

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE EDUCAÇÃO E SAÚDE  
UNIDADE ACADÊMICA DE EDUCAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS NATURAIS  
E BIOTECNOLOGIA**

**MISLENE PEREIRA LINS**

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO DA ELETRODEPOSIÇÃO DA  
LIGA Ni-P-W UTILIZANDO GLICINA COMO COMPLEXANTE**

CUITÉ-PB Abril de 2015

MISLENE PEREIRA LINS

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO DA ELETRODEPOSIÇÃO DA  
LIGA Ni-P-W UTILIZANDO GLICINA COMO COMPLEXANTE**

Dissertação apresentada em cumprimento parcial às exigências do programa de pós-graduação em Ciências Naturais e Biotecnologia, da Universidade Federal de Campina Grande, para obtenção do título de mestre.

Orientador: Prof. Dr. Shiva Prasad  
Prof. Dr. Renato Alexandre Costa de Santana

Cuité-PB/Abril de 2015

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA NA FONTE  
Responsabilidade Msc. Jesiel Ferreira Gomes – CRB 15 – 256

L759e Lins, Mislene Pereira.

Estudo do comportamento da eletrodeposição da liga Ni – P - W utilizando glicina como complexante. / Mislene Pereira Lins. – Cuité: CES, 2015.

71 fl.

Dissertação (Curso de Mestrado em Ciências Naturais e Biotecnologia) – Centro de Educação e Saúde / UFCG, 2015.

Orientador: Shiva Prasad.

Coorientador: Renato Alexandre Costa de Santana.

1. Eletrodeposição. 2. Ligas metálicas. 3. Ni – P – W. 4. Glicina. I. Título.

CDU 544.654.2

MISLENE PEREIRA LINS

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO DA ELETRODEPOSIÇÃO DA  
LIGA Ni-P-W UTILIZANDO GLICINA COMO COMPLEXANTE**

Dissertação apresentada em cumprimento parcial às exigências do programa de pós-graduação em Ciências Naturais e Biotecnologia da Universidade Federal de Campina Grande, para obtenção do título de mestre.

Aprovada em \_\_\_\_/\_\_\_\_\_/\_\_\_\_

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Shiva Prasad  
(Orientador)  
(UAE/CES/UFCG)

---

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

---

Profa. Dr. Ana Regina Nascimento Campos  
(Examinador interno)  
(UAE/CES/UFCG)

---

Prof. Dr. José Jailson Nicacio Alves  
(Examinador externo)(UAEQ/CCT/UFCG)

Dedico este trabalho aos meus pais, Maria das Dores Pereira Lins e Claudenor de Luna Lins, pois apesar de todas as dificuldades me permitiram estudar e sempre me apoiaram na luta pela realização de cada um dos meus sonhos. A minha avó Ana Vieira da Costa (*in memoriam*) pelo seu exemplo de vida, seu afeto e carinho meu eterno obrigada!

“Eu não quero acreditar, eu quero saber!”  
Carl Sagan  
(Pálido Ponto Azul)

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus por me permitir mais essa conquista na minha vida profissional e acadêmica. Aos meus pais pelo apoio, pelos conselhos, pela compreensão nos momentos em que estive ausente para me dedicar a este trabalho. Ao meu irmão pelo apoio, amizade e carinho.

Aos meus colegas de mestrado, pela convivência tão frutífera e pelas amizades construídas que certamente enriqueceram muito esta experiência e que com certeza levarei por toda vida em meu coração. Em especial a Claudia Ramos e Sanny Furtado com quem dividi momentos de incerteza, de preocupação, mas também de alegrias e boas risadas.

Aos meus companheiros de laboratório, Anamélia Dantas, Leonardo Raulino, José Anderson, Eudes Santos, Daniel Macedo, Ana Paula Souza e Monica Andrade pela amizade e por toda contribuição que deram a este trabalho, com vocês aprendi a importância de um trabalho em equipe.

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais e Biotecnologia, que contribuíram para realização deste trabalho. Em especial aos professores Shiva Prasad e Renato Alexandre Costa de Santana por todas as contribuições que me permitiram concluir essa etapa importante na minha vida acadêmica. Aos professores Ana Regina Nascimento Campos e Juliano Carlo Rufino de Freitas pelo apoio e colaboração na realização deste trabalho.

Aos professores do curso de Licenciatura em Química do CES-UFCG, pela compreensão nos meus momentos de ausência no laboratório, em especial aos professores Paulo Sergio Gomes da Silva, Marciano Lucena, Jacqueline do Carmo Barreto e José Carlos de Oliveira.

A todos que de forma direta ou indireta estiveram presentes e contribuíram para realização deste trabalho, meu muito obrigado.

## RESUMO

A eletrodeposição de um simples metal ou de suas ligas é atualmente de grande importância nas diversas áreas de engenharia e tecnologia. Dessa forma, as técnicas eletroquímicas para obtenção de revestimentos pelo processo de eletrodeposição são amplamente estudadas. Pelo processo de eletrodeposição podem ser obtidos filmes finos de óxidos metálicos com propriedades bem específicas para determinado uso. Através da utilização de métodos eletroquímicos é possível avaliar o comportamento relacionado a corrosão de um metal ou sua liga. Neste trabalho investigou-se os parâmetros operacionais para eletrodeposição da liga Ni-P-W utilizando-se glicina como agente complexante. Para este estudo realizou-se um planejamento experimental  $2^3$ , com composto central. As variáveis estudadas foram densidade de corrente, pH do banho eletrolítico e temperatura do banho. A liga Ni-P-W foi depositada sobre substrato de cobre de área superficial total de  $8 \text{ cm}^2$ . A composição da liga foi obtida por meio da utilização de energia dispersiva de raios-X. A morfologia foi obtida por meio de microscopia eletrônica de varredura. Foi feita medidas de difratometria de raios-X e de microdureza Vickers. No estudo de corrosão foram utilizadas as medidas de polarização potenciodinâmico linear realizados em NaCl 3,5%. As análises de composição química mostraram que as ligas obtidas apresentaram elevadas porcentagens de Ni e P e traços de W. As análises de morfologia das ligas obtidas mostram revestimentos com superfície homogênea e morfologia nodular bem definida para depósitos com maior porcentagem de P. Ligas com uma menor porcentagem de P apresentaram nódulos de tamanhos variados, e uma elevada quantidade de trincas. Os depósitos obtidos apresentaram comportamento amorfo. Os ensaios de corrosão mostraram que os revestimento obtido com densidade de corrente de  $70 \text{ mA/cm}^2$ , pH 6,5 e temperatura de  $63,5 \text{ }^\circ\text{C}$  apresentou os melhores resultados para resistência a polarização e corrente de corrosão.

Palavras chave: eletrodeposição, ligas metálicas, Ni-P-W, glicina



## ABSTRACT

The electrodeposition of a simple metal or alloy is currently of great importance in many areas of engineering and technology. Thus, electrochemical techniques to obtain coatings by electrodeposition process are widely studied. By electrodeposition process there can be obtained thin films of metal oxides with very specific properties for specific use. Through the use of electrochemical methods it is possible to evaluate the corrosion related behavior of a metal or its alloy. In this study we investigated the operating parameters of Ni-P-W alloy plating using glycine as a complexing agent. For this study was made an experimental design  $2^3$  with central composite variables studied were current density, the electrolytic bath pH and bath temperature. The Ni-P-W alloy was deposited on copper substrate of total surface area  $8 \text{ cm}^2$ . The composition of the alloy was obtained by using energy dispersive X-ray (EDX). The morphology of the Ni-P-W electroplated alloy was obtained by Scanning Electronic Microscopy (SEM). Measurements of X-ray diffraction and Vickers microhardness were made. The linear potentiodynamic polarization (LPP) corrosion measurements were carried out in NaCl 3.5% in the study of corrosion. Chemical composition analysis showed that the obtained alloys showed high percentages of Ni and P and low of W. The analysis of the obtained alloys shows coatings with homogeneous surface and well defined nodular morphology for deposits with the highest percentage of P. Alloys with a lower percentage of P showed varying sizes of nodules, and a high percentage of cracks. The deposits obtained showed amorphous behavior. The corrosion tests showed that the coating obtained with current density  $70 \text{ m/cm}^2$ , pH 6.5 and temperature of  $63.5 \text{ }^\circ\text{C}$  showed the best results for the polarization resistance and corrosion current.

Keywords: electrodeposition, metallic alloys, Ni-P-W, glycine

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Corrosão de materiais.....	19
Figura 2: Minério de ferro, bauxita e minério de cobre .....	20
Figura 3: Corrosão galvânica.....	22
Figura 4: Galvanoplastia em industrias.....	25
Figura 5: Ilustração do eletrodo utilizado para deposição .....	37
Figura 6: Esquema de procedimento de eletrodeposição .....	37
Figura 7: Espectrômetro digital localizado no laboratório de Eletroquímica e Corrosão UFCEG/CES. ....	38
Figura 8: Microscópio eletrônico de varredura localizado no laboratório de Engenharia Mecânica UFCEG/CCT.....	39
Figura 9: Figura 10: Difratômetro de raios-X localizado no laboratório de caracterização de materiais UFCEG/CCT.....	39
Figura 10: Microdurômetro digital localizado no laboratório de caracterização de materiais UFCEG/CCT.....	40
Figura 11: Ensaio de corrosão .....	42
Figura 20: Superfície de reposta e superfície de contorno do efeito da densidade corrente vs. temperatura do banho tendo com resposta a microdureza.....	53
Figura 21: Superfície de reposta e superfície de contorno do efeito da densidade corrente vs. pH tendo com resposta a microdureza. ....	53
Figura 22: Superfície de reposta e superfície de contorno do efeito da densidade corrente vs. temperatura tendo com resposta a eficiência de deposição. ....	55
Figura 23: Superfície de reposta e superfície de contorno do efeito da densidade corrente vs. pH tendo com resposta a eficiência de deposição. ....	55
Figura 24: Superfície de reposta e superfície de contorno do efeito da densidade corrente vs. temperatura tendo com resposta à resistência de polarização.....	56
Figura 25: Superfície de reposta e superfície de contorno do efeito da densidade corrente vs. temperatura tendo com resposta a corrente de corrosão.....	57
Figura 26: Curvas de polarização das amostras 12 e 10. ....	60

Figura 27: Gráfico de dispersão para valores de potencial de corrosão .....	61
Figura 28: Gráfico de Pareto para variável ECorr .....	62

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Componentes do banho, concentração e função .....	35
Tabela 2: Variáveis utilizadas, níveis e respectivos valores .....	36
Tabela 3: Matriz do planejamento experimental $2^3$ com pontos centrais e pontos axiais .....	36
Tabela 4: Composição química dos revestimentos obtidos. ....	44
Tabela 5: Matriz de planejamento com os resultados de microdureza. ....	52
Tabela 6: Matriz de planejamento com os resultados de eficiência de deposição.....	54
Tabela 7: Matriz de planejamento com os resultados de potencial de corrosão, resistência de polarização e corrente de corrosão. ....	56
Tabela 8: Tabela ANOVA para resistência a polarização.....	58

## LISTA DE ABREVIATURAS

MSR: Metodologia de Superfície de Resposta

EDX: Energia Dispersiva de raios-X

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

DRX: Difração de raios-X

EIE: Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

PPL: Polarização Potenciodinâmica Linear

W: Tungstênio

Ni: Níquel

P: Fósforo

HV: Dureza Vickers

EC: Eficiência de Corrente

$R_p$ : Resistência a polarização

$I_{corr}$ : Corrente de corrosão

$E_{corr}$ : Potencial de corrosão

ECS: Eletrodo de calomelano saturado

NaOH: Hidróxido de sódio

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: Ácido sulfúrico

LEC: Laboratório de Eletroquímica e Corrosão

## Sumário

AGRADECIMENTOS.....	5
RESUMO .....	6
ABSTRACT .....	7
LISTA DE FIGURAS .....	8
LISTA DE TABELAS .....	10
LISTA DE ABREVIATURAS.....	11
CAPITULO I.....	14
INTRODUÇÃO .....	14
1.2 OBJETIVOS.....	17
1.2.1 OBJETIVO GERAL.....	17
1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	17
CAPITULO II.....	18
FUNDAMENTOS .....	18
2.1 ELETROQUÍMICA.....	18
2.2 CORROSÃO .....	18
2.3 HETEROGENEIDADE.....	23
2.4 CORROSÃO GALVÂNICA.....	24
2.5 CORROSÃO ELETROLÍTICA .....	24
2.6 PROTEÇÃO A CORROSÃO .....	24
2.7 ELETRODEPOSIÇÃO .....	26
2.8 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	28
2.9 ESTUDOS DE CASO .....	30
CAPITULO III .....	35
METODOLOGIA.....	35
3.1 PREPARAÇÃO DO BANHO ELETROLÍTICO .....	35
3.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	36
3.3 ELETRODEPOSIÇÃO .....	37
3.4 CARACTERIZAÇÃO DA LIGA .....	38
3.4.1 COMPOSIÇÃO DA LIGA .....	38
3.4.2 MORFOLOGIA .....	38
3.4.3 ESTRUTURA DO REVESTIMENTO.....	39
3.4.4 MICRODUREZA .....	40
3.4.5 EFICIÊNCIA DE CORRENTE.....	40
3.5 ENSAIOS DE CORROSÃO .....	41

CAPITULO IV .....	43
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
<b>4.1 COM POSIÇÃO DA LIGA</b> .....	43
<b>4.2. MORFOLOGIA DA LIGA</b> .....	46
<b>4.3. ESTRUTURA DA LIGA</b> .....	51
<b>4.4. ANÁLISE DE MICRODUREZA</b> .....	52
<b>4.5 EFICIÊNCIA DE CORRENTE</b> .....	54
<b>4.6 ESTUDO DA CORROSÃO DA LIGA Ni-P-W</b> .....	56
<b>4.6.1 CURVAS DE POLARIZAÇÃO</b> .....	59
CAPITULO VI .....	63
CONCLUSÕES .....	63
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	64

## CAPITULO I

### INTRODUÇÃO

A eletrodeposição de um metal puro ou de suas ligas é atualmente de grande importância nas diversas áreas de engenharia e tecnologia, tais como as indústrias eletrônicas, revestimentos de proteção à corrosão, sistemas eletrocatalíticos, armazenamento de energia e etc. (LIPKOWSKI; ROSS, 1994) (PAUNOVIC; SCHLESINGER, 2006). Dessa forma, as técnicas eletroquímicas para obtenção de revestimentos pelo processo de eletrodeposição são amplamente estudadas, com o objetivo de obter novos materiais com propriedades físicas, químicas e ou morfológicas específicas. Pelo processo de eletrodeposição podem ser obtidos filmes finos de metais e seus óxidos 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, variação da composição do eletrólito, agentes complexantes, pH do eletrólito, etc. (HOVESTAD; JANSEN, 1995).

A eletrodeposição de ligas metálicas 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) têm um impacto considerável sobre o processo de eletrodeposição de metais puros, na composição química, microestrutura e propriedades funcionais de revestimentos obtidos. Os complexantes podem ser substâncias orgânicas de cadeia aberta ou fechada que contenham átomos como oxigênio, nitrogênio, entre outros e que possuem elétrons livres. A utilização de agentes complexantes para a eletrodeposição das ligas de tungstênio e molibdênio é muito importante, pois, os mesmos participam diretamente do mecanismo de redução dessas ligas com os metais do grupo do ferro (CASELA; FONZO, 2011) (TERESKZO; RIESENKAMPF; A, 1981). Nos últimos anos, um grande volume de investigação tem sido realizado em todo o mundo e diferentes alternativas de agentes complexantes foram propostas, tais como: fluoborato, pirofosfato, EDTA, citrato, amoníaco, etilenodiamina, glicerol,



glicina, tartarato, manitol, benzoamidoxima, etc (BALLESTEROS, *et al.*, 2011) (BALLESTEROS, *et al.*, 2011).

Para a eletrodeposição de algumas ligas metálicas foi atribuído o termo “codeposição induzida”, este foi apresentado por Brenner (BRENNER; BURKHEAD; SEEGMILLER, 1947) 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 (DHELPHINE; JAYACHANDRAN; SANJEEVIRAJA, 2003) (SANTANA; PRASAD; SANTANA, 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) (METZLER; ZHU; GILEADI, 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; MARINO; MASCARO, 2007).

Para melhorar as propriedades anticorrosivas das ligas de molibdênio e tungstênio são adicionados sais que contêm metaloides ao banho eletrolítico, com essa adição pode ser obter uma liga amorfa eletroquimicamente. Em princípio, a presença dos metaloides (como P, B, etc.) podem ser codepositados com alguns metais de transição, gera uma série muito grande de defeitos, os quais podem provocar distorções na rede, suficientes para conferir o caráter amorfo ao material (BELTOWSKA-LEHMAN *et al.*, 2002).

