree in Chemistry. UAE/UFCG, Cuité – PB, 2013.

The study for obtaining Co-W-P alloys have been developed in recent years and is considered one of the most effective methods for improving the chemical and physical properties of metal surfaces. Electroplating is an alternative method for producing such coatings. The Co-W-P alloy has owned eletrocatólicas for hydrogen production, magnetic properties and has low thermal expansion. This work aims at obtaining and characterization of Co-W-P alloy using electrochemical techniques. The alloys were characterized for their deposition efficiencies, corrosion resistance, and chemical composition. As a tool for optimizing the electrodeposition process was used for response surface methodology. The plating bath used in the electrochemical Co-WP was composed of the following chemical reagents: 46.0160 g/l sodium tartrate cobalt sulfate 8.4330 g/l sodium tungstate 3.2986 g/l Ammonium Sulfate 2.6428 g/l sodium hypophosphite 2.1198 g/l. The pH of the bath was maintained constant with a value adjusted to 9.0 and adding ammonium hydroxide or sulfuric acid. From the results it can be concluded that the optimum values found for the current density, and bath temperature Co-W-P alloy are 30 mA/cm² and 80 ° C respectively. To this was achieved a higher efficiency of filing and polarization resistance. Regarding the composition of the alloy the best experiment had the following composition: 86 wt% Co, 12 wt% W and 2 wt% of P.

Keywords: Electrodeposition of Co-WP, Corrosion, Experimental Design.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática de uma pilha eletroquímica.....	16
Figura 2 - Diagrama de Nyquist, com o seu circuito equivalente.	22
Figura 3- Representação gráfica da reta de Tafel.	22
Figura 4 - Representação esquemática da célula eletrolítica.....	30
Figura 5 - Gráfico de pareto dos efeitos do planejamento fatorial para eficiência de depósito.....	34
Figura 6 - Gráfico de pareto dos efeitos do planejamento fatorial para resistência a polarização.....	34
Figura 7- Superfície de resposta da liga Co-W-P da eficiência catódica em função da densidade de corrente e da temperatura.....	35
Figura 8 - Superfície de resposta da liga Co-W-P da resistência a polarização do sistema em função da densidade de corrente e da temperatura	36
Figura 9 - Curva de polarização da liga Co-W-P para o experimento de maior e menor resistência a polarização.	38
Figura 10 - Diagrama de impedância.	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição do banho eletrolítico da liga Co-W-P.....	28
Tabela 2 - Níveis reais e codificados das variáveis do planejamento fatorial 2^2	29
Tabela 3 - Matriz do planejamento fatorial 2^2	32
Tabela 4 - Dados da análise de variância (ANOVA) para eficiência do depósito Eff da liga Co-W-P.....	33
Tabela 5 - Dados da Análise de variância (ANOVA) para resistência a polarização (Rp) da liga Co-W-P	34
Tabela 6 - Dados da análise de energia dispersiva de Raio X (EDX) da liga Co-W-P.....	37
Tabela 7 - Resultados das medidas de polarização linear	38

LISTA DE SIGLAS/ LISTA DE SÍMBOLOS

b- Coeficiente de tafel

ba e bc – Coeficientes de tafel anódico e catódico

Cdc – Capacidade da dupla camada elétrica

E – Potencial de Eletrodo

E(t) – Potencial elétrico

E_{corr} – Potencial de Corrosão

EDX – Energia Dispersiva de Raios-X

E_e – Potencial de Equilíbrio

E_{ff} – Eficiência catódica

EIE – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

f – frequência

i – Densidade de corrente

I(t) – Corrente Elétrica

io – Corrente de troca

iox – Sentido de oxidação

ired – Sentido de redução

PLP – Polarização Potenciodinâmica Linear

R_e – Resistencia elétrica do eletrólito

R_p – Resistência de Polarização

Z – Impedância

Z_i – Impedância parte imaginária

Z_r – Impedância parte real

ΔE_{pilha} – Potencial da pilha

η – Sobreensão

η_a, η_b – Sobrepotencial anódico e catódico

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
1.1 – Justificativa	14
1.2 – Objetivos	15
1.2.1 – Objetivo Geral	15
1.2.2 – Objetivo Geral	15
2. REFERENCIAL TEÓRICO	16
2.1 – Eletroquímica.....	16
2.2 – Eletrodeposição.....	17
2.3 – Corrosão.....	18
2.4 – Estudo de caso	19
2.5 – Técnicas eletroquímicas para o estudo de processos corrosivos	20
2.5.1 – Polarização.....	20
2.5.2 – Impedância.....	21
2.5.3 – Curva de Tafel	22
2.6 – Planejamento experimental.....	23
2.7 – Fatores que influenciam a natureza do depósito.....	24
2.7.1 – Agentes complexantes	24
2.7.2 – Densidade de corrente	25
2.7.3 – pH da Solução.....	25
2.7.4 – Temperatura.....	26
2.8 – Eficiência catódica.....	26
3. MATERIAIS E MÉTODOS	28
3.1 – Preparação do Banho Eletrolítico	28
3.2 – Preparação do substrato	28
3.3 – Otimização com Planejamento experimental	29
3.4 – Técnica de Eletrodeposição	30
3.5 – Composição da liga	30
3.6 – Ensaio de corrosão	31
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	32
4.1– Planejamento Experimental	32

4.2 – Efeito da densidade de corrente	35
4.3 – Efeito da temperatura.....	36
4.4 – Composição da Liga	36
4.5 – Resistência a corrosão.....	37
5 – CONCLUSÕES	39
6 – REFERÊNCIAS	40

1. INTRODUÇÃO

A corrosão de metais manifesta-se em diferentes tipos de meios, porém o meio em que ela ocorre com maior frequência é o aquoso. Nesse meio o mecanismo da corrosão é essencialmente eletroquímico. Assim, técnicas eletroquímicas podem ser utilizadas na avaliação, no controle e na investigação da corrosão de metais e suas ligas que sofrem diferentes tipos de ataque corrosivo (LIPKOWSKI, 1994).

Com o avanço tecnológico, mundialmente alcançado, e conseqüente aumento da demanda de produção, os custos da corrosão evidentemente se elevam, tornando-se um fator de grande importância a ser considerado já na fase de projeto de grandes instalações industriais para evitar ou minimizar futuros processos corrosivos. Por isso faz-se necessário o desenvolvimento de materiais que visem combater ou amenizar o efeito da corrosão (PAUNOVIC, 1992).

As camadas protetoras, por outro lado, constituem uma importante prevenção contra a corrosão, particularmente contra a corrosão atmosférica. Uma das aplicações industriais mais importantes da eletrodeposição são os revestimentos com a finalidade de inibir as corrosões metálicas que ocorre na superfície do metal e na sua estrutura sob a influência do meio ambiente. Pelo processo de eletrodeposição podem ser obtidos filmes finos de ligas metálicas com propriedades bem específicas como composição definida, modificação da morfologia, aumento da resistência à corrosão, aumento da dureza do revestimento e modificação de outras propriedades. Para obter propriedades específicas podem ser realizados estudos nas variáveis que influenciam no processo de obtenção desses revestimentos, tais como: densidade de corrente, temperatura do eletrólito, composição do banho de eletrólito, agentes complexantes, pH, etc (HOVESTAD, 1945; BLEJAD, 2013).

