



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

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DAS VARIÁVEIS DENSIDADE DE CORRENTE,
TEMPERATURA E pH DO BANHO ELETROLÍTICO NAS PROPRIEDADES DA
LIGA Ni-W-Co OBTIDA POR ELETRODEPOSIÇÃO**

CUITÉ-PB
2016

JOSÉ ANDERSON MACHADO OLIVEIRA

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DAS VARIÁVEIS DENSIDADE DE CORRENTE,
TEMPERATURA E pH DO BANHO ELETROLÍTICO NAS PROPRIEDADES DA
LIGA Ni-W-Co OBTIDA POR ELETRODEPOSIÇÃO**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Ciências Naturais e Biotecnologia da Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Educação e Saúde, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre.

Orientadores:

Dr. Renato Alexandre Costa de Santana

Dr^a. Ana Regina Nascimento Campos

CUITÉ-PB

2016

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

O48a Oliveira, José Anderson Machado.

Avaliação do efeito das variáveis densidade de corrente, temperatura e pH do banho eletrolítico nas propriedades da liga Ni-W-Co obtida por eletrodeposição. / José Anderson Machado Oliveira. – Cuité: CES, 2016.

85 fl.

Dissertação (Mestrado em Ciências Naturais e Biotecnologia) – Centro de Educação e Saúde / UFCG, 2016.

Orientador: Renato Alexandre Costa de Santana.
Coorientadora: Ana Regina Nascimento Campos.

1. Eletrodeposição. 2. Ligas Ni-W-Co. 3. Corrosão. I. Título.

JOSÉ ANDERSON MACHADO OLIVEIRA

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DAS VARIÁVEIS DENSIDADE DE CORRENTE,
TEMPERATURA E pH DO BANHO ELETROLÍTICO NAS PROPRIEDADES DA
LIGA Ni-W-Co OBTIDA POR ELETRODEPOSIÇÃO**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Ciências Naturais e
Biotecnologia, para obtenção do Título de Mestre.

Dissertação aprovada em: ____/____/____

BANCA EXAMINADORA

Professor Dr. Renato Alexandre Costa de Santana
UFCG/CES/CUITÉ
(Orientador principal)

Professora Dr^a. Ana Regina Nascimento Campos
UFCG/CES/CUITÉ
(Orientadora)

Professora Dr^a. Joana Maria de Farias Barros
UFCG/CES/CUITÉ
(Examinadora interna)

Professor Dr. Marcos Mesquita da Silva
IFPB/CAMPINA GRANDE
(Examinador externo)

Dedico este trabalho aos meus amigos e familiares.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a DEUS.

Aos meus familiares, em especial aos meus pais, Josineide de Azevedo Machado Oliveira e Antônio Dias de Oliveira, por todo apoio dedicado.

Aos professores Dr. Renato Alexandre Costa de Santana e Dr^a. Ana Regina Nascimento Campos pela orientação.

A Universidade Federal de Campina Grande – UFCG e ao Centro de Educação e Saúde – CES.

Aos colegas e professores do Curso de Pós-Graduação em Ciências Naturais e Biotecnologia.

Aos amigos e professores do Laboratório de Eletroquímica e Corrosão (LEC), em especial a José Eudes Lima Santos, José Leonardo Costa Raulino e Anamélia de Medeiros Dantas Raulino. Aos professores Dr^a. Ana Regina Nascimento Campos e Dr. Renato Alexandre Costa de Santana, Dr. Paulo Sérgio Gomes da Silva.

Aos alunos e professores do Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM) e do Laboratório de Microscopia da Unidade de Engenharia Mecânica da UFCG, pelas análises de MEV e microdureza.

Aos professores Dr. Marcos Mesquita da Silva e Dr^a. Joana Maria de Farias Barros, por aceitarem participar da banca de avaliação deste trabalho e pelas valiosas sugestões.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

Enfim, agradeço a todos que contribuíram para a realização deste trabalho.

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas graças a Deus, não sou o que era antes”.

(Martin Luther King)

RESUMO

Revestimentos metálicos são extensamente utilizados para diversas aplicações. Podem ser utilizados metais puros ou ligas formadas por elementos que possuam características adequadas à finalidade de aplicação do revestimento. A corrosão é um processo espontâneo onde os metais tendem a reagir com o meio ao qual estão inseridos causando danos irreversíveis ao material. A eletrodeposição é uma técnica extensamente utilizada para obtenção de revestimentos aplicados contra corrosão. Neste trabalho foi utilizado um planejamento experimental completo (CCD) associado à metodologia de superfície de resposta (MSR) para avaliação do efeito das variáveis densidade de corrente, temperatura e pH do banho eletrolítico na eletrodeposição da liga Ni-W-Co. Foram avaliados os resultados de composição química, eficiência de corrente, microdureza, microestrutura, morfologia superficial e resistência à corrosão. Os resultados de composição química mostraram que o pH foi a variável mais influente. A deposição de níquel foi favorecida em condições de pH alcalino. Os maiores percentuais de cobalto foram obtidos em pH ácido. Já o conteúdo de tungstênio não apresentou variação acentuada nas condições avaliadas, sendo o valor mínimo obtido de 25,83 wt%. A maior eficiência de corrente foi 71,02 % obtida no experimento otimizado nas condições: 40 mA/cm², 55 °C e pH 5. A maior microdureza foi de 754,8 HV obtida no experimento otimizado nas condições: 70 mA/cm², 42,5 °C e pH 3,98, este experimento apresentou o maior conteúdo de Co (63,94 wt%). Os revestimentos apresentaram diferentes morfologias, sendo elas, rugosas, homogêneas e com a presença de micro nódulos. Microfissuras também foram observadas principalmente nos revestimentos com o maior teor de cobalto. As ligas com diferentes teores de tungstênio apresentaram um caráter amorfo. Os ensaios de corrosão mostraram que a liga Co_{54,57}W_{38,85}Ni_{6,58} (100 mA/cm², 55 °C e pH 5) foi considerada a pior, pois apresentou a maior densidade de corrente de corrosão (1,249x10⁻⁴ A/cm²) e a menor resistência à polarização (402,6 Ω.cm²). Já a liga Ni_{50,13}W_{41,12}Co_{8,75} (100 mA/cm², 55 °C e pH 8) foi considerada a melhor, pois apresentou a menor densidade de corrente de corrosão (5,817x10⁻⁶ A/cm²) e a maior resistência à polarização (5251 Ω.cm²).