As ligas metálicas amorfas constituem uma nova classe de materiais em virtude de suas propriedades mecânicas, magnéticas, elétricas, catalíticas e de resistência à corrosão, devido a essas propriedades, decorrências diretas da estrutura homogênea, permite-se um comportamento diferente das ligas amorfas em relação às ligas cristalinas (NAGEL, 1982). Historicamente, a primeira liga amorfa foi obtida por Kramer, em 1934, (KRAMER, 1934) usando o método de deposição a vapor. Brenner *et al.*, em 1950, (BRENNER; COUCH; WILLIAMS, 1950) obtiveram as ligas por eletrodeposição. Duwez, em 1967, desenvolveu um método de preparação de ligas

por resfriamento rápido direto do material fundido, sendo até o momento, o método mais utilizado na síntese de ligas amorfas(DUWEZ, 1967).

O planejamento fatorial completo é um método em que 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 (MONTGOMERY, 1987) (SILVA *et al.*, 2006) (GNING *et al.*, 2012). O objetivo principal da MSR é determinar as condições ótimas de operação para um sistema ou determinar uma região que satisfaça as especificações operacionais(AGARWAL; MISHRA; SRIVASTAVA, 2012) (SILVA *et al.*, 2006).

## **1.2 OBJETIVOS**

### **1.2.1 OBJETIVO GERAL**

Avaliar os parâmetros operacionais para eletrodeposição de revestimentos contendo níquel, fósforo e tungstênio utilizando a Glicina como agente complexante.

### **1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Desenvolver banho eletroquímico para obtenção de revestimentos contendo níquel, fósforo e tungstênio;
- Otimizar o efeito da densidade de corrente, pH e temperatura do banho nos revestimentos obtidos
- Avaliar a composição dos revestimentos obtidos através de energia dispersiva de raios-X (EDX);
- Avaliar a morfologia dos revestimentos obtidos através de microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Analisar a estrutura dos revestimentos obtidos através de difração de raios-X (DRX);
- Avaliar a resistência à corrosão dos revestimentos obtidos através de ensaios eletroquímicos;
- Avaliar a microdureza dos revestimentos obtidos.

## **CAPITULO II**

### **FUNDAMENTOS**

#### **2.1 ELETROQUÍMICA**

A eletroquímica é um dos ramos da química que estuda a produção de eletricidade através de reações químicas e a utilização da eletricidade para forçar a ocorrência de reações. Os métodos eletroquímicos constituem um conjunto de técnicas que permite a utilização de equipamentos eletrônicos para monitorar diversos fatores ligados a um processo químico que se deseja estudar.

Um das principais contribuições da eletroquímica em nosso dia-dia são as células eletroquímicas, que através de reações químicas geram eletricidade que alimenta diversos equipamentos eletrônicos como celulares, tablets, laptops, rádios, entre outros. Uma célula eletroquímica pode ser de dois tipos: galvânica, quando a reação ocorre espontaneamente gerando eletricidade; eletrolítica quando a passagem de corrente elétrica por um sistema força a ocorrência de uma reação (GENTIL, 1996).

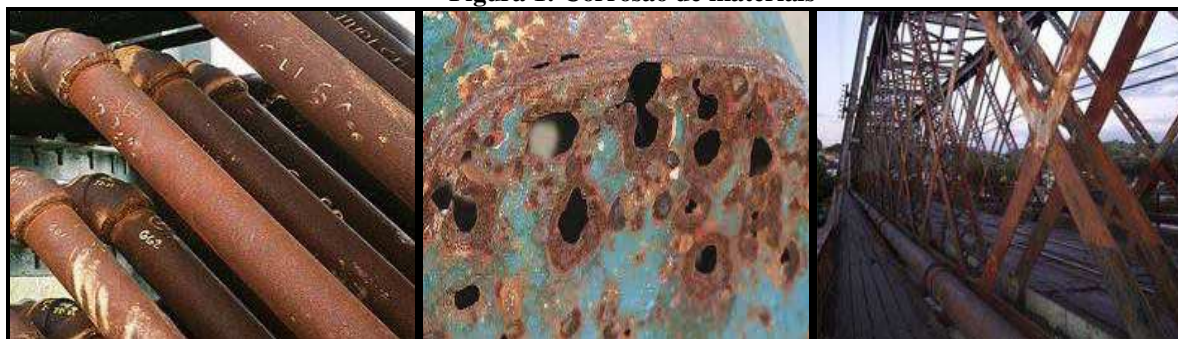
Outra aplicação importante da eletroquímica é na análise da resistência a corrosão de diversos metais e ligas metálicas, permitindo uma avaliação sobre o que se pode fazer para melhorar a resistência desses materiais em condições específicas (JONES, 1996).

#### **2.2 CORROSÃO**

Existem inúmeras definições para corrosão, Gentil (1996) define corrosão como deterioração de um material geralmente metálico por ação química, ou eletroquímicas do ambiente, estando ou não relacionadas a esforços mecânicos. Calister (1996) diz que corrosão é um ataque destrutivo e não intencional de um metal, sendo este ataque eletroquímico e iniciando-se na superfície do material, Jones (1996) define corrosão como resultado destrutivo de reações químicas entre um metal ou ligas metálicas e o ambiente. Em uma definição mais ampla e aceita por diversos autores podemos dizer que a corrosão consiste na degradação de qualquer material

seja ele metálico ou não por meio da interação através de reações químicas destes com o ambiente em que se encontram. Na figura 1, observamos alguns exemplos de ataques corrosivos.

**Figura 1: Corrosão de materiais**



(Fontes: <http://www.drcprestadora.com.br/admin/imgNoticias/2508716.jpg>, <http://www.metalica.com.br>, [http://www.climaconforto.pt\(http://www.climaconforto.pt/?PRODUTOS:Problemas\\_perigos\\_humidade\\_excessiva\\_humidade\\_relativa#Problemas-Corrosao-metais-ferrugem\)](http://www.climaconforto.pt(http://www.climaconforto.pt/?PRODUTOS:Problemas_perigos_humidade_excessiva_humidade_relativa#Problemas-Corrosao-metais-ferrugem)))

Estudos sobre corrosão se destacam por serem extremamente importantes no desenvolvimento de alternativas que visem minimizar as consequências geradas pela degradação de materiais. A corrosão de metais ou ligas metálicas tem sido a causa de inúmeros acidentes na indústria, na engenharia, na construção civil, entre outros setores, a maioria destes acidentes tem grande impacto ambiental e humano na sociedade moderna.

Acidente em plataformas de petróleo, em navios que transportam cargas perigosas, tem grande impacto na economia, provocando escassez de determinados produtos o que gera uma elevação de preços mesmo em localidades distantes no planeta. Um vazamento de óleo, gás ou outra substância afeta ecossistemas que se encontram a grandes distancias do local do acidente, podendo também trazer sérios danos a saúde da população.

A corrosão de peças usadas na indústria automobilística e aeroespacial pode levar a graves acidentes que além dos prejuízos econômicos, ferem e matam pessoas, assim como o desgaste de materiais utilizados na construção civil (CALLISTER, 1996). Mesmo no cotidiano de nossos lares podemos encontrar exemplos dos prejuízos causados pela corrosão, rompimentos de tubulações, eletroeletrônicos e eletrodomésticos que são danificados quando expostos a determinadas condições.

Diante de tantos problemas gerados pela corrosão é de fundamental importância a compreensão de seus mecanismos bem como o desenvolvimento de alternativas que visem melhorar a qualidade dos materiais e o desenvolvimento de novos materiais que se adéquem a determinadas finalidades e condições de trabalho.

A corrosão é em geral um processo espontâneo, no caso da corrosão de metais e suas ligas, ela ocorre devido ao fato dos metais terem um conteúdo energético maior na sua forma pura, sendo assim eles acabam reagindo espontaneamente com elementos presentes no meio em que se encontram formando composto onde seu conteúdo energético seja menor e, portanto eles estejam mais estáveis. Uma evidência desse processo é que a maioria dos metais é encontrado na natureza na forma de minérios (Figura 2), ou seja, o metal encontra-se na forma de um composto, geralmente óxidos metálicos, o processo de extração faz com que o metal passe a um nível energético maior e, portanto menos estável, em condições favoráveis ele tende a voltar espontaneamente a sua forma mais estável (JONES, 1996).

**Figura 2: Minério de ferro, minério de alumínio e minério de cobre**



(Fonte: <http://www.spagnollo.arq.br/fotos/v/urbanas/itabira/MVC-164F.jpg.html>;  
<http://www.brasilecola.com/brasil/principais-minerios-brasileiros.htm>; <http://portuguese.alibaba.com/product-free-img/min-rios-de-cobre-105159482.html>)

As reações químicas envolvidas no processo de corrosão metálica envolvem a transferência de elétrons entre as espécies envolvidas e são explicadas por meio de reações de oxirredução. Reações de oxirredução são reações onde temos a perda e o ganho de elétrons, e podem ser divididas em dois processos também chamados de semi-reações, temos então reações

de oxidação onde ocorre a perda de elétrons por parte de uma espécie química, que então tem seu número de oxidação elevado, e reações de redução onde ocorre o ganho de elétrons por parte de uma espécie química que terá seu número de oxidação diminuído (GENTIL, 1996).

Na corrosão metálica, o metal que se encontra em sua forma pura ao reagir com uma substância presente no ambiente sofre oxirredução passando a sua forma oxidada. Vejamos o exemplo do ferro metálico na presença do oxigênio:



(reação de formação do óxido de ferro II)



(semi-reação de oxidação do ferro)



(semi-reação de redução do oxigênio)

Gentil (1996) diz que podemos considerar o processo de corrosão como uma reação de oxirredução onde o metal age como redutor cedendo elétrons que são recebidos por uma substância, o oxidante, que está presente no meio corrosivo. A corrosão portanto é um processo que ocorre na superfície metálica.

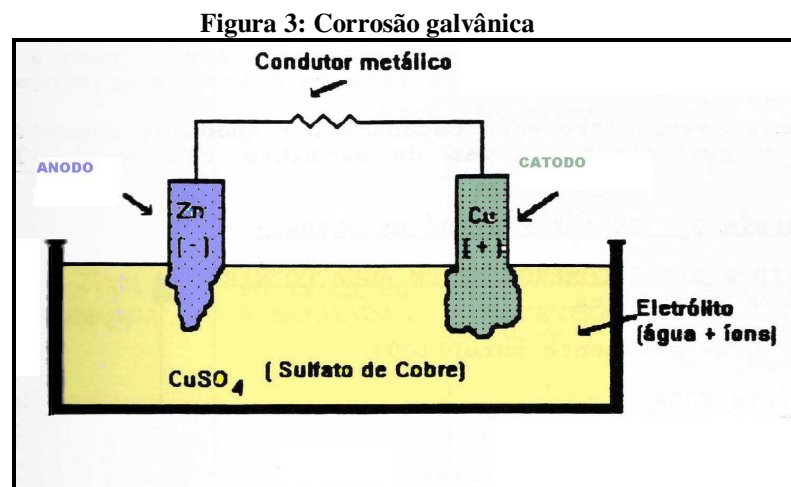
Jones (1996) destaca alguns tipos de corrosão, a uniforme, a galvânica, a de fenda ou trinca, puntiforme, intergranular entre outras. Cada tipo de corrosão é definido de acordo com a forma e o mecanismo pelos quais elas ocorrem, o que é de extrema importância para definir-se medidas de proteção adequada.

Com relação aos mecanismos de corrosão, é importante considerar algumas variáveis como a composição química do metal, se este passou por algum tratamento térmico, se apresenta impurezas em sua composição, qual o pH do meio corrosivo, temperatura e composição do meio (GENTIL, 1996). Podemos dividir os mecanismos de corrosão basicamente em dois grupos, os eletroquímicos que como o próprio nome já diz envolvem elétrons, mais especificamente a troca

de elétrons por meio de reações de oxirredução. E o mecanismo químico, onde as reações entre o material e o meio corrosivo envolvem outro tipo de reações que não as de oxirredução.

O mecanismo eletroquímico é constituído por dois processos que ocorrem simultaneamente, o processo anódico no qual ocorre a passagem dos íons para solução e o processo catódico onde temos o recebimento de elétrons desses íons na região catódica. Entre um processo e outro está ocorrendo continuamente à transferência de elétrons ou íons da região anódica para a catódica (Figura 3).

Em um processo eletroquímico de corrosão a região anódica é onde ocorre a oxidação do metal, e a região catódica é onde ocorre a redução de alguma espécie química presente no meio corrosivo, geralmente íons  $H^+$  e moléculas de  $O_2$ . Dessa forma pode-se concluir que no processo de corrosão eletroquímica o metal se oxida em uma região (ânodo) e o oxidante se reduz em outra região (catodo). As reações de corrosão eletroquímica também formam produtos pelos íons que sobram do processo de oxirredução.



(Fonte: <http://mecanicoanvs.blogspot.com.br/p/corrosao-apostila.html/jpg>)

Outro fator importante no estudo sobre a corrosão é conhecer qual a ação de cada meio corrosivo sobre o material. Existem diversos tipos de meios corrosivos dos quais podemos citar alguns como, a atmosfera, águas naturais, solo, produtos químicos, alimentos, solventes orgânico entre outros. Para cada um desses meios corrosivos existem inúmeros fatores relacionados e que influenciam direta ou indiretamente na ação dos mesmos.



Vejamos o caso da corrosão atmosférica, uma das mais estudadas e talvez uma das mais importantes esteja diretamente ligada a fatores como umidade do ar, presença de poluentes, temperatura, estes fatores por sua vez estão relacionados as condições climáticas como intensidade de chuvas, insolações, temperatura, intensidade e direção dos ventos, entre outras. A grande maioria dos materiais está sujeita a corrosão atmosférica, daí a importância de estudos que mostrem como este tipo de corrosão ocorre e quais as possíveis alternativas para seu controle e diminuição (JONES, 1996).

Outro meio corrosivo de grande interesse para estudos é o das águas naturais, uma vez que os metais tendem a sofrer corrosão na presença de água. Assim como acontece na corrosão atmosférica este meio corrosivo também é afetado por outros fatores como, a presença de sais dissolvidos na água, presença de gases dissolvidos, matéria orgânica entre outros (GENTIL, 1996).

### **2.3 HETEROGEINEIDADE**

Um dos principais fatores para ocorrência do ataque eletroquímico a um metal é a heterogeneidade no sistema composto por metal-meio corrosivo, essa heterogeneidade permite a formação de áreas anódicas e áreas catódicas. Quando consideramos um metal condutor, mesmo que ele apresente apenas uma fase, podemos observar que alguns dos cristais que formam sua estrutura possuem direções diferentes no plano cristalino. Esses cristais individualmente são chamados de grão, a região onde estes cristais se encontram é chamada de contorno de grão. Na região de contorno de grão, os átomos têm uma energia maior que a dos átomos do interior do grão, essa diferença na energia entre os átomos do contorno e os do interior do grão contribui para formação de áreas anódicas e áreas catódicas no interior do grão, daí o fato de muitos processos de corrosão terem início preferencialmente nessas regiões. Nesse tipo de corrosão a região anódica e catódica estão sobre o mesmo material (GENTIL, 1996).

## **2.4 CORROSÃO GALVÂNICA**

A corrosão galvânica ocorre quando dois metais diferentes são colocados em contato na presença de um eletrólito. Nesse caso vai ocorrer um acoplamento entre esses dois metais, gerando uma transferência de elétrons de um para o outro, isso ocorre devido à diferença de potenciais dos metais. Nesse caso os pares ânodo e cátodo estão localizados em materiais diferentes.

## **2.5 CORROSÃO ELETROLÍTICA**

A principal característica da corrosão eletrolítica é que ela não ocorre espontaneamente. Nesse tipo de corrosão um metal é forçado a funcionar como anodo e isso provoca a deterioração da superfície externa desse metal.

## **2.6 PROTEÇÃO A CORROSÃO**

O conhecimento sobre os meios corrosivos e mecanismos de corrosão é de grande importância na escolha de um método adequado para combater a corrosão. Existem inúmeros métodos para inibir ou diminuir os efeitos da corrosão sobre os materiais, entre eles podemos citar a utilização de inibidores que são substâncias ou uma mistura de substâncias adicionadas ao meio corrosivo para impedir que a corrosão ocorra. Os inibidores podem ser classificados de diversas formas, baseadas em sua composição e em seu comportamento. Por exemplo, inibidores anódicos agem impedindo que as reações anódicas ocorram, por sua vez os inibidores catódicos atuam impedindo as reações catódicas, enquanto os inibidores de adsorção agem como uma película protetora, interferindo diretamente nas reações eletroquímicas.

Uma técnica que vem sendo utilizada no mundo inteiro com resultados satisfatórios no que se refere à proteção contra corrosão, é a proteção catódica que é capaz de manter algumas estruturas metálicas livres de corrosão por tempo indeterminado. Apesar da elevada eficiência da proteção catódica seu resultados podem ser ainda melhores quando associados à utilização de revestimentos protetores (JONES, 1996).