A eletrodeposição de ligas de metal geralmente é afetada pelo tipo de banho eletrolítico e dos seus parâmetros operacionais. Atualmente, as ligas são geralmente eletrodepositadas utilizando banhos eletrolíticos contendo agentes complexantes. O tipo e concentração dos aditivos orgânicos (complexantes) tem um impacto considerável sobre o processo de eletrocristalização de metais simples, na composição química, microestrutura e propriedades funcionais de revestimentos obtidos. A utilização de agentes complexantes para a eletrodeposição das ligas de tungstênio e molibdênio são muito importantes, pois os mesmos participam diretamente do mecanismo de redução dessas ligas com os metais do grupo do ferro (YOUNES; GILEADI, 2003).

Nos últimos anos, um grande volume de investigação tem sido realizada em todo o mundo e diferentes alternativas de agentes complexantes foram propostas, tais como: fluoborato, pirofosfato, EDTA, citrato, amoníaco, etilenodiamina, glicerol, glicina e tartarato, manitol, etc (BALLESTEROS et al. 2011).

Para a eletrodeposição de algumas ligas metálicas foi atribuído o termo “codeposição induzida”, este foi apresentado por BRENNER (1963) para descrever uma situação em que um metal não pode ser eletrodepositado a partir de solução aquosa na sua forma pura e sim codepositado na presença de outro metal, formando dessa forma uma liga. Um exemplo de codeposição induzida são as ligas de Mo e W com os elementos Ni, Co, e Fe (DELPHINE et al. 2003; SANTANA et al. 2003). Muitos autores investigaram o processo de eletrodeposição do molibdênio e do tungstênio com os metais do grupo do ferro em soluções aquosas (VAALER; HOLT, 1946; YOUNES-METZLER et al. 2003).

Os metais molibdênio e tungstênio e suas ligas são utilizados em situações que necessitam de altas temperaturas. O tungstênio apresenta as seguintes propriedades: alta resistência à corrosão, dureza, mesmo em temperaturas elevadas, baixo coeficiente de dilatação, alta condutividade térmica, além de não ser atacado por nenhum ácido mineral à temperatura ambiente (PRASAD, 1993) e formar ligas duras com o cobalto, retendo algumas de suas propriedades incomuns (SANCHES et al. 2007).

1.1 Justificativa

A corrosão é responsável por grande parte dos acidentes com petróleo que vêm ocorrendo ultimamente, em especial no caso de corrosão de dutos, causando prejuízos incalculáveis ao meio ambiente. Com o avanço tecnológico, mundialmente alcançado, e consequente aumento da demanda de produção, os custos da corrosão evidentemente se elevam, tornando-se um fator de grande importância a ser considerado, já na fase de projeto de grandes instalações industriais, para evitar ou minimizar futuros processos corrosivos.

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).

A consequência da corrosão pode ser apenas de ordem econômica, com a manutenção ou substituição dos materiais corroídos, como é o caso da corrosão de tubulações residenciais, veículos, eletrodomésticos, etc. Mas, em outros casos, a corrosão poderá ocasionar graves acidentes com sérias consequências, tanto para a preservação da natureza quanto do homem, pode-se citar como exemplos, a perfuração de tubulações utilizadas no transporte de combustíveis, como também, a queda de pontes e viadutos, que podem causar incêndios ou contaminação. Portanto é notável a importância da corrosão tanto do ponto de vista tecnológico como do ponto de vista social.

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

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

Obtenção e caracterização da liga Co-W-P, utilizando técnicas eletroquímica.

1.2.2 Objetivos Específicos

Desenvolver um banho preliminar para eletrodepositar liga Co-W-P;

Estudar e otimizar as variáveis de entrada densidade de corrente e temperatura do banho eletrolítico;

Analisar a composição química da liga Co-W-P;

Estudar o efeito da corrosão sobre as ligas obtidas.

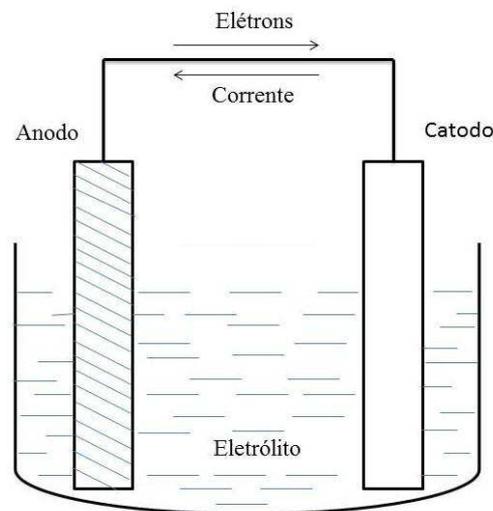
2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Eletroquímica

A eletroquímica é o ramo da química que abrange todo processo de transferência de elétrons. Quando há transformação de energia química por parte dos eletrodos em energia elétrica tem-se um processo espontâneo na qual chamamos esse de pilhas ou baterias, mas quando o processo químico é provocado por corrente elétrica denominamos esse como sendo eletrólise, reação não espontânea (SILVA, 2006).

No estudo de corrosão as pilhas são de grande importância, a Figura 1 representa esquematicamente cada componente de uma pilha eletroquímica.

Figura 1. Representação esquemática de uma pilha eletroquímica



Anodo: Eletrodo negativo que acontece a oxidação e onde a corrente elétrica, na forma de íons metálicos positivos entra na solução.

Catodo: Eletrodo positivo onde as cargas negativas entram na solução, provocando a reação de redução.

Eletrólito: Solução condutora (geralmente líquidas) contendo íons que transportam a corrente elétrica do anodo para o catodo.

Circuito metálico: Ligação metálica entre anodo e o catodo por onde escoam os elétrons.

Segundo GENTIL, (2003), Retirando-se um dos componentes de uma pilha faz com que ela seja destruída e conseqüentemente a corrosão não acontece, Evidentemente podemos retirar o eletrólito, catodo ou o circuito metálico. O anodo, sendo o próprio material metálico que se deseja proteger, não pode ser retirado, então para evitar sua deterioração aplica-se no mesmo um revestimento metálico.

A diferença de potencial entre os eletrodos ou força eletromotriz caracteriza uma pilha, que pode ser representada de maneira simplificada como: $\Delta E_{\text{pilha}} = E_{\text{maior}} - E_{\text{menor}}$, onde E_{maior} e E_{menor} são os potenciais padrão de redução de cada eletrodo (SILVA, 2006).

Quando o potencial da pilha, ΔE_{pilha} , apresente um valor positivo a reação é espontânea. Caso contrário à reação não é espontânea. Quanto mais positivo for o valor do potencial da pilha maior será sua eficiência. No ano de 1935, Faraday apresentou suas leis que foram resumidas para uma linguagem moderna como: A quantidade do produto formado ou do reagente consumido por uma corrente elétrica é estequiometricamente equivalente à quantidade de elétrons fornecidos (ATKINS, 2012). Foi Faraday quem propôs os termos eletroquímicos como cátion, ânion, eletrodo, íon e etc.

2.2 Eletrodeposição

Entre os métodos mais utilizados para a proteção contra a corrosão se destaca o processo de eletrodeposição que consiste em depositar uma fina camada protetora sobre a superfície de um substrato. Esse método apresenta a capacidade de alterar as características do mesmo mudando assim suas propriedades como: resistência à corrosão, abrasão e melhorias no desempenho dos materiais em diferentes meios, entre outras. Segundo (ORINAKOVA et al. 1993) no passado a eletrodeposição tinha fins puramente decorativos, mas na atualidade, é um processo industrial de grande importância econômica, tendo em vista que é um dos poucos processos de tratamento de superfície que satisfaz requisitos decorativos e aplicações funcionais.