Os revestimentos protetores são um dos métodos mais antigos de proteção contra corrosão. Eles podem ser de diversos tipos, orgânicos como é o caso das tintas esmaltadas, metálicos quando são obtidos por eletrodeposição de metais nobres, cerâmicos no caso de esmaltes vítreos. Dependendo da aplicação a qual se destina o material revestido pode-se escolher com maior eficácia o tipo de revestimento a se utilizado. Por exemplo, revestimentos metálicos apresentam a vantagem de serem deformáveis, insolúveis em soluções orgânicas e bons condutores térmicos (CALLISTER, 1996).

A galvanoplastia ou eletrodeposição (Figura 4) é o processo inverso da corrosão e é utilizado para obtenção de revestimentos metálicos, por permitir através do controle de seus parâmetros operacionais revestimentos com características específicas e de baixo custo. Dessa forma o estudo da eletrodeposição se destaca em uma sociedade moderna que depende cada vez mais da utilização dos metais.

**Figura 4: Galvanoplastia em indústrias**



(Fonte: <http://www.mecanicaindustrial.com.br/images/conteudos/principios-basicos-de-galvanoplastia.jpg>)

## 2.7 ELETRODEPOSIÇÃO

Eletrodeposição também chamada de galvanoplastia consiste em um processo através do qual íons metálicos em solução sofrem processo de redução, passando a sua forma metálica. É um processo amplamente utilizado na indústria para obtenção de revestimentos protetores, uma vez que permite a obtenção de revestimentos finos, com características específicas, e com menor custo em comparação com outros métodos.

As reações básicas envolvidas no processo de eletrodeposição consistem em reações de oxirredução, onde as espécies envolvidas na reação doam e/ou recebem elétrons. Algumas reações envolvem a geração de trabalho, enquanto outras necessitam do fornecimento de trabalho na forma elétrica para que ocorram.

No caso da galvanoplastia o procedimento é realizado através do fornecimento de trabalho na forma de corrente elétrica. O sistema para eletrodeposição consiste em dois eletrodos, uma fonte de elétrons e um eletrólito.

Através da passagem de uma corrente elétrica os íons dos metais presentes na solução sofrem redução depositando-se sobre o substrato metálico que se deseja revestir e que nesse sistema atua como catodo.

Além da eletrodeposição existem outros métodos utilizados para obtenção de revestimentos, entre eles, a deposição por vapor químico e a pulverização. Uma das principais vantagens relacionadas à eletrodeposição é o fato de ser um procedimento simples, de baixo custo, através do qual podemos obter revestimentos com características específicas e geometria complexas, utilizando para isso ajuste de parâmetros como densidade de corrente, composição do banho, entre outros (RIBOTTA et al., 2012). Por esse e outros motivos, a eletrodeposição é o método mais utilizado para obtenção de revestimentos sobre substratos metálicos (SU; LIU; HUANG, 2012).

Apesar das inúmeras vantagens citadas, são encontrados alguns relatos relacionados as desvantagens da eletrodeposição, entre os quais destaca-se a baixa solubilidade de alguns íons metálicos em solução, a necessidade da utilização de agente complexantes, a adição de aditivos orgânicos e as reações de evolução de hidrogênio que ocorrem principalmente quando a eletrodeposição é realizada em meio aquoso (RIBOTTA et al., 2012).

As condições de eletrodeposição e a composição do banho são de fundamental importância na determinação da estrutura e propriedades dos revestimentos (SU; LIU; HUANG, 2012).

Outros fatores como, densidade de corrente aplicada, agitação, temperatura, pH do banho eletrolítico e a utilização de agente complexantes, também exercem uma influencia importante nas características do revestimentos obtidos.

Os agentes complexantes utilizados são substancias orgânicas que tem como principal finalidade melhorar a solubilidade dos sais metálicos no banho eletrolítico, facilitando o processo de eletrodeposição. Os principais complexantes utilizados na indústria de eletrodeposição são o citrato, acetato, gluconato. Estudos mostram que agentes complexantes com estruturas moleculares diferentes possuem influencia significativa na microestrutura, propriedades magnéticas e resistência à corrosão dos revestimentos obtidos (SU; LIU; HUANG, 2012).

Na busca por alternativas para substituição de revestimentos de cromo duro, ligas de tungstênio, molibdênio com metais do grupo do ferro tem despertado um elevado interesse, devido as suas propriedades, como ductilidade, dureza e resistência a corrosão (RIBOTTA *et al.*, 2012). Em relação à eletrodeposição de um único metal, as ligas depositadas apresentam-se mais densas, mais resistentes à corrosão em determinadas faixas de composição, melhores em propriedade magnéticas e mais adequadas para um posterior revestimento por eletrodeposição.

Ligas de Ni-Co, Ni-W, Ni-Mo, Ni-B-W, são objetos de estudos em inúmeros trabalhos. O Ni é um metal interessante para eletrodeposição se comparado com outros metais (SASSI *et al.*, 2012), e está presente em inúmeras ligas metálicas desenvolvidas como opção para substituição de películas de cromo. Ni nanocristalino tem sido considerado para muitas aplicações, incluindo revestimentos resistentes ao desgaste em eletrônicos e componentes automotivos (CHIANPAIROT *et al.*, 2011).

A liga Ni-W consiste num sistema modelo quando se trata da investigação de diversos parâmetros nas características dos revestimentos obtidos por eletrodeposição (RIBOTTA *et al.*, 2012). A deposição da liga Ni-W só é possível na presença de agentes complexantes (SASSI *et al.*, 2012), uma vez que os sais de tungstênio são insolúveis em solução aquosa.

A deposição Ni-W é de grande interesse, pois apresenta características como alta dureza, estabilidade térmica e elevada resistência à corrosão. Pesquisas mostram que laminas de liga Ni-

W exibem um aumento na dureza e na resistência a corrosão e ao desgaste, juntamente com uma melhora em características como boa ductilidade, elevada estabilidade térmica de acordo com a nanoestrutura (QUIROGA ARGAÑARAZ et al., 2013), as ligas de Ni-W também são conhecidas por apresentarem boa atividade catalítica, algumas dessas características estão associadas a introdução do W com o Ni (SURME; GURTEN; KAYATULMAZ).

O tungstênio desperta um considerável interesse para ser eletrodepositado em forma de liga, pois este metal apresenta propriedades bastante interessantes como alto ponto de fusão, elevada condutividade térmica, elevada dureza mesmo em altas temperaturas, elevada resistência a tração, é muito resistente a corrosão e não é atacado por nenhum ácido mineral simples na temperatura ambiente (SANTANA *et al.*, 2003). Por essas e outras características o tungstênio é um candidato a substituir o cromo, uma vez que tem propriedades semelhantes, no entanto o tungstênio não pode ser eletrodepositado sozinho em soluções aquosas, em soluções contendo metais do grupo do ferro como Fe, Co e Ni, a deposição do W é induzida (LIMA-NETO *et al.*, 2010).

Dizemos então que ocorre uma codeposição induzida dos íons W, na presença de elementos do grupo do ferro. Sem a presença desses metais os íons tungstato são parcialmente reduzidos, devido ao baixo sobrepotencial de evolução de hidrogênio não podem reduzir ainda mais (SUM; PODLAHA, 2014). Outro ponto importante a se considerar é que a eletrodeposição do  $Ni^{+2}$  é cineticamente controlada por ativação, enquanto a eletrodeposição do tungstato é cineticamente controlada por difusão (LIMA-NETO *et al.*, 2010).

Alguns trabalhos mostram que o W atua como elemento de controle de tamanho de grão em ligas com Ni (CHIANPAIROT et al., 2011), resultados mostram que a redução no tamanho do grão favorece a resistência a corrosão em meio ácido (ALJOHANI; HAYDEN, 2013).

## 2.8 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Os planejamentos estatísticos são particularmente lembrados quando o assunto é a análise de dados, uma grande quantidade de números que através de análises estatísticas adquirem um significado. Na realidade um dos usos mais importantes das ferramentas estatísticas é o seu uso antes da obtenção dos dados no planejamento de experimentos.

O planejamento experimental baseado na utilização de ferramentas estatísticas tem como objetivo aperfeiçoar a coleta de dados, através da realização de um número menor de experimentos, o que possibilita uma economia de recursos e tempo.

Barros Neto (2010) cita algumas técnicas estatísticas utilizadas no planejamento experimental, entre elas estão o planejamento fatorial completo, modelagem por mínimos quadrados, modelagem de misturas, metodologia de superfície de resposta, simplex sequencial, entre outros. Cada técnica pode ser usada isoladamente ou em conjunto com outras (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 1996).

O planejamento fatorial consiste de uma técnica estatística que permite analisar a influencia das variáveis analisadas sobre as variáveis respostas, bem como a interação entre os fatores analisados e as respostas obtidas. No planejamento fatorial os fatores são as variáveis cujo efeito se deseja estudar, e as respostas são as variáveis de saída obtidas através da variação dos fatores estudados. Para iniciar um planejamento fatorial devemos começar especificando quais são as variáveis que serão estudadas e quais os valores que estas variáveis irão assumir, esses valores correspondem aos níveis do planejamento.

Os planejamentos fatoriais mais comumente utilizados adotam dois níveis, e podem investigar a influencia de  $n$  fatores. Para determinar o numero de experimentos que serão realizados elevamos o números de níveis que desejamos estudar ao numero de fatores estudados.

Para os planejamentos que utilizam 2 níveis temos  $2^k$ , onde  $k$  corresponde ao numero de fatores estudados, obtemos então o numero de experimentos que deve ser realizado. Nestes experimentos temos todas as possíveis combinações entre os fatores estudados, nos 2 níveis propostos e na media entre os dois níveis que chamamos de ponto central.

A utilização do planejamento fatorial juntamente com a metodologia de superfície de resposta propicia a construção de um modelo matemático que descreva o comportamento e as interações das variáveis sobre as respostas obtidas, esses modelos podem ser lineares onde podemos encontrar o ponto onde temos o melhor resultado, ou em alguns casos precisamos recorrer a um modelo quadrático, nesse caso encontramos uma região onde os melhores resultados são obtidos.

## 2.9 ESTUDOS DE CASO

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 metais e ligas (WANG; WATANABLE, 2003) (SRIRAMAN; RAMAN; SESHADRI, 2006). Dentre os vários materiais obtidos por esta técnica, as ligas metálicas amorfas vêm despertando interesse crescente.

Dentre as várias alternativas em desenvolvimento, vêm se destacando nos últimos anos as ligas metálicas amorfas, também denominadas ligas vítreas ou não cristalinas, como os materiais mais promissores para esta finalidade (FRIEDIZZE *et al.*, 2002) (LIMA-NETO *et al.*, 2010). Estes materiais apresentam como excelentes propriedades mecânicas, magnéticas, elétricas e resistência à corrosão muito superior aos materiais cristalinos de composição similar (PARENTE *et al.*, 2001) (KANG; LALVANI, 1992). Estas ligas podem ser obtidas por diferentes técnicas, sendo a eletrodeposição uma das mais comumente utilizadas por possibilitar a obtenção de ligas com amplas faixas de composições, com elevada pureza e homogeneidade química. Além disso, esta técnica também permite o controle de parâmetros importantes dos depósitos, como composição química, microestrutura, espessura da camada e possibilita revestir diferentes tipos de substratos nas mais diferentes formas geométricas (JUSKENAS *et al.*, 2006).

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 (CAPEL; SHIPWAY; HARRIS, 2003) (METZLER *et al.*, 2003). Os eletrólitos usualmente contém o tungstênio na forma de tungstato, ao lado de metais do grupo do ferro e de agentes complexantes (HAMID, 2003).

Graef *et al.* (1996), estudaram a evolução de fases no processo de eletrodeposição da liga Ni-W-B e sua resistência a corrosão. Morikawa *et al.* (1997), estudaram a deposição da liga Ni-P em banhos contendo diferentes concentrações de  $H_2PHO_3$ , e o efeito da densidade de corrente, temperatura pH. Eles encontraram que a maior concentração de P obtida foi de 25%. Também



concluíram que a deposição da liga Ni-P é controlada pela taxa de deposição do Ni e pelas interações fortes entre o Ni e P. Outra conclusão importante é que a liga Ni-P é formada por um mecanismo de deposição direta.

Donten *et al.* (2000), estudaram a eletrodeposição e as propriedades das ligas de Ni-W, Fe-W e Fe-Ni-W das camadas amorfas, além disso, fizeram uma comparação das propriedades das ligas trabalhada e estudada a formação de micro rachaduras na superfície das ligas eletrodepositadas. Lu & Zangari (2002), estudaram a resistência a corrosão de ligas ternárias baseada em Ni-P, em soluções de ácido sulfúrico, eles observaram que a inserção de um terceiro elemento na liga (W ou Mo) influencia o tamanho do grão e que a adição do W a liga Ni-P pode melhorar a resistência a corrosão.

Habazaki *et al.* (2002), estudaram as características da eletrodeposição de filmes de óxidos de tungstênio para o tratamento eletroquímico de água. Królikowski & Wiecko (2002) realizaram estudos de impedância das reações de evolução de hidrogênio de ligas Ni-P com diferentes concentrações de P. Eles observaram que ocorreu um aumento da taxa de reações de evolução de hidrogênio para liga Ni-7P cristalino sobre polarização anódica, e que sob estas circunstâncias valores muito altos da capacitância interfacial e valores muito baixos dos coeficientes de Tafel foram encontrados. Esses altos valores podem ser atribuídos inicialmente a um filme poroso de fosfato sobre a superfície da liga.

Ordine *et al.* (2006) estudaram a deposição de Ni-P e observaram que a eletrodeposição de Ni-P é fortemente afetada pelo pH da solução. E que a presença do  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  na solução deu origem a um efeito tampão em pH 1,5, o mesmo efeito não foi observado em pH 4,0.

Metzler *et al.* (2003) estudaram a codeposição de tungstênio e níquel sobre eletrodo de disco rotatório, em meio de sulfato e utilizando citrato de sódio como complexante. Segundo estes autores, a velocidade de deposição do tungstênio é profundamente influenciada pelo transporte de massa, indicando que as espécies eletroativas em solução encontram-se realmente na forma de complexos precursores do tipo  $[(\text{Ni})(\text{WO}_4)(\text{Cit})(\text{H})]^{2-}$  ou  $[(\text{Ni})(\text{WO}_4)_2(\text{H})_2(\text{Cit})]^{3-}$  em baixas concentrações, tendo em vista a elevada repulsão eletrostática entre as cargas dos íons reagentes. Assim, a obtenção destas ligas requer um cuidadoso controle sobre o pH do eletrólito, uma vez que a estabilidade dos complexos em geral está associada a este parâmetro.

Delphine *et al.*(2003), estudaram as características do tungstênio no processo de eletrodeposição na preparação de filmes semicondutores. Lingchuan Li *et al.*, (2003) estudaram o efeito da amônia sobre a eletrodeposição da liga Ni-P em baixas temperaturas, e observaram que o aumento na concentração de P ocorre de forma linear com ao aumento na concentração de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , também concluíram que a eficiência da corrente diminui com o aumento na concentração de  $\text{NH}_4\text{OH}$  para todas as densidades de corrente estudadas.

Ahmad *et al.* (2003) utilizaram eletrodeposição para obtenção de ligas amorfas e nanocristalinas de Ni-W-P, e investigar o efeito da concentração do hipofosfito de sódio na estrutura e propriedades da liga obtida, observaram que ligas obtidas a partir de uma concentração de hipofosfito 0,15 mol/l apresentaram uma maior concentração de P na liga, apresentando uma fase Ni-P que favorece uma morfologia amorfa, e que elevadas concentrações de hipofosfito provocam uma diminuição na taxa de deposição do W.

Wu *et al.* (2004), estudaram o mecanismo de redução da ligas de Ni-P-W. Gao *et al.* (2004) compararam as ligas de Ni-P e Ni-W-P e obtiveram como resultado que a adição de um terceiro elemento passivado como W melhora a resistência de corrosão das ligas.

Mizushima *et al.* (2005) analisaram o desenvolvimento de um novo processo de eletrodeposição para obtenção de depósitos da liga Ni-W, observaram que a glicina utilizada como agente complexante diminui a porcentagem de W obtida na liga, e essa diminuição é mais evidente para maiores valores de densidade de corrente. Também foi observado que o agente complexante influencia claramente a morfologia superficial da liga, e que banhos contendo glicina e amônia propiciam a formação de uma morfologia nodular. Einati *et al.* (2005), estudaram os efeitos do banho eletroquímico contendo citrato e as condições operacionais.

Lima-Neto *et al.* (2006) compararam as propriedades físico-químicas e eletroquímicas de revestimentos de Cr e Ni-W-P amorfo, os estudos mostraram que revestimentos Ni-W-P obtidos utilizando  $50 \text{ mA/cm}^2$  de densidade de corrente apresentaram maior potencial de corrosão em comparação com os revestimentos de cromo e com os demais revestimentos Ni-W-P obtidos nas demais densidades de corrente.

Balaraju *et al.*, (2006) estudaram a deposição auto catalítica de ligas ternárias Ni-W-P usando sulfato de níquel no banho, observaram que a inserção do W na liga Ni-P provoca uma diminuição significativa na porcentagem de P e um aumento na porcentagem de Ni. A morfologia

da liga ternária é mais nodular se comparada com Ni-P, o tratamento térmico promoveu um incremento na dureza da liga Ni-P, 400°C por 1 hora. A adição do W também promoveu uma elevação na dureza que é atribuída a formação da solução sólida Ni-W.

Sankara Narayanan *et al.* (2006) estudaram a deposição de revestimentos Ni-P e avaliaram sua resistência a corrosão, observaram que é possível a preparação de revestimentos Ni-P graduados através da imersão sequencial em diferentes banhos contendo hipofosfito.

Crobu *et al.* (2008) estudaram a resistência a corrosão de ligas nano-cristalinas Ni-P em diferentes meios corrosivos neutros e observaram que a resistência da liga Ni-P em diferentes meios corrosivos mostrou baixos potenciais de circuito aberto e que o comportamento catódico da liga Ni-P em meio corrosivo neutro depende do estado da superfície.

Gil *et al.* (2008) analisou o efeito de revestimentos Ni-P na resistência a corrosão de ligas de alumínio 7075 T6 utilizados na indústria aeronáutica. E observaram que a aplicação de um revestimento Ni-P diminui a suscetibilidade a corrosão de ligas de alumínio 7075 T6.

Balaraju *et al.* (2010) estudaram o comportamento eletroquímico de ligas Ni-P nanocristalinas contendo Sn e W, e observaram que a inserção de outros elementos na liga Ni-P afeta a deposição do fósforo na liga. As ligas ternárias exibiram morfologia de aparência nodular bem definida, já nas ligas quaternárias observaram uma estrutura nodular grosseira. Nos estudos de corrosão a liga ternária Ni-Sn-P apresentou potenciais de corrosão mais positivos, bem como uma maior resistência a polarização e menor corrente de corrosão.

Chang *et al.* (2011) estudaram as propriedades e microestruturas da liga Ni-W eletrodepositada utilizando ácido glicólico, observaram que a liga obtida apresenta grãos de cristais bem compactos e superfície lisa.

Sassi *et al.* (2012) realizaram um estudo comparativo sobre o comportamento da liga Ni-W depositada utilizando-se corrente contínua e corrente pulsada em banhos contendo citrato de amônia, observaram que os revestimentos obtidos por corrente contínua apresentaram maior irregularidade na superfície com grãos maiores, já no caso da corrente pulsada observou-se uma superfície mais lisas com grãos menores.

Zemanova *et al.* (2012) estudaram as características dos revestimentos Ni-W obtidos através de deposição por corrente pulsada utilizando citrato como complexante, observaram que a

morfologia compacta e alta concentração de W no revestimento contribui para resultados satisfatórios na resistência a corrosão da liga Ni-W nas condições estudadas.

Kumar *et al.* (2012) estudaram nanodepósitos de Ni-W obtidos a partir de deposição por corrente pulsada utilizando citrato de amônia, os estudos de impedância eletroquímica mostraram que os valores de capacitância da dupla camada na liga diminuem com a adição de W.

Zhao *et al.* (2014) estudaram ligas amorfas Ni-P que passaram por aquecimento a 250 °C por diferentes tempos e obtiveram diferentes estruturas. Eles observaram que a resistência à corrosão está em acordo com a diminuição da ordem do tamanho dos grupamentos nodulares. A ordem de tamanho da liga Ni-P amorfa tratada termicamente, inicialmente diminui e em seguida aumenta com o aumento do tempo de aquecimento, já a resistência à corrosão mostrou comportamento oposto, inicialmente ela aumenta e em seguida diminui com o tempo.

## CAPITULO III

### METODOLOGIA

#### 3.1 PREPARAÇÃO DO BANHO ELETROLÍTICO

Os experimentos foram realizados no laboratório de Eletroquímica e Corrosão (LEC) localizado no Centro de Educação e Saúde da Universidade Federal de Campina Grande, campus Cuité.

Para preparação do banho eletrolítico foi utilizada água deionizada que foi anteriormente destilada. Foram utilizados reagentes de grau analítico, PA. Os reagentes foram pesados em vidro de relógio, em balança analítica na respectiva ordem, sulfato de níquel ( $\text{NiSO}_4$ ) da Vetec, tungstato de sódio ( $\text{Na}_2\text{O}_4\text{W}$ ) da Isofar, Glicina ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ ) da Vetec, hipofosfito de sódio ( $\text{NaPO}_2\text{H}_2$ ) da Vetec, sacarina ( $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{NS}$ ) da Aldrich. As concentrações e a função de cada reagente são mostradas na Tabela 1.

Para o ajuste do pH do banho, foram utilizados  $\text{NH}_4\text{OH}$  (Hidróxido de amônio) concentrado, e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Ácido sulfúrico) 50% (v/v) em quantidade suficiente para atingir o pH requerido. O ajuste de pH foi feito somente após o banho eletrolítico atingir a temperatura desejada para deposição.

**Tabela 1: Componentes do banho, concentração e função**

<i>Substancia</i>	<i>Conc (g/L)</i>	<i>Conc (mol/L)</i>	<i>Função</i>
<b>Glicina</b>	7,500	0,060	Complexante
<b>Sulfato de Níquel</b>	7,800	0,030	Fonte de níquel
<b>Tungstato de Sódio</b>	19,800	0,060	Fonte de tungstênio
<b>Hipofosfito de Sódio</b>	10,600	0,100	Fonte de fósforo
<b>Sacarina</b>	1,000	0,050	Tensoativo

### 3.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Foi utilizado um planejamento experimental  $2^3$  com extrapolação que é denominado de planejamento com composto central (central composite design), e ponto central, as variáveis analisadas foram, densidade de corrente, temperatura do banho, e pH, como mostrado na Tabela 2. Este tipo de planejamento utiliza pontos axiais que são variados com os elementos do ponto central para obter como resultado uma função de segunda ordem. Foram realizados 16 experimentos, os 16 experimentos foram realizados em triplicata, de acordo com a matriz de planejamento experimental mostrado na Tabela 3 abaixo:

**Tabela 2: Variáveis utilizadas, níveis e respectivos valores**

<i>Variáveis</i>	<i>-<math>\alpha</math> (-1,68)</i>	<i>-1</i>	<i>0</i>	<i>+1</i>	<i>+<math>\alpha</math> (+1,68)</i>
Densidade de corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	19,60	40	70	100	120,45
Temperatura (°C)	21,50	30	42,5	55	63,52
pH	3,98	5,00	6,50	8,00	9,02

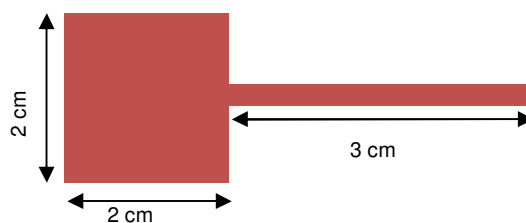
**Tabela 3: Matriz do planejamento experimental  $2^3$  com pontos centrais e pontos axiais**

<i>Experimento</i>	<i>Densidade de corrente (mA/cm<sup>2</sup>)</i>	<i>Temperatura do banho (°C)</i>	<i>pH</i>
1	-1 (40)	-1(30)	-1 (5,00)
2	-1 (40)	-1(30)	1 (8,00)
3	-1 (40)	1(55)	-1(5,00)
4	-1 (40)	1(55)	1 (8,00)
5	1 (100)	-1(30)	-1 (5,00)
6	1 (100)	-1(30)	1 (8,00)
7	1 (100)	1 (55)	-1 (5,00)
8	1 (40)	1(55)	1 (8,00)
9	-1,68 (19,60)	0 (42,5)	0 (6,50)
10	1,68 (120,45)	0 (42,5)	0 (6,50)
11	0 (70)	-1,68 (21,50)	0 (6,50)
12	0 (70)	1,68 (63,52)	0 (6,50)
13	0 (70)	0 (42,5)	-1,68 (3,98)
14	0 (70)	0 (42,5)	1,68 (9,02)
15	0 (70)	0 (42,5)	0 (6,50)
16	0 (70)	0 (42,5)	0 (6,50)

### 3.3 ELETRODEPOSIÇÃO

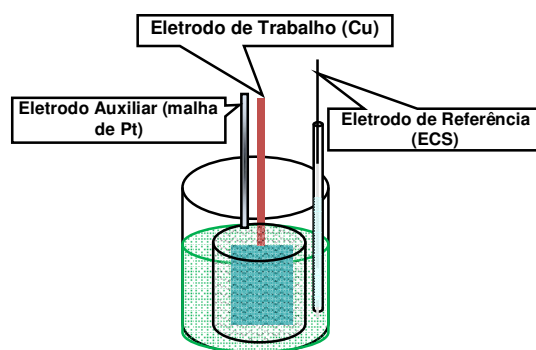
Os revestimentos contendo níquel, fósforo e tungstênio foram depositados sobre substrato de cobre com área superficial total de  $8 \text{ cm}^2$  ( $4 \text{ cm}^2$  cada face) (Figura 5) que foi previamente tratado mecanicamente utilizando lixas de 400, 600, 1200 mesh, respectivamente, após o tratamento mecânico, o substrato passou por tratamento químico, utilizando-se NaOH 10% (m/v) e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1% (v/v).

**Figura 5: Ilustração do eletrodo utilizado para deposição**



Após os tratamentos o substrato foi imerso no banho eletrolítico e devidamente conectado ao potenciostato galvanostático, conforme ilustração abaixo, (Figura 6). Foi utilizado como eletrodo auxiliar, uma malha cilíndrica de platina e eletrodo de calomelano saturado como eletrodo de referência. Para controle da densidade de corrente foi utilizado potenciostato/galvanostato PGSTAT 30 da Autolab. Para o controle da temperatura do banho foi utilizado um termostato MTA KUTESZ MD2.

**Figura 6: Esquema de procedimento de eletrodeposição**



### 3.4 CARACTERIZAÇÃO DA LIGA

#### 3.4.1 COMPOSIÇÃO DA LIGA

A composição química do revestimento foi obtida por meio da utilização de energia dispersiva de raios-X, (EDX) utilizando-se um espectrômetro digital SHIMADZU, modelo 720 (Figura 7). Foram utilizadas as seguintes condições de operação do equipamento, tensão do tubo de 15 keV (Na a Sc) e 50 keV (Ti a U) e com um colimador de 10 mm, com um detector de estado-sólido tipo Si(Li) com resfriamento por nitrogênio líquido.

**Figura 7: Espectrômetro digital localizado no laboratório de Eletroquímica e Corrosão UFCG/CES.**



(Fonte: arquivo pessoal)

#### 3.4.2 MORFOLOGIA

A morfologia dos revestimentos contendo níquel, fósforo e tungstênio foram obtidas por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), utilizando-se um microscópio TESCAN, modelo VEGA 3SBH com Detector de EDS a seco da Oxford modelo X-ACT IE150 (Figura 8).

As micrografias superficiais foram feitas sem que as amostras sofressem qualquer tipo de tratamento anterior, como polimento ou ataque químico superficial.



**Figura 8: Microscópio eletrônico de varredura localizado no laboratório de Engenharia Mecânica UFCG/CCT**



(Fonte: arquivo pessoal)

### 3.4.3 ESTRUTURA DO REVESTIMENTO

A caracterização da estrutura do revestimento obtido foi realizada através da Difração de Raios - X (DRX), utilizando o equipamento SHIMADZU XRD-6000 (Figura 9), com a radiação K-alfa do Cobre, ( $\text{CuK}\alpha$ ;  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ) em 40 kV e 40 mA. Os padrões foram obtidos no modo contínuo na região de  $2\theta$  compreendida entre  $30 - 90^\circ$ , com passo de  $0,02^\circ$ , velocidade de  $0,5^\circ/\text{min}$ , com ângulo de incidência de  $3^\circ$ .

**Figura 9: Figura 10: Difratômetro de raios-X localizado no laboratório de caracterização de materiais UFCG/CCT.**



(Fonte: arquivo pessoal)

### 3.4.4 MICRODUREZA

A dureza Vickers (HV) se baseia na resistência que o material oferece à penetração de uma pirâmide de diamante de base quadrada e ângulo entre faces de  $136^\circ$ , sob uma determinada carga. Para realização do ensaio de microdureza Vickers utilizou-se um microdurômetro digital HMV-G20ST automatizado da SHIMADZU apresentado na Figura 10. Foi utilizado uma carga de 10 kgf com um tempo de penetração de 20s.

**Figura 10: Microdurômetro digital localizado no laboratório de caracterização de materiais UFCG/CCT.**



(Fonte: arquivo pessoal)

### 3.4.5 EFICIÊNCIA DE CORRENTE

Em um processo de eletrodeposição, é esperado que a corrente aplicada fosse utilizada por completo para a deposição do material de interesse. Como nesse processo ocorrem reações em paralelo com a deposição do metal como exemplo a redução do hidrogênio, dessa forma é difícil obter 100% de eficiência.

A eficiência de corrente (EC) é definida como a porcentagem da corrente total que é utilizada na deposição do metal, levando em consideração à massa do depósito que é a diferença entre a massa do substrato antes da eletrodeposição e depois da eletrodeposição, a eficiência é calculada de acordo a Equação (1).

$$EC = \frac{\text{massa do depósito}}{\text{massa teórica (da Lei de Faraday)}} \times 100 \quad \text{Eq. (1)}$$

$$EC = \frac{w}{\frac{EW \times It}{F}} = \frac{wF}{It} \sum \frac{c_i n_i}{M_i} \times 100$$

onde  $w$  é a massa medida do depósito (g),  $t$  é o tempo de deposição (s),  $I$  é a corrente aplicada (A),  $EW$  é o equivalente peso da liga (g equiv<sup>-1</sup>),  $c_i$  é fração peso do elemento na liga depositada,  $n_i$  é o número de elétrons transferidos por átomo de cada metal,  $M_i$  é a massa atômica dos elementos (g mol<sup>-1</sup>) e  $F$  é a constante Faraday (96485 C mol<sup>-1</sup>).

### 3.5 ENSAIOS DE CORROSÃO

Para avaliar o comportamento dos revestimentos quanto à resistência à corrosão são utilizadas técnicas tais como: exposição em câmara de névoa salina, teste *Kesternicht*, teste em câmara úmida e métodos eletroquímicos. Dentre as técnicas eletroquímicas que podem ser utilizadas as mais comuns são curvas de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).

Para realização dos ensaios eletroquímicos foi utilizada uma célula eletroquímica composta de três eletrodos com 50 mL de NaCl 3,5%, Figura 11. Um eletrodo de calomelano saturado (Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) como eletrodo de referência, um eletrodo de folha de platina como contra eletrodo e um eletrodo de cobre revestido com a liga como eletrodo de trabalho.

No estudo de corrosão foram utilizadas as medidas de Polarização Potenciodinâmico Linear (PPL) para isso foi utilizado postenciostato/galvanostato Autolab PG STATE 30. As curvas de PPL foram obtidas com uma taxa de varredura de 1 mV · s<sup>-1</sup>. Para a coleta dos dados e tratamento dos resultados foi utilizado um computador com Software NOVA 1.9 para as medidas de PPL.

**Figura 11: Ensaio de corrosão**



(Fonte: arquivo pessoal)

## CAPITULO IV

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados da obtenção e caracterização dos revestimentos de Ni-P-W e suas discussões.

#### 4.1 COMPOSIÇÃO DA LIGA

A Tabela 4 mostra os resultados de EDX realizados em todos os experimentos. Foi observada uma baixa redução de tungstênio nos revestimentos obtidos. Esse teor baixo de tungstênio pode ser associado à baixa capacidade da glicina de reduzir o tungstênio. Esse complexante forma um composto intermediário (Ni-glicinato-tungstato) que é responsável pela redução do tungstênio na liga (NAGAI; HODOUCHI; MATSUBARA, 2014). Resultado semelhante foi obtido por Mizushima e colaboradores que observaram que a glicina utilizada como agente complexante diminui a porcentagem de W obtida na liga, e essa diminuição é evidente para maiores valores de densidade de corrente. Também foi observado que o agente complexante influencia claramente a morfologia superficial da liga, e que banhos contendo glicina e amônia propiciam a formação de uma morfologia nodular (MIZUSHIMA *et al.* 2005).