2.3 Corrosão

O fenômeno de corrosão limita o tempo e vida útil de materiais metálicos ou não metálicos quando submetido á ação de agentes corrosivos. O processo de corrosão pode manifestar-se sobre diversos tipos de materiais, sejam metálicos como aço ou ligas, ou não metálicos, como plásticos, cerâmicas ou concreto. A deterioração provocada pela interação físico-química entre o material e o meio operacional representa alterações prejudiciais indesejáveis, tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, muitas vezes tornando-o inadequado para o uso (GENTIL, 2003).

Com exceção de alguns metais classificados de nobre como ouro e platina que podem ser encontrados no estado elementar, os metais são quase sempre encontrados na natureza em forma de compostos: óxidos, sulfetos, etc. Assim a maioria dos metais tende a reagir por um processo espontâneo com gases ou líquidos presentes no ambiente em que estão inseridos a fim de formarem compostos mais estáveis, uma vez que seus compostos possuem conteúdo energético inferior aos metais.

O fenômeno de corrosão pode ser classificado de modo mais específico como sendo uma situação em que duas ou mais reações eletroquímicas diferentes ocorrem simultaneamente e de forma espontânea, sendo esses processos intitulados como oxido redução onde se tem uma reação de natureza anódica e outra de natureza catódica. A reação anódica de dissolução do metal fornece elétrons à reação catódica de redução, gerando uma carga elétrica transferida por unidade de tempo (SCULLY, 1975).

A corrosão provoca dois diferentes tipos de perdas, sendo elas: as perdas diretas que podem ser caracterizada por custo de substituição de peças que sofrem corrosão incluindo energia e mão de obra, custos e a manutenção dos processos de proteção catódica, recobrimentos, pintura e etc. e as perdas indiretas tais como paralisação por acidentes, perdas de produto, perda de eficiência etc, o custo global das perdas indiretas são muito mais difíceis de estimar, mas seus custos são certamente iguais ou maiores quando comparados com as perdas diretas.

De acordo com HASHIMOTO et al. (2004) a resistência à corrosão dos materiais, 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 superfície 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. Portanto, de modo geral, esses materiais apresentam elevada resistência à corrosão.

2.4 Estudo de caso

Ligas de Co-W-P têm sido considerados como materiais promissores na sociedade moderna, podendo ser usado em muitos campos, tais como a indústria eletrônica, tecnologia aeroespacial, componentes para automóveis, produção de aviões militares e assim por diante. Especialmente, o cobalto é um elemento ferromagnético e, com excelentes propriedades anti-corrosão que desempenha um grande papel na produção de dispositivos magnéticos e camadas protetoras em sistema microeletrônica e micro-eletromecânicos (YU et al. 2010).

A eletrodeposição e deposição química são métodos eficientes para a produção de películas finas das ligas de cobalto. As condições da galvanoplastia e composição do banho eletrolítico é de fundamental papel na determinação da estrutura e as propriedades do material de Co e sua liga de revestimentos. Nas indústrias de galvanoplastia, muitos agentes complexantes ecológicos, como o citrato, acetato e gluconato têm sido amplamente utilizados na composição de banhos eletrolítico de Co e suas ligas, em vez do cianeto que contamina o banho. No entanto, os agentes de complexação com diferentes estruturas moleculares tem influência significativa sobre a microestrutura, o stress, as propriedades magnéticas e resistência à corrosão (SU et al. 2012).

A adição de elementos como o W, V, Mo Ti, Re, Cu a ligas metálicas servem para conferir propriedades muito específicas, como: elevada dureza e resistência ao desgaste mecânico e alta resistência a corrosão em meio alcalino ou ácido (CHEN et al. 2004; SILVA. 2006).As ligas de Co-W-P exemplifica esses casos, pois os mecanismos de proteção dessa liga envolve a formação do filme de passivação e o aumento dos metais nobres na superfície, como o tungstênio.

O caso específico da eletrodeposição do tungstênio e cobalto juntos apresentam um grande interesse por apresentarem um maior ponto de fusão, rigidez e excelente desempenho à prova de ácido, Os filmes de Co-W-P mostram grandes propriedades magnéticas. Por exemplo, filmes de Co-W-P (contendo menos W) são bem conhecidos por apresentarem boa propriedade magnética e pode ser usado em dispositivos de disco de computador e indutores;

Ligas de Co-W-P (contendo menos P) possuem grande resistência mecânicas e físicas, que pode eficazmente impedir a corrosão.

2.5 Técnicas Eletroquímicas para o estudo de processos corrosivos

Para a avaliação, controle e investigação da corrosão de metais sofrendo diferentes tipos de ataques corrosivos, podem ser utilizadas as técnicas eletroquímicas que também fornecer informações sobre a velocidade de corrosão controlada pela transferência de carga (polarização por ativação). Existem vários métodos experimentais de ensaios eletroquímicos, a extrapolação das retas de Tafel e a medida da resistência de polarização, impedância, etc. (WOLYNEC, 2003).

2.5.1 Polarização

A polarização é classificada como a variação do potencial de um eletrodo causado pela passagem da corrente elétrica. A magnitude do deslocamento de cada potencial do seu valor em equilíbrio é chamada de sobrevoltagem, representada pelo símbolo η , a qual é expressa em termos de mais ou menos volts (ou milivolts) em relação ao potencial de equilíbrio (CALLISTER, 2002). Estando a polarização associada com a densidade de corrente que circula no sistema, ela está diretamente associada à massa corroída e, portanto, à velocidade da corrosão, de acordo com as leis de Faraday (DUTRA, 1987).

A representação gráfica em diagramas de potenciais de eletrodo (E) versus densidade de corrente (i) gera as chamadas curvas de polarização. Para determiná-las experimentalmente é possível utilizar dois métodos, sendo eles o potenciostático (variação descontínua do potencial do eletrodo, modificando-o ponto a ponto e medindo-se a corrente correspondente, após a estabilização) e o galvonostático (variação da corrente que circula no sistema ponto a ponto (GENTIL, 1996; GEMELLI, 2001).

2.5.2 Impedância

Esta técnica eletroquímica tem como principal diferença das outras técnicas eletroquímicas a aplicação de um potencial de corrente alternada com diferentes valores de frequências (f) ao invés da aplicação de um potencial em corrente contínua. A aplicação da corrente alternada pode ser em modo potenciostático ou galvanostático. Para um circuito de corrente alternada, o potencial elétrico $E(t)$ e a corrente elétrica $I(t)$ são expressas das seguintes formas.

$$E(t) = A \cos \omega t \quad (01)$$

$$I(t) = B \sin(\omega t + \Phi) \quad (02)$$

$$E(t) = Z I(t) \quad (03)$$

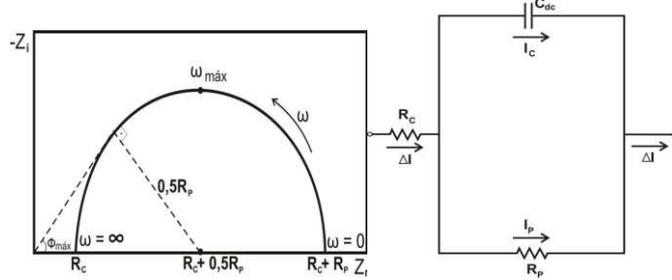
em que $\omega = 2\pi f$ e Φ é a defasagem entre o $E(t)$ e $I(t)$. A relação entre o $E(t)$ e $I(t)$ possui semelhança com a lei de Ohm como está descrito na equação 03, no qual Z é denominada de impedância.