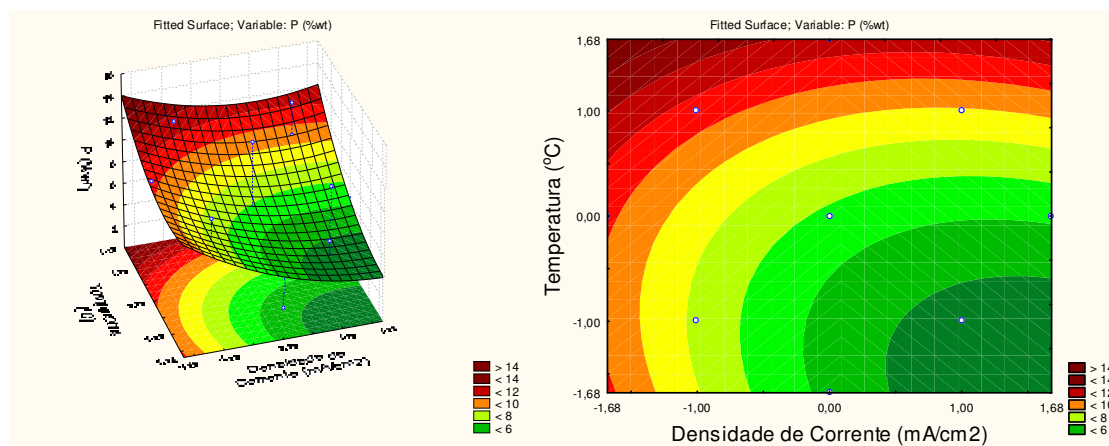
Segundo Metzler *et al.* (2003) a velocidade de deposição do tungstênio é profundamente influenciada pelo transporte de massa, indicando que as espécies eletroativas em solução encontram-se realmente na forma de complexos precursores do tipo  $[(\text{Ni})(\text{WO}_4)(\text{Cit})(\text{H})]^{2-}$  ou  $[(\text{Ni})(\text{WO}_4)_2 (\text{H})_2 (\text{Cit})]^{3-}$  em baixas concentrações, tendo em vista a elevada repulsão eletrostática entre as cargas dos íons reagentes. Assim, a obtenção destas ligas requer um cuidadoso controle sobre o pH do eletrólito, uma vez que a estabilidade dos complexos em geral está associada a este parâmetro (METZLER *et al.*, 2003).

Tabela 4: Composição química dos revestimentos obtidos.

Experimento/ Composição	Ni (% wt)	P (% wt)	W (% wt)
1	89,0	10,0	1,0
2	88,0	10,0	2,0
3	85,0	13,0	2,0
4	89,0	10,0	1,0
5	88,0	11,0	1,0
6	93,0	6,0	1,0
7	86,0	13,0	1,0
8	89,0	10,0	1,0
9	88,0	11,0	1,0
10	94,0	3,0	3,0
11	95,0	3,0	2,0
12	86,0	12,0	2,0
13	86,0	13,0	1,0
14	91,0	7,0	2,0
15	92,0	7,0	1,0
16	92,0	7,0	1,0

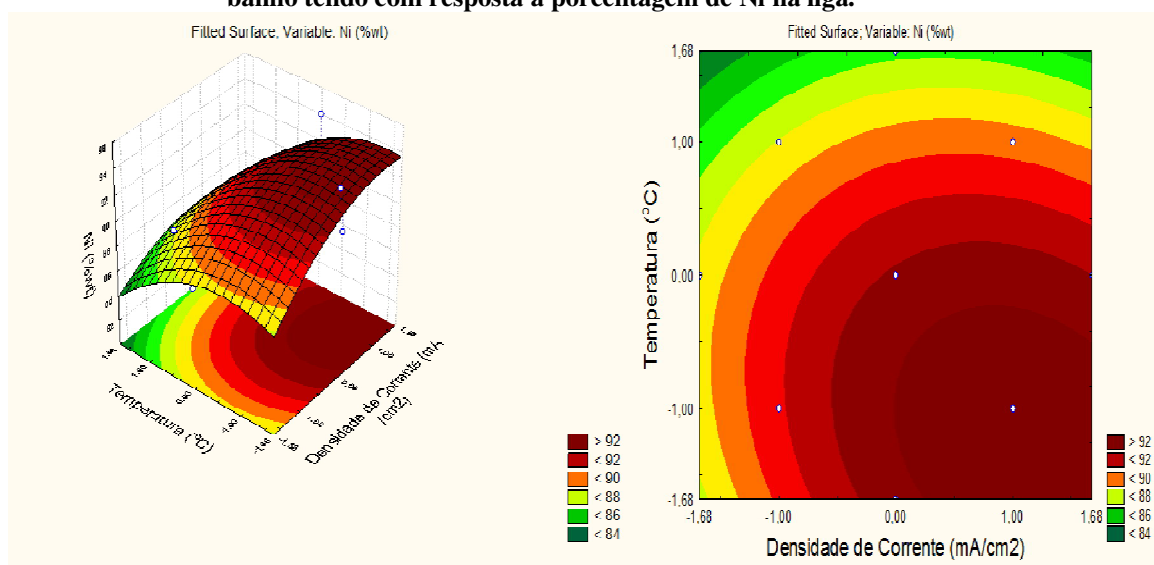
Os maiores teores de fósforo foram obtidos com a diminuição da densidade de corrente, aumento da temperatura do banho e menores valores de pH. Foi observado que quando foi incluído o fósforo na liga Ni-W ocorreu uma diminuição do tungstênio nos revestimentos. Esse comportamento pode estar associado ao processo de redução de ambos os elementos que são caracterizados como de codeposição induzida, no caso de ligas onde os dois elementos necessitam de outro elemento para poder ser reduzido.

Figura 12: Superfície de reposta e superfície de contorno do efeito da densidade corrente vs. temperatura do banho tendo com resposta a porcentagem de P na liga.



O teor de níquel no revestimento teve comportamento inverso ao do fósforo. Foi observado que com aumento da densidade de corrente, diminuição da temperatura do banho e aumento do valor do pH foram obtidos revestimentos com maior teor de níquel. O níquel diferente do tungstênio e do fósforo deposita sem a necessidade de um indutor. Por esse motivo é encontrado em maior quantidade do que os outros metais.

**Figura 13: Superfície de reposta e superfície de contorno do efeito da densidade corrente vs. temperatura do banho tendo com resposta a porcentagem de Ni na liga.**



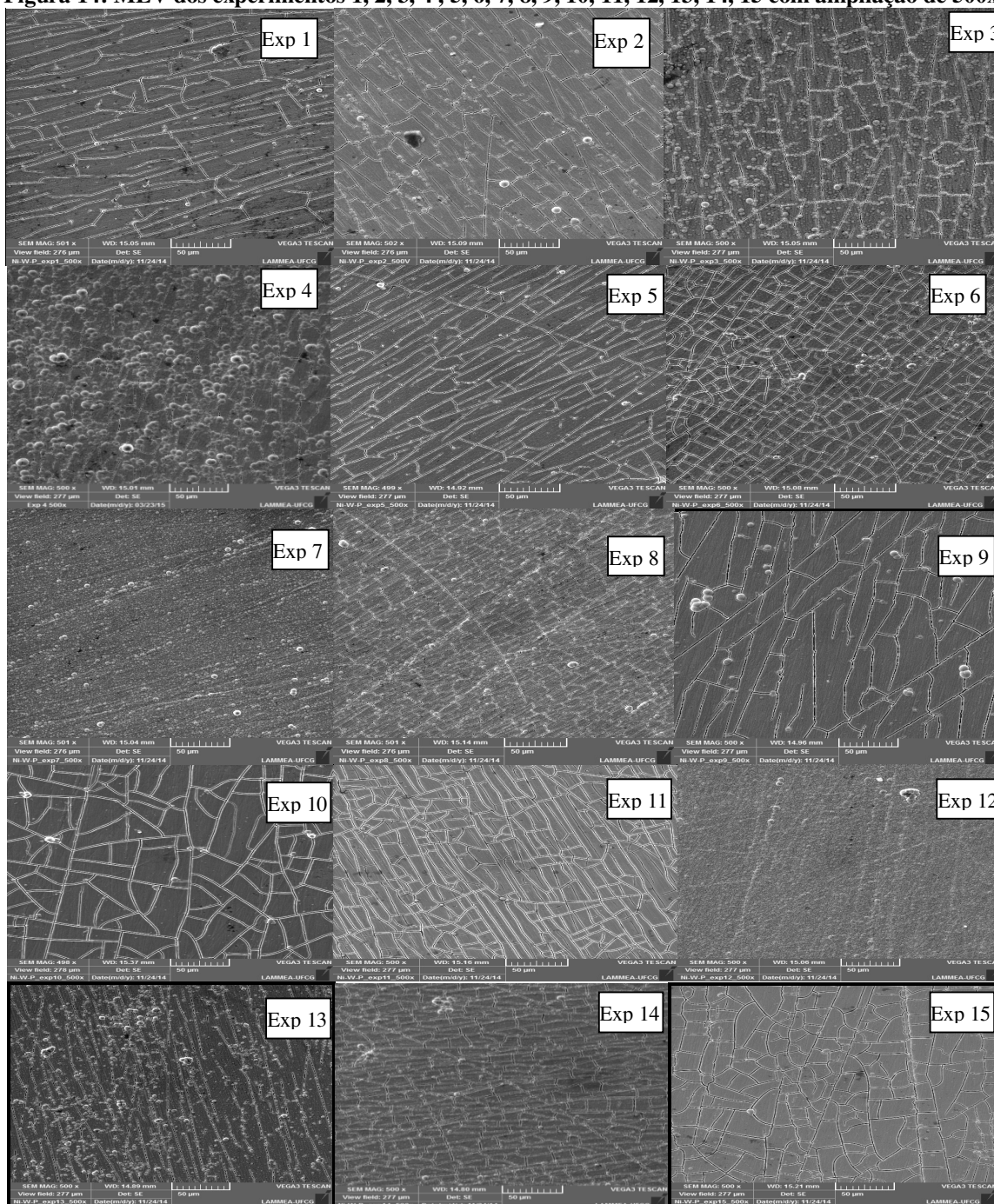
## 4.2. MORFOLOGIA DA LIGA

A Figura 14 mostra as micrografias (MEV) dos revestimentos eletrodepositados obtidos com carga de 1000 Coulomb. Todas as imagens foram obtidas com incidência dos elétrons secundários. As amostras estudadas mostraram superfícies homogêneas, a morfologia observada nos revestimentos é nodular, em alguns casos observamos nódulos maiores e mais definidos porém de tamanho homogêneo, em outros, os nódulos não se mostram tão evidentes. De acordo com Sankara *et al.* (2006) a variação na morfologia da superfície sugere uma elevada dependência com a quantidade de fósforo e ligas com alto e médio teor de P exibiram uma superfície lisa uniforme com pequenos grãos esféricos, o que está de acordo com os resultados encontrados.

Os experimentos 1, 2, 3, 5, 6, 9, 10,11, 14 e 15 foram os revestimentos que apresentaram micro trincas, essas trincas atingiram o substrato de cobre com uma espessura em torno de 3 $\mu$ m.



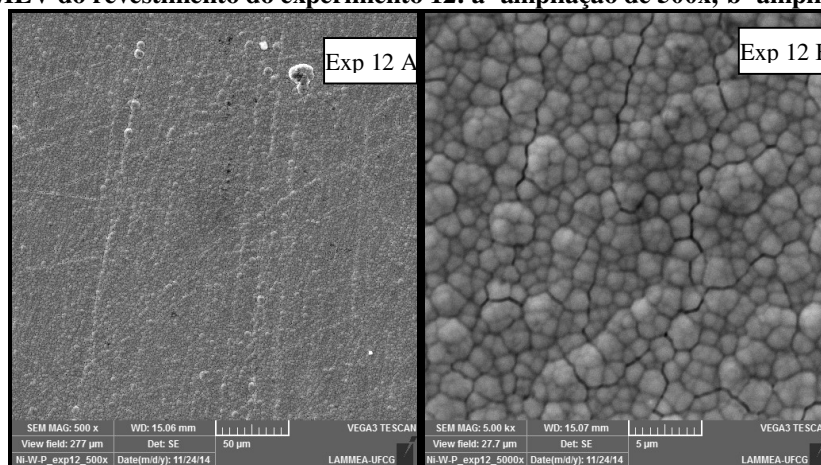
**Figura 14: MEV dos experimentos 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15 com ampliação de 500x.**



A Figura 15 mostra o MEV do revestimento que mostrou maior resistência à corrosão. Foi observado um revestimento com concentração de nódulos e micro trincas nas fronteiras desses nódulos. Segundo Mizushima *et al.* (2005) a utilização da glicina como complexante para

obtenção da liga Ni-W, favorece o surgimento de uma morfologia nodular, bem como a formação de trincas nas fronteiras dos nódulos. A Figura 16 mostra a secção transversal do experimento 12, onde poder ser observado a espessura do revestimento ( $6\mu\text{m}$ ) e o substrato de cobre. Essas imagens foram obtidas com os elétrons secundários (SE) e com os elétrons retro espalhados (BSE).

**Figura 15: MEV do revestimento do experimento 12: a- ampliação de 500x; b- ampliação de 5000x**



Foi observado na Figura 15 que os revestimentos com maior teor de P, a morfologia nodular é bem definida, os nódulos apresentam um tamanho homogêneo, onde podemos ver algumas estruturas semelhantes a uma couve-flor, segundo Sankara *et al.* (2006) essa aparência é típica de materiais amorfos.

**Figura 16:MEV da secção transversal do revestimento do experimento 12 obtidas com os elétrons secundários e retro espalhados com ampliação de 8000x.**



Revestimentos com um menor teor de P como o revestimento 10, Figura 17, mostram uma morfologia com nódulos de tamanhos diferentes, e um grande numero de trincas bem definidas e aparentes. Esse revestimento obteve menor resistência a corrosão em comparação aos outros experimentos. Na Figura 18 pode-se observar a secção transversal do revestimento 10. Esse experimento apresentou trincas que atingiram o substrato cobre com uma espessura média de 3  $\mu\text{m}$ .

Figura 17: MEV do revestimento do experimento 10: a- ampliação 500x; b- ampliação de 2500x.

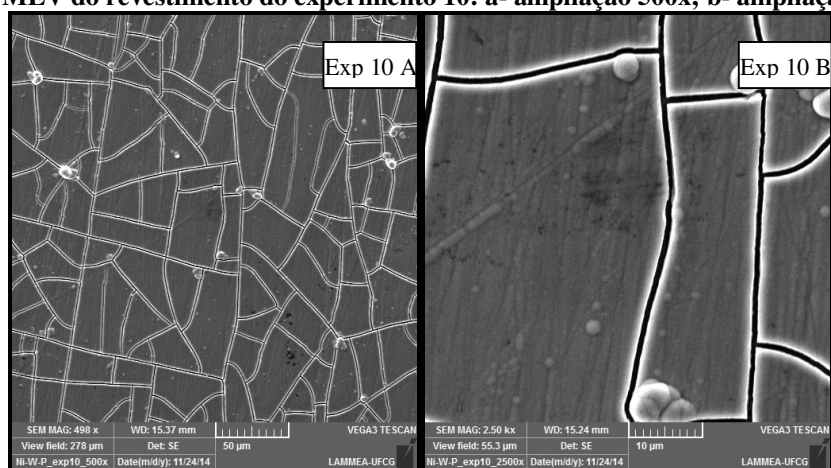
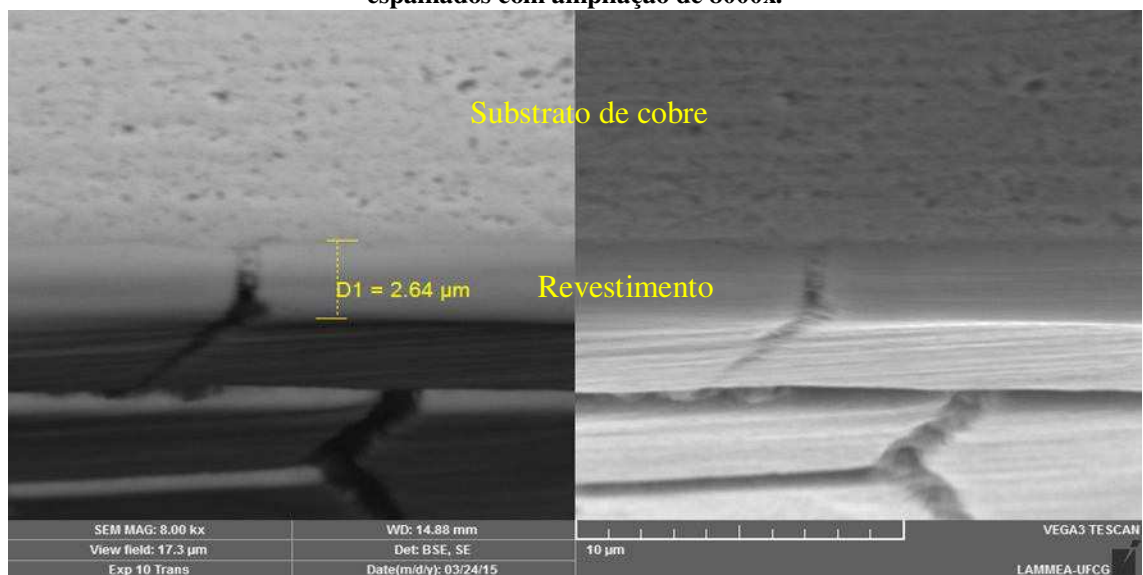


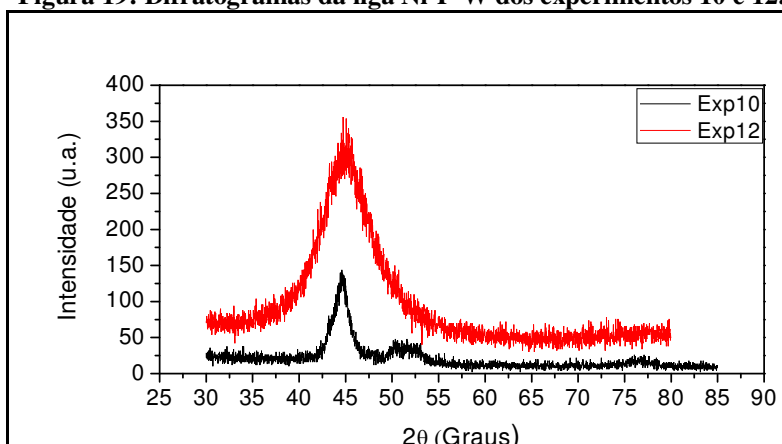
Figura 18: MEV da secção transversal do experimento 10 obtidas com os elétrons secundários e retro espalhados com ampliação de 8000x.



### 4.3. ESTRUTURA DA LIGA

A Figura 19 apresenta um difratograma de raios-x (DRX) que mostra que a liga obtida possui característica amorfa, isto é caracterizado pela formação de uma banda larga, entre 40 e 50 graus com um cume largo principal em  $2\theta$  igual a  $44^\circ$ . Foi observado que o experimento que obteve maior concentração de fósforo (experimento 12) mostrou uma banda larga bem definida confirmando o comportamento amorfo da liga. Segundo Ahmad *et al.* (2003) com o aumento do teor de fósforo na liga, ocorre a formação de uma fase Ni-P que favorece a formação de morfologia amorfa. O experimento 10 mostrou a formação de uma banda larga, porém, menos intensa do que a obtida pelo experimento 12. Esse comportamento pode estar associado à diminuição do teor de fósforo neste revestimento.

**Figura 19: Difratogramas da liga Ni-P-W dos experimentos 10 e 12.**



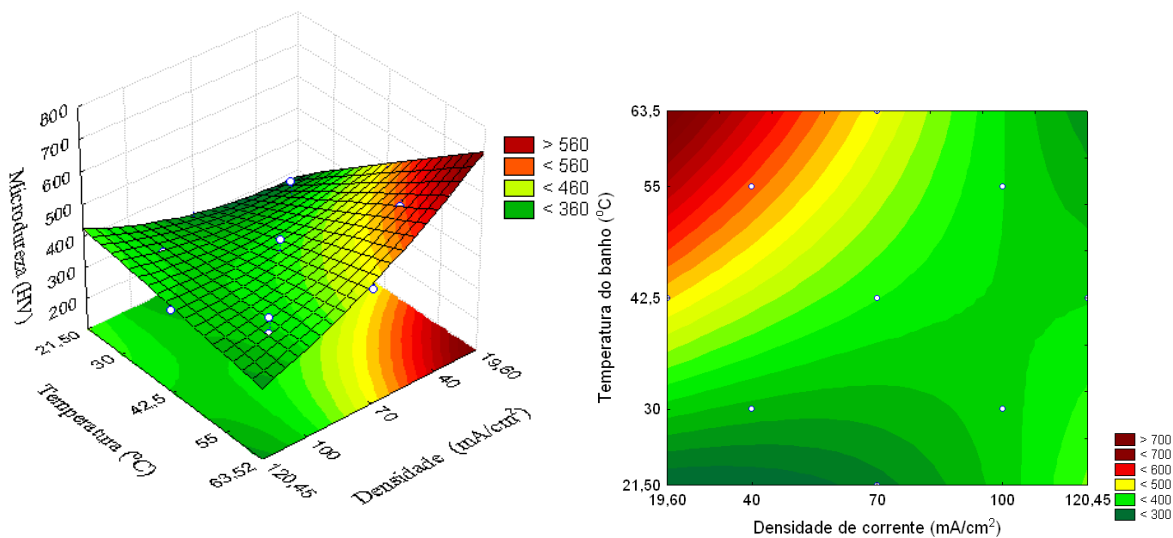
#### 4.4. ANÁLISE DE MICRODUREZA

As Figuras 20 e 21 mostram o comportamento da microdureza com a variação da densidade de corrente, temperatura do banho e do pH. Foi observado que à medida que diminui a densidade de corrente, aumenta a temperatura do banho e o pH são obtidos os maiores valores de microdureza Vickers. A Tabela 5 mostra os valores das microdurezas para todos os experimentos. A incorporação de tungstênio na matriz de níquel não trouxe a esperada melhoria na dureza. Resultado semelhante foi observado por (SZCZYGIEL; TURKIEWICZ; SERAFIŃCZUK, 2008). O aumento da dureza pode ser associado ao aumento das tensões residuais e diminuição do tamanho de grão (PALANIAPPA; SESHADRI, 2008).

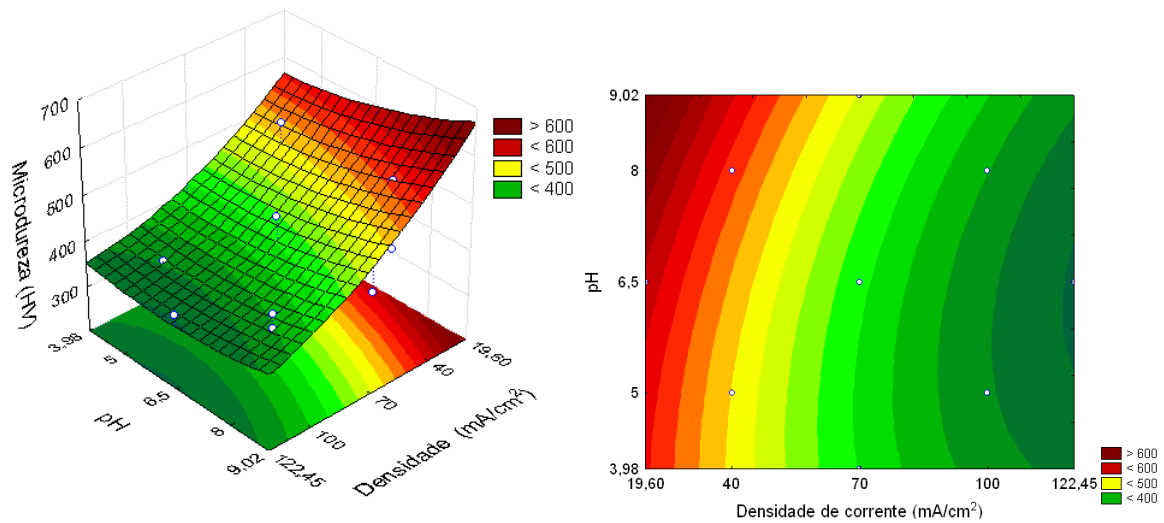
**Tabela 5: Matriz de planejamento com os resultados de microdureza.**

<i>Experimento</i>	<i>Densidade de corrente (mA/cm<sup>2</sup>)</i>	<i>Temperatura do banho (°C)</i>	<i>pH</i>	<i>Microdureza (HV)</i>
<b>1</b>	-1 (40)	-1(30)	-1 (5,00)	286
<b>2</b>	-1 (40)	-1(30)	1 (8,00)	399
<b>3</b>	-1 (40)	1(55)	-1(5,00)	539
<b>4</b>	-1 (40)	1(55)	1 (8,00)	545
<b>5</b>	1 (100)	-1(30)	-1 (5,00)	360
<b>6</b>	1 (100)	-1(30)	1 (8,00)	361
<b>7</b>	1 (100)	1 (55)	-1 (5,00)	343
<b>8</b>	1 (40)	1(55)	1 (8,00)	393
<b>9</b>	-1,68 (19,60)	0 (42,5)	0 (6,50)	414
<b>10</b>	1,68 (120,45)	0 (42,5)	0 (6,50)	364
<b>11</b>	0 (70)	-1,68 (21,50)	0 (6,50)	230
<b>12</b>	0 (70)	1,68 (63,52)	0 (6,50)	463
<b>13</b>	0 (70)	0 (42,5)	-1,68 (3,98)	320
<b>14</b>	0 (70)	0 (42,5)	1,68 (9,02)	421
<b>15</b>	0 (70)	0 (42,5)	0 (6,50)	372
<b>16</b>	0 (70)	0 (42,5)	0 (6,50)	372

**Figura 12: Superfície de resposta e superfície de contorno do efeito da densidade corrente vs. temperatura do banho tendo com resposta a microdureza.**



**Figura 13: Superfície de resposta e superfície de contorno do efeito da densidade corrente vs. pH tendo com resposta a microdureza.**





#### 4.5 EFICIÊNCIA DE CORRENTE

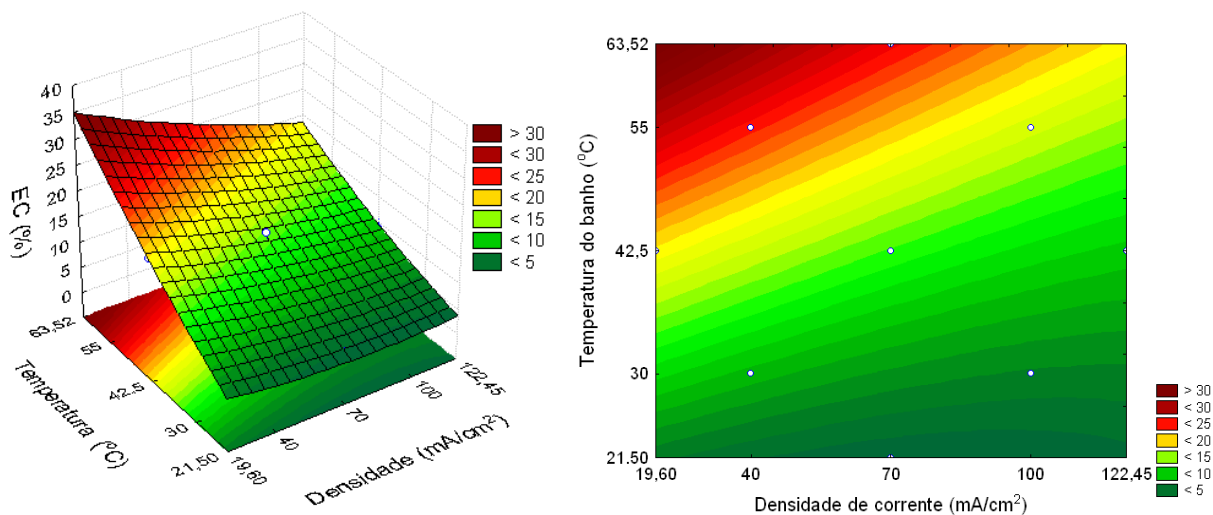
Foi avaliado o efeito das variáveis de entrada (densidade de corrente, temperatura do banho e pH) na eficiência de corrente (EC). A Tabela 6 mostra a matriz de planejamento com os resultados da eficiência de deposição para todos os experimentos realizados. Foi observado que os melhores valores de eficiência foram obtidos com a diminuição da densidade de corrente, aumento da temperatura do banho e aumento do pH da solução. Este comportamento pode estar associado com a sua morfologia que apresentou uma concentração de nódulos e ausência de trincas. A maior eficiência de corrente obtida foi de 23% e com uma espessura de aproximadamente de 6µm. Esses resultados foram melhores do que os obtidos por Lima-Neto *et al.* (2006) na redução da liga Ni-W-P utilizando como complexante o citrato de sódio. As Figuras 22 e 23 mostram a superfície de resposta e a superfície de contorno do efeito das variáveis de entrada na eficiência de deposição.

**Tabela 6: Matriz de planejamento com os resultados de eficiência de deposição.**

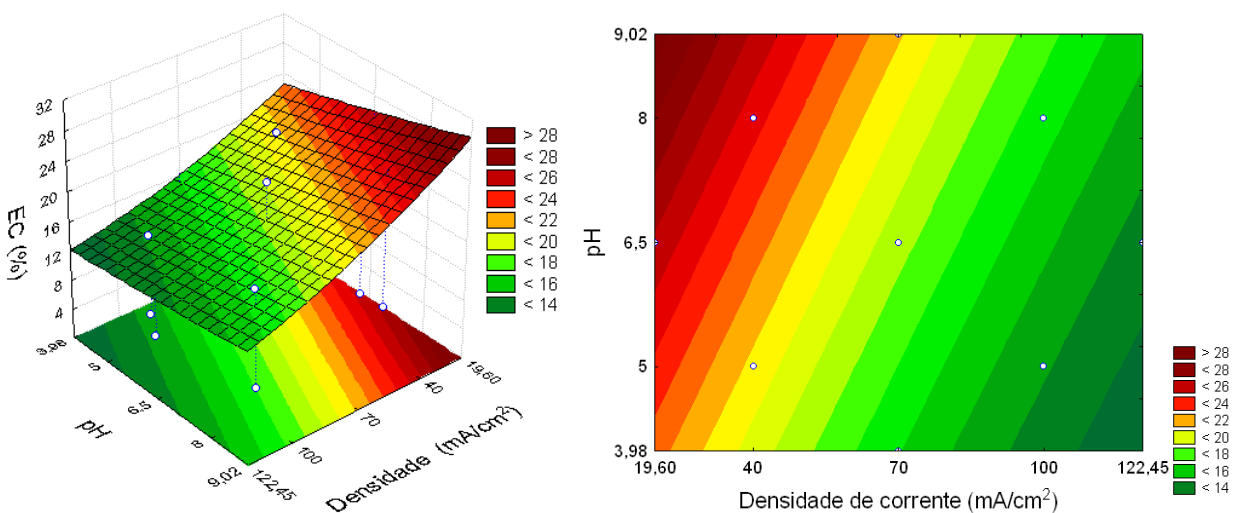
<i>Experimento</i>	<i>Densidade de corrente (mA/cm<sup>2</sup>)</i>	<i>Temperatura do banho (°C)</i>	<i>pH</i>	<i>Eficiência de corrente (%)</i>
<b>1</b>	-1 (40)	-1(30)	-1 (5,00)	3
<b>2</b>	-1 (40)	-1(30)	1 (8,00)	7
<b>3</b>	-1 (40)	1(55)	-1(5,00)	21
<b>4</b>	-1 (40)	1(55)	1 (8,00)	23
<b>5</b>	1 (100)	-1(30)	-1 (5,00)	4
<b>6</b>	1 (100)	-1(30)	1 (8,00)	4
<b>7</b>	1 (100)	1 (55)	-1 (5,00)	15
<b>8</b>	1 (40)	1(55)	1 (8,00)	17
<b>9</b>	-1,68 (19,60)	0 (42,5)	0 (6,50)	19
<b>10</b>	1,68 (120,45)	0 (42,5)	0 (6,50)	9
<b>11</b>	0 (70)	-1,68 (21,50)	0 (6,50)	5
<b>12</b>	0 (70)	1,68 (63,52)	0 (6,50)	23
<b>13</b>	0 (70)	0 (42,5)	-1,68 (3,98)	10
<b>14</b>	0 (70)	0 (42,5)	1,68 (9,02)	16
<b>15</b>	0 (70)	0 (42,5)	0 (6,50)	11
<b>16</b>	0 (70)	0 (42,5)	0 (6,50)	11



**Figura 14: Superfície de reposta e superfície de contorno do efeito da densidade corrente vs. temperatura tendo com resposta a eficiência de deposição.**



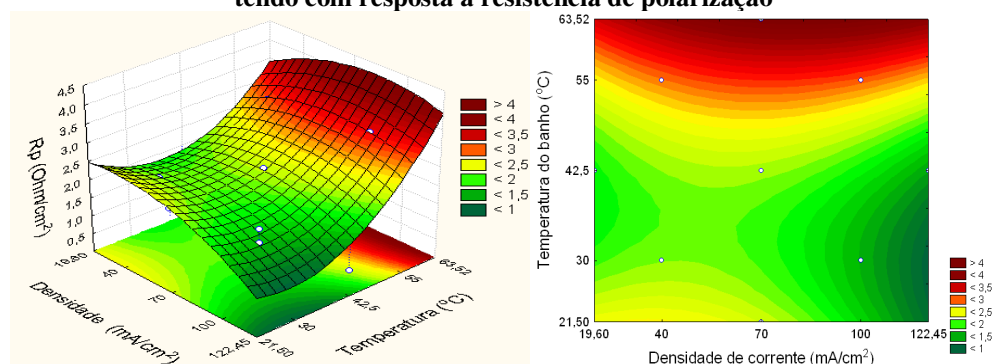
**Figura 15: Superfície de reposta e superfície de contorno do efeito da densidade corrente vs. pH tendo com resposta a eficiência de deposição.**



#### 4.6 ESTUDO DA CORROSÃO DA LIGA Ni-P-W

Os ensaios de corrosão, realizados em NaCl 3.5%, mostraram que o experimento 12 apresentou estatisticamente melhores resultados para resistência a polarização. Dentro das condições estudadas, o experimento 12 mostrou ter os melhores resultados de resistência de polarização para obtenção da liga Ni-P-W, como podemos observar na Figura 24. Os resultados da resistência de polarização e da corrente de corrosão são mostrados na Tabela 7.