A técnica consiste em variar a frequência dentro de um intervalo, conseguindo, assim, uma relação entre a perturbação aplicada e a resposta (WOLYNEC, 2003). Realizando rearranjos matemáticos, fora do interesse do trabalho, uma relação de Z com Z_r (parte real) e Z_i (parte imaginária) é obtida (Equação 04). Estes parâmetros são provenientes de números complexos, sendo de grande importância para analisar a técnica.

$$Z = Z_r + jZ_i \quad (04)$$

Graficamente, a impedância pode ser representada por meio do diagrama de Nyquist, como apresentado na Figura 2. Os dados fornecidos pelo gráfico são referentes a componentes de um circuito elétrico e este circuito elétrico é equivalente à interface metal-eletrólito, em que R_e é a resistência elétrica do eletrólito, R_p é resistência de polarização e C_{dc} é capacitância da dupla camada elétrica (WOLYNEC, 2003).

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

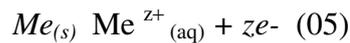


Fonte: WOLYNEC, 2003

2.5.3 Curva de Tafel

Quando um eletrodo metálico está em equilíbrio, a reação eletroquímica (Equação 05) tanto no sentido de oxidação (i_{ox}) como de redução (i_{red}), que ocorrem na superfície do eletrodo, se processam com a mesma velocidade reacional de modo que as correntes são iguais ($i_{ox} = i_{red} = i_0$) e chamadas de corrente de troca, i_0 . Um potencial de equilíbrio, E_e , se estabelece nesta situação. A aplicação de um potencial externo altera o E_e caracterizando a polarização do eletrodo. A extensão dessa polarização é medida pela sobretensão representada na equação 06.

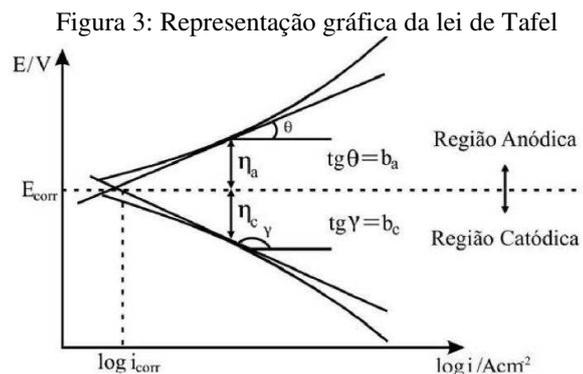
É possível mostrar a relação entre a corrente resultante, i , com a sobretensão por meio da equação de Tafel (Equação 07), em que b é o coeficiente de Tafel.



$$\eta = E - E_e \quad (06)$$

$$\eta = b \log(i / i_0) \quad (07)$$

A Equação 07 é válida enquanto o processo for controlado por ativação. A Figura 3 apresenta uma curva de polarização do potencial em função do logaritmo da corrente (WOLYNEC, 2003).



Fonte: WOLYNEC, 2003

Nesta Figura, η_a , η_c , b_a e b_c são o sobrepotencial anódico e catódico e o coeficiente de Tafel anódico e catódico, respectivamente.

2.6 Planejamento Experimental

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

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

Esta técnica permite eficiência e economia no processo experimental e o uso de métodos estatísticos na análise dos dados obtidos resultando em objetividade científica nas conclusões. Desta forma, é obtido um modelo matemático apropriado para descrever um certo fenômeno, utilizando o mínimo possível de experimentos (BARROS, 1996).

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

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

A representação de um planejamento fatorial em dois níveis é 2^k , onde 2 significa o número de níveis e k o número de fatores (variáveis). Esses níveis são chamados de baixo e alto, sendo representados, por convenção, como (-) e (+), respectivamente. O planejamento fatorial com dois níveis supõe uma linearidade nos efeitos dos fatores. De modo a estimar todos os parâmetros fornecido pelo modelo matemático, mais pontos devem ser adicionados

ao planejamento fatorial de dois níveis. Esses pontos correspondem a pontos centrais, uma vez que eles não afetam as estimativas usais dos efeitos. Devem-se considerar fatores quantitativos.

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

A Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) é uma coleção de técnicas matemáticas e estatísticas usada para desenvolvimento, melhoramento e otimização de processos, e pode ser usada para avaliar a significância relativa de muitos fatores que são afetados por interações complexas. O objetivo principal da MSR é determinar as condições ótimas de operação para um sistema ou determinar uma região que satisfaça as especificações operacionais (SRIRAMAN et al, 2006; FEDRIZZE et al 2002).

2.7 Fatores que influenciam a natureza do depósito

Há vários fatores que afetam a natureza de um depósito. Podemos destacar alguns deles

2.7.1 Agentes Complexantes

Os agentes de complexação são usados em sistemas eletroquímicos de deposição, por várias razões, uma das quais é evitar a espontânea redução e deposição de metais. O processo de complexação também evita que metais se precipitem em solução na forma de composto insolúvel. Agentes complexantes são espécies que formam compostos iônicos com o metal a ser depositado. Estes complexos iônicos muitas vezes se comportam de forma bastante diferente dos íons mais simples dos metais que os compõe. A complexação de um metal pode ser visto como um meio de estabilização, tornando-o menos facilmente disponível para qualquer tipo de reação. Quando complexado o íon metálico não estará disponível para sofrer redução a menos que o complexo seja decomposto. A força com a qual o metal é trancado

num complexo é expressa em termos de constante de um dado sistema metal-ligante (DINI, 1993).

Apesar da complexação não alterar a quantidade total de íons metálicos em um uma solução eletrolítica, ela diminui a concentração de íons metálicos que irão reduzir. Quanto maior a estabilidade, ou seja, quanto mais íons metálicos forem complexado, menor será a concentração de íons metálicos que irão reduzir. Os agentes complexantes afetam a estabilidade do banho, facilidade de iniciação de deposição e taxa de deposição.

2.7.2 Densidade de Corrente

A densidade da corrente é a corrente por unidade de área da superfície do eletrodo. E pode ser expressa em miliampères por cm^2 , ampères por dm^2 ou ampères por m^2 . Em geral, é utilizado densidade de corrente elevada quanto se quer aumentar a taxa de deposição. Para densidade de corrente baixa, o metal é depositado lentamente, proporcionando um tempo adequado para o núcleo do metal crescer, assim o depósito é produzido bruto refinado dentro de certos limites. Elevando a densidade de corrente há um aumento na taxa de eletrodeposição, diminuindo o tamanho do cristal a ser depositado que irão apresentar característica de granulação fina e uniforme. Quando a densidade de corrente excede o valor limite para a temperatura do banho, há uma tendência para produzir depósitos irregulares devido à descarga rápida de íons sobre o cátodo. Quando a densidade de corrente é acima do valor limite ótimo, mais uma possibilidade é a formação de um depósito queimado e esponjoso. Isto é causado pela ocorrência da descarga de hidrogênio no cátodo, aumentando o teor de hidroxila no eletrólito. Como consequência, hidróxidos de metais são precipitados. Estes, quando incluídos na eletrodeposição em quantidades adequadas, fazem o depósito aparecer queimado, esponjoso e escuro (GADAG; SHETTY, 2009).

Portanto, uma densidade de corrente ótima deve ser aplicada a ter um melhor depósito a partir de um determinado banho.

2.7.3 pH da solução

Os sistemas de deposição de metal eletrolítico operam numa janela de pH relativamente estreita, que deve ser mantida estritamente se as propriedades de depósito não

forem comprometida. No entanto, a deposição de metal é quase invariavelmente acompanhada pela evolução de hidrogênio que irá conduzir a solução a tornar-se mais alcalina, pelo fato de íons hidrogênio serem perdidos do sistema. Em alguns casos, os valores redox dos íons do metal, ou o complexo formado pode ser afetada pela mudança no pH, e assim influenciar o processo global. Tais efeitos são minimizados pela inclusão na formulação do banho eletrolítico, um sistema de tamponamento do pH. Tais sistemas tampão operam numa gama de pH definida e normalmente são eficaz durante cerca de 2 unidades de pH dentro desse intervalo. Eles baseiam-se geralmente em um ácido fraco ou uma base fraca e seus respectivos sais, pelo menos, um pouco de cada espécie do tampão permanecem em solução, eles vão evitar qualquer mudança brusca de pH (DINI, 1993).

2.7.4 Temperatura

Em geral, elevando a temperatura de deposição provoca um aumento no tamanho dos cristais. No entanto, um bom depósito fino granuloso e suave é obtido a uma temperatura ligeiramente mais elevada, devido às seguintes razões: em temperatura mais elevada, a solubilidade e a dissociação de sais metálicos aumenta, este por sua vez, faz com que a solução tenha um potencial de fluir uma maior condutividade, temperatura elevada aumenta a mobilidade dos íon metálicos e diminui a viscosidade da solução de modo que a película do cátodo é mais rapidamente reabastecido. Isto reduz a tendência para a arborescência e também aumenta a densidade de corrente obtida com uma dada tensão, Mas as desvantagens de manter a temperatura mais elevada é a possibilidade de corrosão do equipamento do processo, a libertação de hidrogênio no cátodo e de decomposição dos agentes de adição orgânicos (GADAG; SHETTY, 2009).

2.8 Eficiência catódica

A eficiência de um processo pode ser analisada sob vários aspectos. No caso da eletrodeposição, por exemplo, pode-se pensar em eficiência em termos da energia efetivamente utilizada para deposição e da energia total fornecida ao processo. Porém, o que

interessa na eletrodeposição é a produção de revestimentos no menor tempo possível, sendo a eficiência de corrente o parâmetro mais importante.

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

Dessa maneira, num banho com eficiência de corrente catódica de 90%, apenas esta porcentagem de corrente elétrica total fornecida ao sistema é utilizada para a deposição do metal. Os 10% restantes são utilizados na redução de outras espécies, sendo a principal a redução do hidrogênio. Neste caso, também, as especificações dos banhos comerciais fazem referência, principalmente, à eficiência de corrente catódica, muitas vezes referida como eficiência de corrente (SANTANA et al, 2003).

3. MATERIAIS e MÉTODOS

3.1 Preparação do Banho Eletrolítico

Na preparação do banho eletroquímico, utilizado nestes experimentos, foram empregados reagentes com elevado grau de pureza analítica, que foram preparada com águas bidestiladas e em seguida deionizada. O banho eletroquímico utilizado na eletrodeposição da liga Co-W-P é mostrado na Tabela 1. O pH do banho foi ajustado adicionando-se hidróxido de amônio ou ácido sulfúrico.

Tabela 1 - Composição do banho eletrolítico da liga Co-W-P

Componente	Concentração (M)
Tartarado de Sódio	0,2 M
Sulfato de Cobalto	0,03 M
Tungstato de Sódio	0,01 M
Sulfato de amônio	0,02 M
Hipofosfito de Sódio	0,02 M

O sulfato de Cobalto e o Tungstato de Sódio foram usados como a fonte de íons Co e W respectivamente. O Hipofosfito de sódio como fonte de fósforo no banho. Tartarato de sódio foi utilizado como agente complexante para garantir a estabilidade do banho e o Sulfato de amônio é empregado para aumentar a condutividade elétrica dos íons do banho, melhorando a estabilidade deste.

3.2 Preparação do substrato

O eletrodo de trabalho utilizado foi um substrato de cobre, cortado na forma de um quadrado 2 x 2 cm com área superficial de 8 cm². A limpeza do eletrodo de cobre foi dividida em duas etapas:

Polimento com lixas de diferentes granulações: Foi realizado um polimento com três tipos de lixas: 400, 600 e 1200 mesh, lavando em seguida com água destilada e secando em estufa.

Tratamento químico: Que consistiu em mergulhar o eletrodo numa solução de 10 % de hidróxido de sódio, para a retirada de graxas e superfícies orgânicas solúveis, lavá-lo com água destilada e logo depois mergulhá-lo em uma solução de 1 % de ácido sulfúrico para ativar a superfície do eletrodo para o processo de eletrodeposição

3.3 Otimização com Planejamento experimental

Para a otimização do processo de eletrodeposição da liga de Co-W-P, foi utilizado um planejamento fatorial completo 2^2 , com 1 experimentos no ponto central totalizando 5 experimentos, em duplicata tendo dessa forma 10 experimentos. Estes experimentos foram avaliados quantitativamente quanto à influência das variáveis de entrada (densidade de corrente e temperatura) e para obter a variável resposta potencial de corrosão, bem como suas possíveis interações com a realização mínima de experimentos (MONTGOMERY, 1976).

Os experimentos foram realizados em ordem aleatória, para evitar o erro sistemático, variando-se simultaneamente concentrações do banho eletrolítico. A Tabela 2 mostra as variáveis utilizadas no planejamento fatorial e suas codificações. 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 do potencial de corrosão. Para a análise da regressão dos dados experimentais foi utilizado o software estatístico.

Tabela 2 - Níveis reais e codificados das variáveis do planejamento fatorial 2^2

Variáveis de entrada	Nível (-1)	Nível (0)	Nível (+1)
Densidade (mA/cm ²)	30	65	100
Temperatura do banho (°C)	40	60	80

3.4 Técnica de Eletrodeposição

Antes de ser iniciado o processo de eletrodeposição o eletrodo de trabalho foi pesado e sua massa inicial anotada

A eletrodeposição, conduzida de forma galvanostática, foi realizada sobre a superfície do substrato retangular de cobre. O anodo utilizado foi uma malha cilíndrica de platina. O cátodo, ou substrato, era centralizado no interior do anodo de platina, sem que houvesse contato entre ambos.

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.

Após a eletrodeposição, o substrato de cobre revestido com a liga Co-W-P, foi lavado com água destilada para a remoção da solução eletrolítica presente em sua superfície e em seguida seco em estufa, resfriado em dessecador e pesado. A Figura 4 representa o esquema experimental utilizado na eletrodeposição de ligas metálicas.

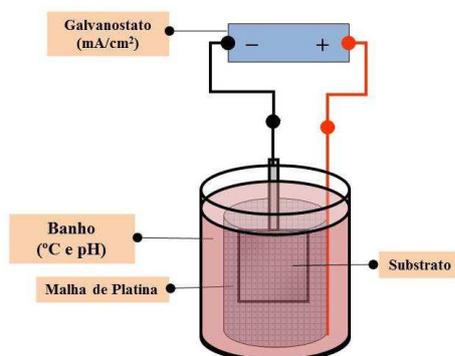


Figura 4. Representação esquemática da célula eletrolítica

3.5. Composição da liga

Para a análise da composição química das ligas de Co-W-P obtidas, foram feitas no aparelho de Energia Dispersiva de Raios – X (EDX) utilizando um espectrômetro digital Shimadzu, modelo 720.