**Figura 16: Superfície de reposta e superfície de contorno do efeito da densidade corrente vs. temperatura tendo com resposta à resistência de polarização**



**Tabela 7: Matriz de planejamento com os resultados de potencial de corrosão, resistência de polarização e corrente de corrosão.**

Experimento	Densidade de corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	Temperatura do banho (°C)	pH	R <sub>p</sub> (kohm/cm <sup>2</sup> )	I <sub>Corr</sub> (μA)	E <sub>Corr</sub> (V)
1	-1 (40)	-1(30)	-1 (5,00)	1,8	16,3	-0,684
2	-1 (40)	-1(30)	1 (8,00)	2,1	20,4	-0,599
3	-1 (40)	1(55)	-1(5,00)	1,8	13,3	-0,653
4	-1 (40)	1(55)	1 (8,00)	3,1	11,1	-0,524
5	1 (100)	-1(30)	-1 (5,00)	2	11,5	-0,605
6	1 (100)	-1(30)	1 (8,00)	1,64	36,08	-0,62
7	1 (100)	1 (55)	-1 (5,00)	2,6	18	-0,567
8	1 (40)	1(55)	1 (8,00)	3,4	10	-0,511
9	-1,68 (19,60)	0 (42,5)	0 (6,50)	1,1	26	-0,621
10	1,68 (120,45)	0 (42,5)	0 (6,50)	0,7	23	-0,64
11	0 (70)	-1,68 (21,50)	0 (6,50)	2,3	9	-0,651
12	0 (70)	1,68 (63,52)	0 (6,50)	2,7	9,7	-0,626
13	0 (70)	0 (42,5)	-1,68(3,98)	1,6	20	-0,628
14	0 (70)	0 (42,5)	1,68(9,02)	2,4	29	-0,529
15	0 (70)	0 (42,5)	0 (6,50)	1,8	15	-0,632

16

0 (70)

0 (42,5)

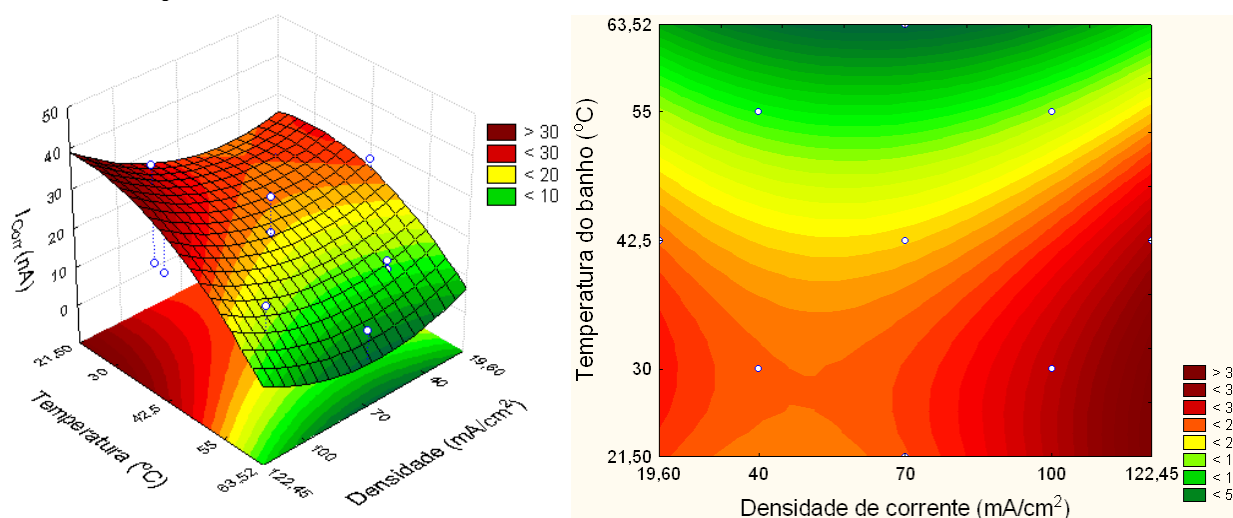
0 (6,50)

1,7

16 -0,639

Os resultados de resistência de polarização foram confirmados com os valores de corrente de corrosão. Os melhores valores de correntes de corrosão são os menores valores encontrados, quanto menor a corrente de corrosão maior é a resistência do material à corrosão. Já para a resistência de polarização quando maior o valor da resistência maior é a resistência do material à corrosão. A Figura 25 mostra a superfície de resposta e a superfície de contorno do comportamento das variáveis de entrada em relação a corrente de corrosão.

**Figura 17: Superfície de resposta e superfície de contorno do efeito da densidade corrente vs. temperatura tendo com resposta a corrente de corrosão.**



Analisando a superfície de resposta observamos que os maiores valores para resistência a polarização são encontrados para o experimento realizado utilizando densidades de corrente intermediarias e maiores temperaturas, para valores de pH intermediários, essas condições estão de acordo com o experimento 12, conforme Tabela 7.

Análise estatística mostra que o experimento foi significativo, apresentando uma confiança de 95%. Também se pode observar através da tabela Anova (Tabela 8) que, apenas a temperatura do banho influenciou significativamente nos valores de  $R_p$ .

**Tabela 8: Tabela ANOVA para resistência a polarização.**

<i>Fator</i>	<i>SS</i>	<i>df</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>p</i>
<b>(1)Densidade de Corrente (L)</b>	0,002068	1	0,002068	0,009743	0,924587
<b>Densidade de corrente (Q)</b>	0,311212	1	0,311212	1,465831	0,271527
<b>(2)Temperatura (L)</b>	1,191445	1	1,191445	5,611792	0,055602
<b>Temperatura (Q)</b>	<b>1,358382</b>	<b>1</b>	<b>1,358382</b>	<b>6,398077</b>	<b>0,044713</b>
<b>(3)pH (L)</b>	0,839254	1	0,839254	3,952949	0,093950
<b>pH (Q)</b>	0,393062	1	0,393062	1,851349	0,222518
<b>1L by 2L</b>	0,231200	1	0,231200	1,088969	0,336909
<b>1L by 3L</b>	0,168200	1	0,168200	0,792234	0,407695
<b>2L by 3L</b>	0,583200	1	0,583200	2,746915	0,148518
<b>ERROR</b>	<b>1,273866</b>	<b>6</b>	<b>0,212311</b>		
<b>TOTAL SS</b>	<b>7,245375</b>	<b>15</b>			

A melhor resistência a polarização pode ser explicada por uma maior concentração de fósforo de P na liga. Ahmad *et al.* (2003) propõe que uma maior concentração de fósforo favorece o surgimento de uma estrutura amorfa. Zhao *et al.* (2014) sugere que ligas com uma concentração de fósforo maior que 12% são ligas amorfas, que no entanto não apresentam estruturas totalmente desordenadas. Ordine *et al.* (2006) sugere que estruturas amorfas já podem ser observadas em ligas que contenham mais que 10% de P. Estruturas amorfas apresentam maior homogeneidade, dessa forma temos a ausência de defeitos que possam gerar pontos preferenciais de corrosão (LU; ZANGARI, 2002).

Lu & Zangari. (2002) também ressalta que a adição de metais refratários como W e Mo a liga Ni-P favorece a diminuição do tamanho de grão. Zhao *et al.* (2014) diz que a resistência a corrosão de ligas Ni-P amorfas aumenta com a diminuição do tamanho do grão. De onde podemos concluir que a adição de pequenas quantidades de W a liga pode favorecer a diminuição do tamanho do grão na liga amorfa Ni-P aumentando significativamente sua resistência à corrosão.

Em outro extremo encontramos que os piores resultados para a resistência a polarização se dão nas condições do experimento 10 conforme Tabela 7.

Este resultado está de acordo com o que observamos na superfície de resposta para corrente de corrosão (Figura 25), onde maiores corrente de corrosão são encontradas para o experimento realizado utilizando maiores densidades de corrente, temperatura intermediária e pH intermediário.

Podemos observar que uma maior densidade de corrente provoca uma diminuição na resistência à corrosão da liga. Este comportamento pode estar relacionado a uma menor porcentagem de P na liga e um aumento na concentração de W, assim como maiores quantidades de Ni.

Ahmad *et al.* (2003) diz que um incremento na porcentagem de W favorece a formação de fases cristalinas. Lu & Zangari. (2002) diz que elevadas porcentagens de W favorecem a cristalinidade da liga, e que revestimentos contendo até 7% de P geralmente resultam em depósitos nanocristalinos. Maior densidade de corrente pode promover uma velocidade de deposição maior, e conseqüentemente o aumento de defeitos que facilitam o processo de corrosão. Também destacamos que os revestimentos que apresentaram maior porcentagem de W apresentaram muitas trincas, o que pode ter influenciado nos resultados insatisfatórios para resistência a polarização.

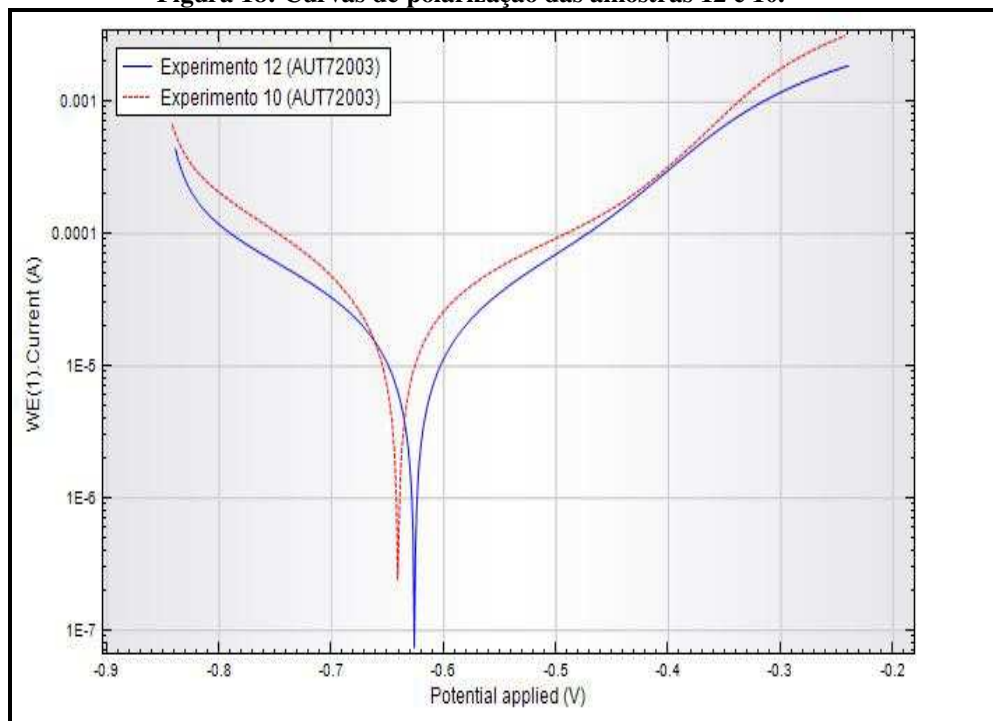
#### 4.6.1 CURVAS DE POLARIZAÇÃO

Curvas de polarização dos revestimentos obtidos no experimento 12, melhor resultado de resistência a polarização e experimento 10 pior resultado de resistência a polarização. Na Tabela 7 são mostrados todos os resultados do potencial de corrosão dos experimentos realizados.

Analisando as curvas de polarização para as amostras 12 e 10, Figura 26 observou-se que os potenciais de corrosão se encontram na ordem de  $-0,65$  V, o aumento de P na liga levou a um deslocamento no potencial de corrosão para potenciais mais positivos. O elevado potencial de corrosão pode ser atribuído a formação de regiões que favoreçam o ataque corrosivo. Segundo Sankara *et al.* (2006) revestimentos que contenham baixo P, geralmente são cristalinos, e os com teores médios de P na liga não são totalmente amorfos, dessa forma os filmes de passivação que

se formam na superfície desses revestimentos são descontínuos criando regiões de ataque corrosivo.

**Figura 18: Curvas de polarização das amostras 12 e 10.**



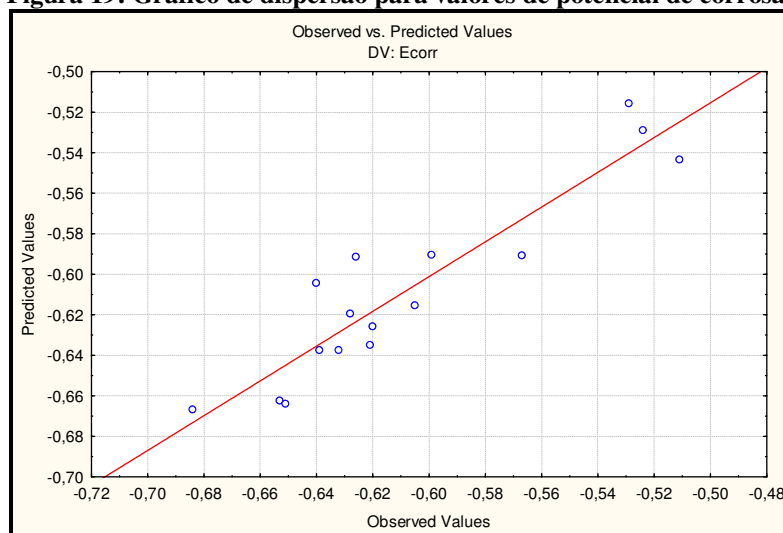
Os resultados encontrados estão próximos ao encontrados por Gil *et al.* (2008) que estudando a utilização de revestimentos Ni-P para proteção a corrosão de alumínio aeronáutico encontrou potenciais de corrosão em torno de -0,53 V.

Mimani & Mayanna (1996) dizem que o comportamento de corrosão da liga Ni-P depende de fatores como, a estrutura da liga, extensão do estresse residual interno, e do meio corrosivo. Crobu *et al.* (2008) também acrescenta que o comportamento corrosivo da liga Ni-P em meios corrosivos neutros depende do estado da superfície do revestimento. Tendo em vista estas considerações, um dos fatores importantes a ser analisado no comportamento de corrosão de um revestimento é o agente complexante utilizado para sua obtenção, uma vez que este afeta a morfologia e estrutura do revestimento. Analisando as imagens de MEV dos revestimentos em questão, experimentos 10 (Figura 17) e 12 (Figura 15).

Para a amostra 10 (Figura 17) vimos que esse revestimento apresenta um grande número de trincas, que podem estar relacionados com uma elevada tensão interna. No revestimento 12 (Figura 15) essas trincas embora não sejam tão evidentes ocorrem ao longo da superfície do revestimento entre as fronteiras dos nódulos. De acordo com Mizushima *et al.* (2005) revestimentos obtidos utilizando glicina como agente complexante apresentaram uma morfologia nodular e observou-se algumas trincas em regiões de fronteira de nódulos.

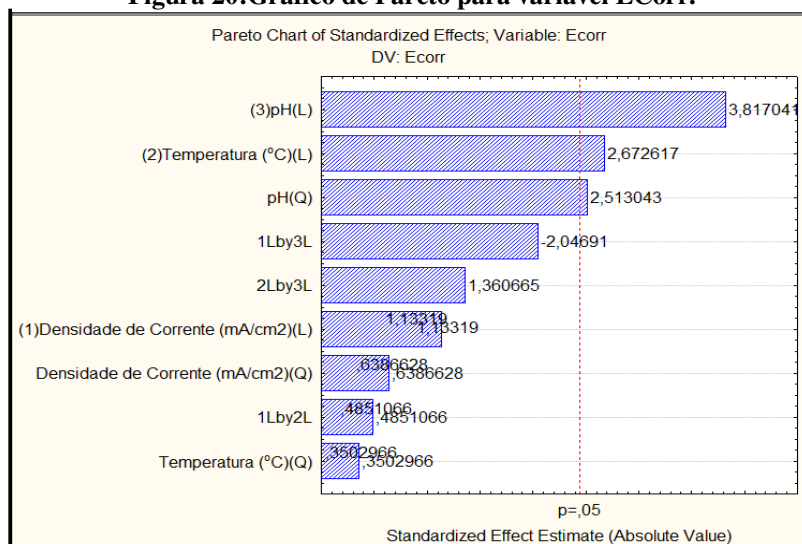
A análise estatística para os valores de potencial de corrosão mostram uma pequena dispersão dos valores, como podemos observar no gráfico de dispersão (Figura 27).

**Figura 19: Gráfico de dispersão para valores de potencial de corrosão**



Também ressaltamos que o experimento foi significativo com uma confiança de 95%, e como podemos observar através do gráfico de Pareto (Figura 28), as interações lineares de pH e temperatura, e a interação quadrática do pH influenciaram significativamente nos potenciais de corrosão.

**Figura 20: Gráfico de Pareto para variável ECorr.**





## CAPITULO VI

### CONCLUSÕES

- As análises de composição química mostraram que as ligas obtidas apresentaram elevadas porcentagens de Ni e P e traços de W. A baixa porcentagem de W pode ser explicada pela elevada concentração de hipofosfito de sódio no banho, uma vez que o P compete com o W no processo de codeposição, além disso estudos mostram que a utilização da Glicina como agente complexante não favorece a deposição do W.
- As análises de morfologia das ligas obtidas mostram revestimentos com superfície homogênea e morfologia nodular bem definida para depósitos com maior porcentagem de P, apresentando estes nódulos maiores, em comparação com revestimentos com menores teores de P, e de tamanho homogêneo. Ligas com uma menor porcentagem de P apresentaram nódulos de tamanhos variados, e uma elevada quantidade de trincas.
- Os depósitos obtidos apresentaram comportamento amorfo.
- Maiores temperaturas do banho juntamente com maiores valores de pH e menores densidades de corrente propiciaram um aumento nos valores de microdureza.
- A adição de W a liga não gerou melhoria na microdureza.
- Melhores valores de eficiência foram obtidos com a diminuição da densidade de corrente, aumento da temperatura do banho e aumento do pH da solução.
- Os ensaios de corrosão mostraram que o revestimento obtido no experimento 12 com densidade de corrente de  $70 \text{ mA/cm}^2$ , pH 6,5 e temperatura de  $63,5 \text{ }^\circ\text{C}$  apresentou os melhores resultados para resistência a polarização e corrente de corrosão. A análise estatística mostrou que apenas a temperatura do banho influenciou significativamente os valores da resistência de polarização.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGARWAL, P.; MISHRA, P. K.; SRIVASTAVA, P. Statistical optimization of the electrospinning process for chitosan/polyactide nanofabrication using response surface methodology. **J. Mater. Sci**, v. 47, n 10, p. 4262-4269, 2012.
- AHMAD, J.; ASAMI, K.; TAKEUCHI, A.; INOUE, A. Effect of Sodium Hypophosphite on the Structure and Properties of Electrodeposited Ni–W–P Alloys. **Material Transactions**. v 44, n 4, p. 705-708, 2003.
- ALJOHANI, T. A.; HAYDEN, B. E. A simultaneous screening of the corrosion resistance of Ni–W thin film alloys. **Electrochimica Acta**, v. 111, p. 930–936, 2013.
- BALARAJU, J. N.; EZHIL SELVI, V.; RAJAM, K. S. Electrochemical behavior of nanocrystalline Ni–P alloys containing tin and tungsten. **Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces**, v. 46, n. 6, p.686-691, 2010.
- BALARAJU, J. N.; SELVI, V. E.; RAJAN, K. S. Studies on autocatalytic deposition of ternary Ni–W–P alloys using nickel sulphamate bath. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, p. 507–512, 2006.
- BALLESTEROS, J. C.; CHAINET, E.; OZIL, P.; MEAS, Y.; TREVO, G. Electrocrystallization of copper from non-cyanide alkaline solution containing glycine. **Electrochemical Sci**, v. 6, 2011.
- BALLESTEROS, J. C.; CHAINET, E.; OZIL, P.; TREVO, G.; MEAS, Y. Electrochemical studies of Zn underpotential/overpotential deposition on a nickel electrode from non-cyanide alkaline solution containing glycine. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 5443, 2011.
- BELTOWSKA-LEHMAN, E.; OZGA, P.; SWIATEK, Z.; LUPI, C. **Surface and Coatings Technology**, 151-152(2002), 440-443.
- BRENNER, A.; BURKHEAD, P.; SEEGMILLER, E. **Electrodeposition of tungsten alloys containing iron, nickel, and cobalt**. *J. Research Natl. Bur. Standards*. 39(1947), p.351-383.
- BRENNER, A.; COUCH, D. E.; WILLIAMS, E. K. *J. Res. Natl. Bur. Standards*, 44(1950), 109.

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais**. 5. ed. LTC.

CAPEL, H.; SHIPWAY, P. H.; HARRIS, S. J. Sliding Wear Behaviour of Electrodeposited Cobalt–Tungsten and Cobalt–Tungsten–iron Alloys.. **WEAR**, v. 255, p. 917–923, 2003.

CASELA, I. G.; FONZO, D. A. DI. Anodic electrodeposition of cobalt oxides from an alkaline bath containing Co-gluconate complexes on glassy carbon. An electroanalytical investigation. **Electrochimica Acta**, v. 56, 2011.

CHANG, L. M.; WANG, Z. T.; SHI, S. Y.; LIU, W. Study on microstructure and properties of electrodeposited Ni-W alloy coating with glycolic acid system. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 5, p. 1501–1504, 2011.

CHIANPAIROT, A.; LOTHONGKUM, G.; SCHUH, C. A.; BOONYONGMANEERAT, Y. Corrosion of nanocrystalline Ni-W alloys in alkaline and acidic 3.5wt.% NaCl solutions. **Corrosion Science**, v. 53, n. 3, p. 1066–1071, 2011.

CROBU, M.; SCORCIAPINO, A.; ELSENER, B.; ROSSI, A. The corrosion resistance of electroless deposited nano-crystalline Ni-P alloys. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 3364–3370, 2008.

DHELPHINE, S. M.; JAYACHANDRAN, M.; SANJEEVIRAJA, C. Pulsed Electrodeposition and Characterization of Tungsten Diselenide thin Films. **Materials Chemistry and Physics**, 2003, p.78-86.

DOTEN, M.; CESIULIS, H.; STOJEK, Z. Electrodeposition and e Properties of Ni-W, Fe-W and Fe-Ni-W Amorphous. A Comparative Study. **Electrochimica Acta**, 45(2000), p.3389-3396.

DUWEZ, P. 1967. U. S.

EINATI, H.; BOGUSH, V.; SVERDLOV, Y.; ROSENBERG, Y.; SHACHAMDIAMAND, Y. The Effect of Tungsten and Boron on the Cu Barrier and Oxidation Properties of Thin Electroless Cobalt-Tungsten-Boron Films. **MICROELETRONIC ENGINEERING**, v. 82, p. 623–628, 2005.

FRIEDIZZE, L.; ROSSI, S.; BELLEI, F.; DEFRORIAN, F. Wear–corrosion mechanism of hard chromium coatings. **WEAR**, v. 253, p. 1173–1181, 2002.

GENTIL, V. **CORROSÃO**. 3. ed. LTC, 1996.

GIL, L.; JIMENEZ, L.; CASTOS, A. C.; PUCHI-CABRERA, E. S.; STAIA, M. H. Evaluation of the effect of Ni-P coating on the corrosion resistance of the aluminium 7075 T6 alloy. **Revista de Metalurgia**, v. 44, p. 66–73, 2008.

GNING, P. B.; LIANG, S.; GUILLAUMAT, L.; PUI, J. W. A comparative study of fatigue behaviour of flax/epoxy and glass/epoxy composites. **J. Mater. Sci**, 2012.

GRAEF, G.; ANDERSON, K.; GROZA, J.; PALAZOGLU, A. Phase evolution in electrodeposited Ni-W-B alloy. **Materials Science and Engineering B**, v. 41, n. 2, p. 253–257, 1996.

HABAZAKI, H.; HAYASHI, Y.; KONNO, H. Characterization of electrodeposited WO<sub>3</sub> films and its application to electrochemical wastewater treatment. **Electrochimica Acta**, v. 47(26), 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.

HOVESTAD, A.; JANSEN, J. L. **Electrochimica Acta**, 1995.

JONES, D. A. **PRINCIPLES OF CORROSION**. 2. ed. PRESENTICE HALL, 1996.

JUSKENAS, R.; VALSIUNAS, I.; PAKISTAS, V.; SELKIS, A.; JASULAITIENE, V.; KARPAVICIENE, V.; KAPOCIUS, V. XRD, XPS and AFM studies of the unknown phase formed on the surface during electrodeposition of Ni–W alloy. **Applied Surface Science**, 2006.

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.

KRAMER, J. Nonconducting modification of metals. **Annln. Phy**, v. 19, p. 37–64, 1934.

KUMAR, K. A.; KALAIIGNAN, G. P.; MURALIDHARAN, V. S. **Applied Surface Science Pulse electrodeposition and characterization of nano Ni – W alloy deposits**. 2012.Elsevier B.V., 2012.

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

LIMA-NETO, P. DE; CORREIA, A. N.; SANTANA, R. A. C.; COLARES, R. P.; BARROS, E. B.; CASCIANO, P. N. S.; VAZ, G. L. Electrochimica Acta Morphological , structural , microhardness and electrochemical characterisations of electrodeposited Cr and Ni – W coatings. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 6, p. 2078–2086, 2010.

LIMA-NETO, P. DE; SILVA, P.; CORREIA, A. N.; SILVA, G. P. A comparative study of the physicochemical and electrochemical properties of Cr and Ni – W – P amorphous electrocoatings. **Electrochimica Acta** , v. 51, p. 4928–4933, 2006.

LIPKOWSKI, J.; ROSS, P. N. **Electrochemistry of Novels Materials Frontiers of Electrochemistry**. Weinheim, 1994.

LU, G.; ZANGARI, G. Corrosion resistance of ternary Ni-P based alloys in sulfuric acid solutions. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 2969-2979 2002.

MIMANI, T.; MAYANNA, M. S. The effect of microstructure on the corrosion behaviour of electrodeless Ni-P alloys in acidic media. **Surface and Coatings Technology**, v. 79, 1996.

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, n. October 2004, p. 888–896, 2005.

MONTGOMERY, D. C. Design and analysis of experiments-second edition. **Quality and Reliability Engineering International**, 1987. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/qre.4680030319>>.

MORIKAWA, T.; NAKADE, T.; YOKOI, M.; FUKUMOTO, Y.; IAKURA, C. Electrodeposition of Ni-P alloys from Ni-citrate bath. **Electrochimica Acta** , v. 42, n. 1, p. 1–4, 1997.

NAGAI, T.; HODOUCHI, K.; MATSUBARA, H. Relationship between film composition and microhardness of electrodeposited Ni–W–B films prepared using a citrate–glycinate bath. **Surface and Coatings Technology**, v. 253, p. 109–114, 2014.

NAGEL, S. R. **Advanced Chemical Physics**. I (eds. Prigogne and S. A. Rice). Wiley, New York, 5(1982), 227.

NETO, B. B.; SCARMINIO, J. S.; BRUNS, R. E. **PLANEJAMENTO E OTMIZAÇÃO DE EXPERIMENTOS**. SÃO PAULO: UNICAMP, 1996.

ORDINE, A. P.; MARGARIT, I. C. P.; BARCIA, O. E.; MATTOS, O. R. Electrochemical study on Ni – P electrodeposition . **Electrochimica Acta** , v. 51, p. 1480–1486, 2006.

PALANAPIAPPA, M.; SESHADRI, S. K.; Friction and wear behavior of electroless Ni–P and Ni–W–P alloy coatings. **Wear**, v. 265, p. 735-740, 2008.

PARENTE, M. M. V.; MATOS, O. R.; DIAZ, S. L.; NETO, P. L.; MIRANDA, F. J. Influence of crystallite size on the hardness and fatigue life of steel samples coated with electrodeposited nanocrystalline Ni–W alloys. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 31, p. 667–683, 2001.

PAUNOVIC, M.; SCHLESINGER, M. **Fundamentals of Electrochemical Deposition**. 2 nd ed. Hoboken: Wiley Interscience, 2006.

PRASAD, S. **Tratamento de superficie**. 58(1993), 23.

QUIROGA ARGAÑARAZ, M. P.; RIBOTTA, S. B.; FOLQUER, M. E.; BENÍTEZ, G.; RUBERT, A.; GASSA, L. M.; VELA, M. E.; SALVAREZZA, R. C. The electrochemistry of nanostructured Ni-W alloys. **Journal of Solid State Electrochemistry**, 2013.

RIBOTTA, S. B.; FOLQUER, M. E.; ZELAYA, E.; LLORENTE, C.; RAMALLO-LÓPEZ, J. M. The chemistry and structure of nickel – tungsten coatings obtained by pulse galvanostatic electrodeposition. **Electrochimica Acta** , v. 72, p. 87–93, 2012.

SANCHES, L. S.; MARINO, C. E. B.; MASCARO, L. H. Investigation of the codeposition of Fe and Mo from sulphamate-citrate acid solutions. **Journal of Alloys and Compounds**, v 439, n 1-2, p.342-345, 2007.

SANKARA NARAYANAN, T. S. N.; BASKARAN, I.; KRISHNAVENI, K.; PARTHIBAN, S. Deposition of electroless Ni-P graded coatings and evaluation of their corrosion resistance. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, p. 3438–3445, 2006.

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

SASSI, W.; DHOUIBI, L.; BERÇOT, P.; REZRAZI, M.; TRIKI, E. Comparative study of protective nickel – tungsten deposit behavior obtained by continuous and pulsed currents from citrate – ammonia media. **Surface & Coatings Technology**, v. 206, n. 19-20, p. 4235–4241, 2012.

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

SRIRAMAN, K. R.; RAMAN, S. G. S.; SESHADRI, S. K. Influence of crystallite size on the hardness and fatigue life of steel samples coated with electrodeposited nanocrystalline Ni-W alloys. **Materials Letters**, 2006.

SU, F.; LIU, C.; HUANG, P. Applied Surface Science 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, n. 17, p. 6550–6557, 2012.

SUM, S.; PODLAHA, J. E. **Journal of Electrochemical Society**, v. 161, p. 362–366, 2014.

SURME, Y.; GURTEN, A. A.; KAYATULMAZ, K.. **Meter. Mater. Int.**

SZCZYGIEL, B.; TURKIEWICZ, A.; SERAFIŃCZUK, J. Surface morphology and structure of Ni-P, Ni-P-ZrO<sub>2</sub>, Ni-W-P, Ni-W-P-ZrO<sub>2</sub> coatings deposited by electroless method. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, n. 9, p. 1904–1910, 2008.

TERESKZO, B.; RIESENKAMPF; A, K. V. Q. **Surface Technology**, v. 12, 1981.

VAAALER, L. E.; HOLT, M. L.. **Trans. Electrochem. Soc**, v. 43, p. 90, 1946.

WANG, F.; WATANABLE, T. Preparation and Characterization of the Electrodeposited Fe-Cr Alloy Film. **Materials Science and Engineering A**, v. 349, p. 183–190, 2003.

WIECKO, A.; KROLIKOWSKI, A. Impedance studies of hydrogen evolution on Ni - P alloys. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 0–4, 2002.

WU, F. B.; TIEN, S. K.; CHEN, W. Y.; DUH, J. G. Microstructure evaluation and mechanism of Ni-P-W alloy coatings. **Surface and Coatings Technology**, v 177-178, 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, n. 18, p. 2551–2562, 2003.

ZEMANOVÁ, M.; KURINEC, R.; JORÍK, V.; KADLEČÍKOVÁ, M. Ni – W alloy coatings deposited from a citrate electrolyte. **Chemical Papers**, v. 66, n. 5, p. 492–501, 2012.

ZHAO, G.; ZOU, Y.; ZHANG, H.; ZOU, Z. Correlation between corrosion resistance and the local atomic structure of electroless, annealed Ni – P amorphous alloys. **Materials Letters**, v. 132, p. 221–223, 2014.



## **PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Estudar a eletrodeposição o efeito de outros complexantes na obtenção da liga Ni-P-W.
- Estudar o efeito da composição do banho eletrolítico na obtenção da liga Ni-P-W.
- Estudar o comportamento do revestimento em substrato de aço.
- Avaliar a influência hidrodinâmica na resistência a corrosão dessa liga.