3.6. Ensaio de corrosão

Para realização dos ensaios eletroquímicos foi utilizada uma célula eletroquímica composta de três eletrodos com 50 mL de NaCl. Um eletrodo de calomelano saturado (Hg/Hg₂Cl₂) como eletrodo de referência, um eletrodo de folha de platina como contra eletrodo e um eletrodo de cobre revestido com a liga Co-W-P como eletrodo de trabalho.

No estudo de corrosão foi utilizado as medidas de Polarização Potenciostático Linear (PLP) e estudos de Espectroscopia Impedância Eletroquímica (EIE), para isso foi utilizado postentostato/galvanostato Autolab PG STATE 30. Para a coleta dos dados e tratamento dos resultados teve a utilização de um computador com Software GPES para as medida de PLP e FRA para as medidas de EIE.

As curvas de PLP foram obtidas com uma taxa de varredura de 1 mV s⁻¹ e os experimentos de impedância foram realizados com os potenciais selecionados das curvas de PLP, com um intervalo de frequência de 10 kHz a 0,004 Hz com uma amplitude de 0,01V.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O estudo dos efeitos principais lineares e de interação sobre a eficiência de deposição, resistência à polarização e composição, foi realizado por meio da metodologia de superfícies de respostas. Através das superfícies de respostas, faz-se uma busca por inspeção para encontrar o ponto ótimo de operação no processo de eletrodeposição da liga de Co-W-P. A seguir serão apresentados e discutidos os resultados diante do estudo realizado.

4.1 Planejamento Experimental

Com o intuito de otimizar os parâmetros operacionais (densidade de corrente e temperatura), realizou-se um planejamento fatorial completo 2^2 com 1 elementos no ponto central totalizando 5 experimentos.

Na Tabela 3 é apresentado a matriz do planejamento utilizado no processo de otimização dos parâmetros operacionais do sistema de eletrodeposição e suas respostas.

Tabela 3 - Matriz do planejamento fatorial 2^2

Exp.	Densidade de corrente (mA/cm ²)	Temperatura (°C)	E _{ff.} (%)	Rp (ohm)
1	-1	-1	3	6206
2	-1	1	13	7001
3	1	1	5	7008
4	1	-1	6	1540
5	0	0	5	6631
6	-1	-1	3	6256
7	-1	1	13	8340
8	1	1	4	8683
9	1	-1	7	1922
10	0	0	5	5421

Foi avaliado o comportamento da influência da densidade de corrente e a temperatura nos revestimentos de Co-W-P. Para o processo de otimização foi utilizado um planejamento fatorial completo. Considerando que um valor de probabilidade de 95% de confiança é satisfatório, foi possível estabelecer um modelo linear de 1ª ordem (Equação 08 e 09), onde x é a densidade de corrente, y é a temperatura e xy é a interação entre densidade de corrente e temperatura, apresentando como resposta o efeito das variáveis de entrada na eficiência catódica e na resistência a polarização, cujos valores dos coeficientes foram obtidos pelo programa STATISTICA 8.0.

$$E_{ff} = \mathbf{6.4} - \mathbf{1.25x} + \mathbf{2y} - \mathbf{3xy} \quad (08)$$

$$R_p = \mathbf{5900.8} - \mathbf{1081.25x} + \mathbf{1888.5y} + \mathbf{1168.75xy} \quad (09)$$

Os modelos lineares apresentam coeficientes de regressão (R^2) igual a 95% e 94% para a Eficiência do depósito e resistência a polarização respectivamente. As análises de variância representada na tabela 4 e 5 e de regressão demonstrou a significância estatística do modelo, justificando o emprego do modelo linear para análise estatística. Os valores em negrito da Equação 08 e 09 correspondem ao efeito significativo do modelo.

Tabela 4- Dados da análise de variância (ANOVA) para eficiência do depósito E_{ff} da liga Co-W-P

Fatores	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Média Quadrática	F	P
Densidade de corrente	12.5000	1	12.50000	12.71186	0.011850
Temperatura	32.0000	1	32.00000	32.54237	0.001255
Interação	72.0000	1	72.00000	73.22034	0.000140
Erro	5.9000	6	0.98333		
Soma quadrática total	122.4000	9			

Tabela 5- Dados da análise de variância (ANOVA) para Resistência a polarização (Rp) da liga Co-W-P

Fatores	Soma Quadratica	Grau de Liberdade	Média Quadratica	F	P
Densidade de corrente	9352813	1	9352813	15.05830	0.011636
Temperatura	28531458	1	28531458	45.93646	0.001063
Interação	10927813	1	10927813	17.59409	0.008534
Erro	3105535	5	621107		
Soma quadrática total	51956806	9			

A Figura 5 e 6 mostra o gráfico de Pareto com um nível de confiança de 95% para o cálculo dos efeitos lineares e os efeitos de primeira ordem para valores absolutos. A magnitude de cada efeito é representada através das barras e uma linha tracejada correspondente ao valor de $p=0,05$ que indica o quanto deve ser grande o efeito para ter significado estatístico.

Figura 5. Gráfico de Pareto dos efeitos do planejamento fatorial para a eficiência de depósito

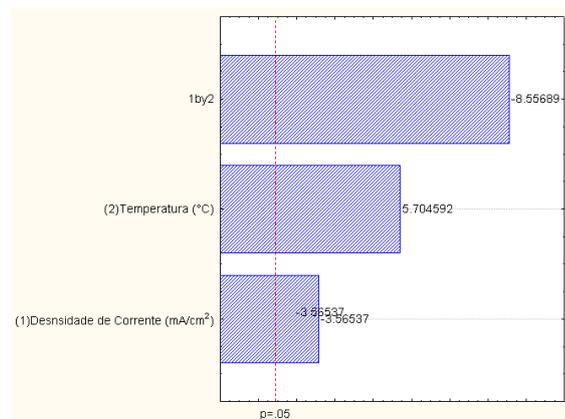
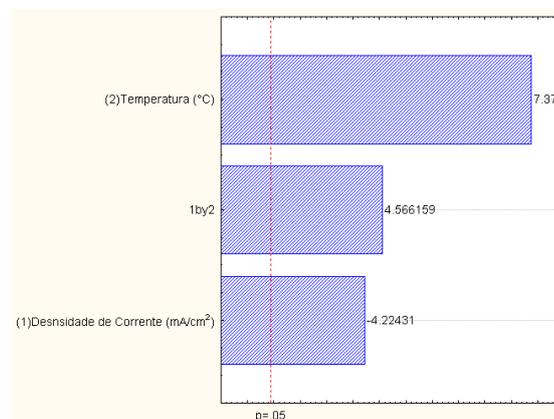


Figura 6. Gráfico de Pareto dos efeitos do planejamento fatorial para a resistência a polarização.

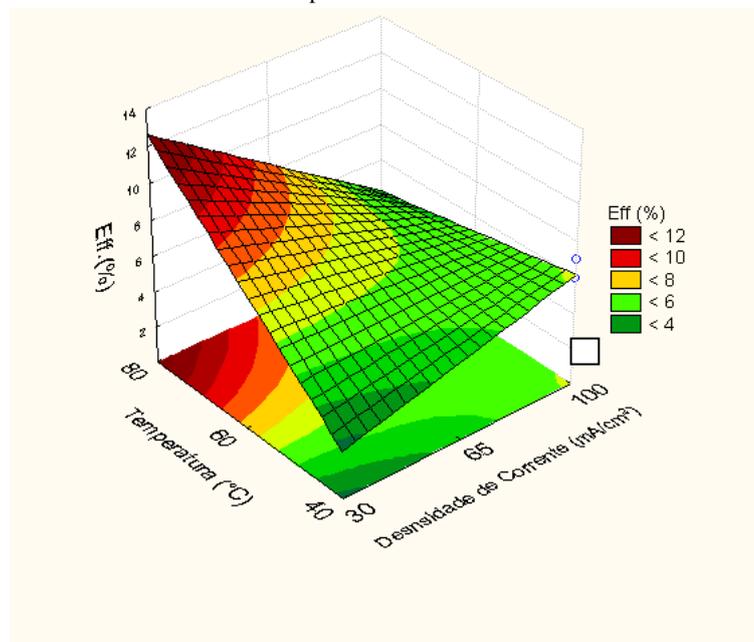


De acordo com o gráfico de Pareto, todos os efeitos analisados foram significativos para a eficiência do depósito e resistência a polarização, o que podemos confirmar os dados obtidos na análise de variância, desta forma com 95% de confiança pode-se afirmar que a interação dos efeitos apresentam maior influência no processo de eletrodeposição para os melhores valores de eficiência do depósito é a temperatura tem maior influencia para os valores ótimos de resistência a polarização da liga Co-W-P.

4.2 Efeito da Densidade de corrente

Experimentos de eletrodeposição de ligas Co-W-P foram realizados com densidade de corrente na faixa de 30-100 mA/cm². A Figura 7 mostra 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 dificultar a redução do fósforo. Para o estudo realizado, o valor ótimo de densidade de corrente em função da eficiência catódica foi 30 mA/cm².

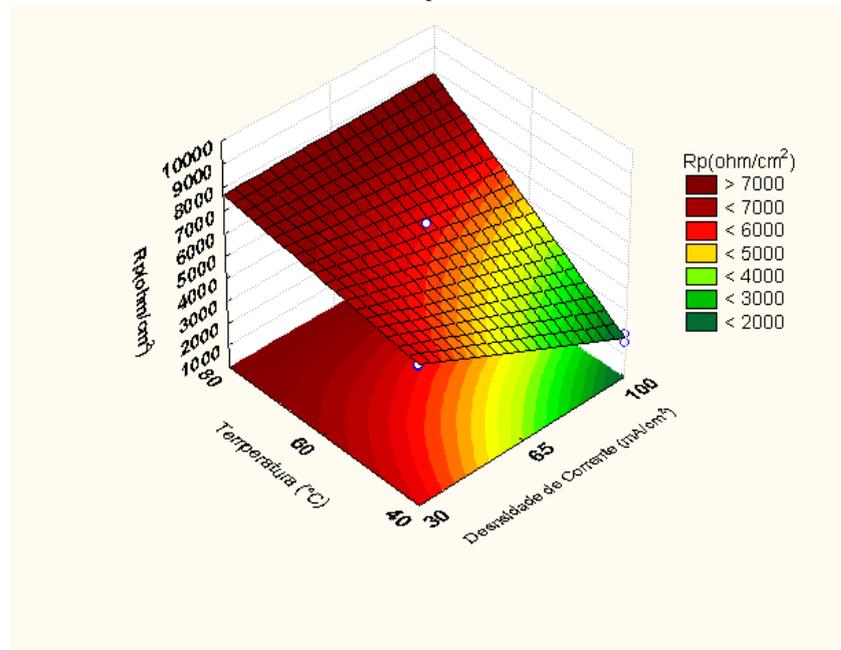
Figura 7. Superfície de resposta da liga Co-W-P da eficiência catódica do sistema em função da densidade de corrente e da temperatura



A Figura 8 mostra que obtivemos dois resultados ótimos semelhantes para resistência a polarização, que foram os experimentos 2 e 3, porém, entre eles o que possui melhores

condições de obtenção é o experimento 2 que pode ser obtido na menor condição de densidade de corrente de $30\text{mA}/\text{cm}^2$.

Figura 8. Superfície de resposta da liga Co-W-P da resistência a polarização do sistema em função da densidade de corrente e da temperatura



4.3 Efeito da Temperatura

Para a deposição da liga de Co-W-P variou-se a temperatura numa faixa de 30°C a 80°C . Dentro da faixa de temperatura proposta, observou-se que a temperatura do banho apresentou influência estatística significativa no processo de eletrodeposição, bem como sua possível interação com a densidade de corrente.

A Figura 8 mostra que à medida que a temperatura aumenta há um aumento na eficiência de deposição do sistema.

O valor ótimo de resistência a corrosão (resistência de polarização) foi obtidos com temperatura de aproximadamente de 80°C .

4.4 Composição da Liga

As ligas metálicas em estudo foram caracterizadas quanto, a sua composição química através dos ensaios de energia dispersiva de raios x (EDX).

De acordo com os resultados de EDX, que se encontram na Tabela 6, em percentual em massa (wt%) de cada metal, o melhor resultado para eficiência de deposição e resistência a polarização tem menor quantidade de fósforo, quando comparado com os outros ensaios, já para os resultados menos satisfatórios, maior quantidade de fósforo.

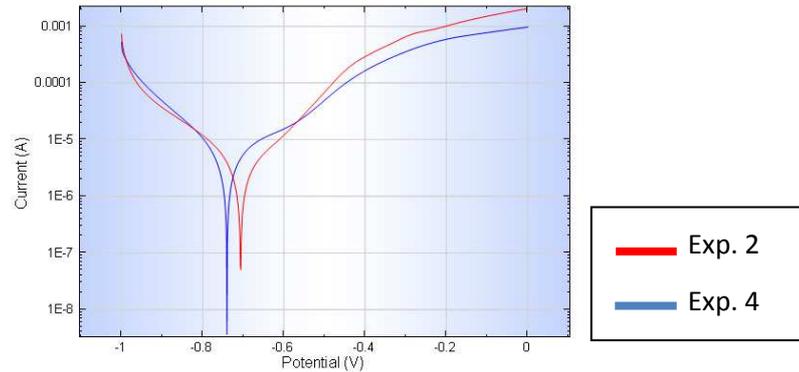
Tabela 6- Dados da análise de energia dispersiva de raio x (EDX) da liga Co-W-P

Ensaio	Densidade de Corrente (mA/cm ²)	Temperatura (°C)	Co wt(%)	W wt(%)	P wt(%)
1	-1	-1	86	9	5
2	-1	1	86	12	2
3	1	1	90	6	4
4	1	-1	75	18	7
5	0	0	87	8	5
6	-1	-1	86	9	5
7	-1	1	86	12	2
8	1	1	88	7	5
9	1	-1	77	16	7
10	0	0	87	8	5

4.5 Resistência a corrosão

O estudo da resistência à corrosão da liga de Co-W-P sobre o substrato de cobre foi realizado utilizando curvas de polarização potenciodinâmica linear (PPL). A Figura 9 ilustra a curva de polarização potenciodinâmica da liga de Co-W-P para o experimento 2 de maior e experimento 4 de menor resistência a corrosão. As medidas de corrosão foram realizadas em solução de NaCl 0,1M.

Figura 9. Curva de polarização da liga Co-W-P para o experimento de maior e menor resistência a polarização



A tabela 7 mostra os resultados das medidas de corrosão utilizando as curvas de polarização potenciodinâmica linear.

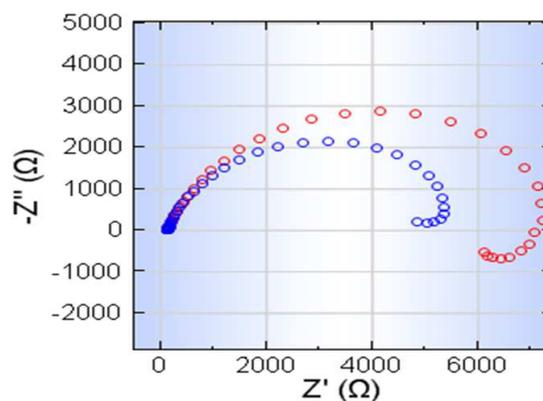
Tabela7. Resultados das medidas de polarização linear

Dados de corrosão	Experimento 2	Experimento 4
E_{corr} / V	- 0,706	-0,751
R_p / Ohm	$8,340 \times 10^3$	$1,540 \times 10^3$

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 das ligas de Co-W-P.

As análises de EIE indicaram que o máximo valor de impedância (Z_r) foi obtido para maior valor de temperatura e o menor valor de densidade de corrente. Os diagramas de impedância confirmam os resultados obtidos pelas curvas de polarização. A figura 10 mostra o diagrama de impedância eletroquímica. Foi avaliado os experimentos dois e três que tiveram os melhores valores de R_p para comprovar realmente que tem melhor resistência de polarização. Foi observado que os experimento dois (em vermelho) obteve maior valor de impedância quando comparado com o experimento 3 (em azul).

Figura 10. Diagrama de impedância



5. CONCLUSÕES

Foram obtidos com sucesso ligas de Co-W-P pelo processo de eletrodeposição.

Foi observado que a eficiência de deposição foi influenciada pelo aumento da temperatura do processo de eletrodeposição e com a menor densidade de corrente.

A resistência de polarização foi influenciada pela temperatura do processo isso com as maiores temperaturas foram obtidas os melhores valores de resistência de polarização. A densidade de corrente não teve um efeito determinante nos melhores valores de resistência de polarização.

As composições químicas dos depósitos confirmaram que foram obtidas ligas de Co-W-P. A liga com melhor valor de resistência de polarização teve a seguinte composição, 86 wt% de Co, 12 wt% de W e 2 wt% de P.

6. REFERÊNCIAS

ATKINS, P.; JONES, L.; **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. Porto Alegre: Bookman, 5.ed, p. 544, 2012.

BALLESTEROS, J.C.; CHAINET, E.; OZIL, P.; MEAS, Y.; TREJO, G.; **Electrocristallization of copper from non-cyanide alkaline solution containing glycine**. Int. J. Electrochem. Sci, v. 6, p. 1597, 2011.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, J. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e otimização de experimentos**. São Paulo: Editora Unicamp, 1996.

BLEJAN D. AND MURESAN L.M. **Corrosion behavior of Zn-Ni-Al₂O₃ nanocomposite coatings obtained by electrodeposition from alkaline electrolytes**. Materials and Corrosion, v. 64, p. 433, 2013.

BRENNER, A. **Electrodeposition of Alloys**, Vol. 2, Academic Press, New York, 1963.

CALLISTER, W. D. J. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5°. ed. Rio de Janeiro: LTC editora, 2002.

CAPELA, J.M.V.; CAPELA, M.V.; MAGNANI, R. **Generalização de um modelo linear de impedância eletroquímica**. Eclética Química, vol. 28, p.63-67, 2003.

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 489-494, 2004.

COPPE. **Corrida para o mar – os desafios tecnológicos e ambientais do pré-sal**. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

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

DINI, J. **Electrodeposition: the materials science of coatings and substrates**. Reprint Edition. New Jersey, 1993.

DUTRA, A. C; NUNES, L. P. **Protecao Catodica: Técnica de Combate a Corrosão**. Rio de Janeiro: Jr. Ed. Tecnica, 1987.

FEDRIZZE, L.; ROSSI, S.; BELLEI, F.; DEFRORIAN, F. **Corrosion mechanism of hard chromium coatings**. Wear, v.253, p.1173-1181, 2002.

GADAG, R.V.; SHETTY, A.N. **Engineering Chemistry**. Publishing House Pvt. Ltd. New Delhi, 2009.

GEMELLI, E. **Corrosão de Materiais Metálicos e sua Caracterização**. Rio de Janeiro: LTC editora, 2001.

GENTIL, VICENTE. **Corrosão**. 4.ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A, 2003.

GENTIL, V. **Corrosão**. 3°. ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e científicos Editora, 1996.

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.

HOVESTAD, A.; JANSEN, L. J. J. **Electrochemical codeposition of inert particles in a metallic matrix**. J. Appl. Electrochem, v. 25, p.519-527, 1995.

LIPKOWSKI, J.; ROSS, P.N. (Eds.). **Electrochemistry of Novel Materials: Frontiers of Electrochemistry**. VCH Publishers, Inc., Weinheim, 1994.

MONTGOMERY, D.C. **Design and Analysis of Experiments**. second ed., John Wiley & Sons, New York, 1976.

O. YOUNES AND E. GILEADI. **The anomalous codeposition of tungsten in the presence of nickel**. Electrochim Acta, v. 48, p. 255, 2003.

ORINAKOVA, R.; TURONOVA, A.; KLADEKOVA, D.; GALOVA, M.; SMITH, R. **Recent PANOSSIAN, ZEHBOUR. Corrosão e Proteção contra Corrosão em Equipamentos e Estruturas Metálicas**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, v. 1, p. 2-3, 1993.

PAUNOVIC, M.; SCHLESINGER, M. **Fundamentals of Electrochemical Deposition**, 2nd ed., Wiley Interscience, Hoboken, NJ, 2006. T. Akiyama, H. Fukushima Trans. Iron Steel Inst. Jpn., 32, p. 787, 1992.

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

SANCHES, L.S.; MARINO, C.E.B.; MASCARO L.H. **Investigation of the codeposition of Fe and Mo from sulphate-citrate acid solutions**. Journal of Alloys and Compounds, v. 439, p. 342-345, 2007.

SANTANA, R.A.C.; PRASAD, S.; SANTANA, F.S.M. **Revestimento eletrolítico com uma liga amorfa de Ni-W-B, resistente à corrosão e ao desgaste**. Eclética Química, v.28, p.69-76, 2003.

SCULLY, J. C. **The Fundamentals of Corrosion**. Pergamon Press, 2nd ed., Oxford, p. 57, 1975.

SILVA, LIANA MARIA FERREIRA DA. **Otimização da composição para eletrodeposição das ligas de Co-W e Ni-Co-W e avaliação de sua resistência á corrosão**. Universidade federal de Campina Grande, Departamento de Engenharia Química. Campina Grande. Dissertação (Mestrado), 2006.

SRIRAMAN, K. R.; RAMAN, S. G. S.; SESHADRI, S.K. K.R. **Synthesis and Evaluation of Hardness and Sliding Wear Resistance of Electrodeposited Nanocrystalline Ni-W Alloys**, *Mater. Sci Eng A*, v. 418, p. 303-311, 2006.

SU, F.; LIU, C.; HUANG, P. **Effect of complexing agents and pH on microstructure and tribological properties of Co–W coatings produced by double pulse electrodeposition**. *Applied Surface Science*, v.258, p. 6550– 6557, 2012.

VAALER, L.E.; HOLT, M.L. **Codeposition of Tungsten and Nickel from an Aqueous Ammoniacal Citrate Bath**. *Trans. Electrochem. Soc.*, 90, p. 43-53, 1946.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. Editora da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2003.

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

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

YU, Y.; WEI, G.; HU, X.; GE, H.; YU, ZHOU. **The effect of magnetic fields on the electroless deposition of Co–W–P film**. *Surface & Coatings Technology*, v.204, p. 2669–2676, 2010.