Palavras-Chave: Eletrodeposição. Ligas Ni-W-Co. Planejamento Experimental. Corrosão.

ABSTRACT

Metallic coatings are extensively used for diverse applications. Pure metals or alloys formed by different elements with suitable characteristics for a specific purpose may be used. Corrosion is a spontaneous process where metals tend to react with the environment in which they are in, causing irreversible damages to the material. Electrodeposition is a technique widely used to obtain coatings applied against corrosion. In this paper, a complete factorial design (CFD) associated to surface response methodology (SRM) was performed to evaluate the effect of the following variables: current density, temperature and electrolyte bath pH in the Ni-W-Co electrodeposition process. Chemical composition, current efficiency, microhardness, microstructure, surface morphology and corrosion resistance were investigated. Chemical composition results showed that pH was the most influential variable. Nickel deposition was easier in alkaline conditions. Highest cobalt percentages were obtained in acid conditions. On the other hand, tungsten fractions did not largely change for the investigated conditions; its minimum value was 25.83 wt%. The highest current efficiency, 71.02%, was achieved in the following conditions: 40 mA/cm², 55 °C, and pH 5. The highest value for microhardness was 754.8 HV, which was achieved in the optimized experiment in the following conditions: 70 mA/cm², 42.5 °C, and pH 3.98; this experiment showed the highest Co content (63.94 wt%). All coatings presented different morphologies, which were, roughened, homogeneous, and with micro-nodules. Micro-crevices were also observed, specially in the coatings with the highest cobalt content. Alloys with different contents of tungsten showed amorphous characteristic. Corrosion tests showed that the Co_{54.57}W_{38.85}Ni_{6.58} (100 mA/cm², 55 °C and pH 5) alloy was considered the worst, because it exhibited highest corrosion current density (1.249×10^{-4} A/cm²) and the lowest polarization resistance (402.6 Ω.cm²). In the contrary, the Ni_{50.13}W_{41.12}Co_{8.75} (100 mA/cm², 55 °C and pH 8) was considered the best, because it showed the lowest corrosion current density (5.817×10^{-6} A/cm²) and the highest polarization resistance (5251 Ω.cm²).

Key words: Electrodeposition. Ni-W-Co alloys. Experimental design. Corrosion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Eletrodo de trabalho (substrato de cobre).	45
Figura 2. Desenho esquemático da célula eletroquímica de eletrodeposição.	46
Figura 3. Espectrômetro de fluorescência de raios-X (EDX-720).	47
Figura 4. Microscópio eletrônico de varredura (VEGA 3SBH e X-ACT IE 150).	48
Figura 5. Difratômetro de raio-X (XRD-6100).	49
Figura 6. Microdurômetro (HMV-G20ST).	50
Figura 7. Potenciostato/galvanostato (PG STATE 30).	50
Figura 8. Esquematização da célula eletroquímica de corrosão.	51
Figura 9. Superfície de resposta para eficiência de corrente (EC) em função das variáveis densidade de corrente e temperatura do banho eletrolítico, mantendo-se o pH fixo em 8 (nível +1).	59
Figura 10. Superfície de resposta da eficiência de corrente (EC) em função das variáveis densidade de corrente e pH, mantendo-se a temperatura do banho eletrolítico fixa em 55 °C (nível +1).	60
Figura 11. superfície de resposta da eficiência de corrente (EC) em função das variáveis Temperatura e pH do banho eletrolítico, mantendo-se a densidade de corrente fixa em 100 mA/cm ² (nível +1).	61
Figura 12. MEV da superfície dos revestimentos da liga de Ni-W-Co	62
Figura 13. MEV (ampliação de 3000 vezes): a) Exp. 7 (100 mA/cm ² , 55 °C, pH 5) e b) Exp. 8 (100 mA/cm ² , 55 °C, pH 8).	66
Figura 14. MEV da seção transversal (ampliação de 2000 vezes): a) Exp. 7 (100 mA/cm ² , 55 °C, pH 5) e b) Exp. 8 (100 mA/cm ² , 55 °C, pH 8).	67
Figura 15. Parâmetros de difração de raios-X da liga Ni-W-Co com diferentes teores de tungstênio.	68

Figura 16. Curvas de PPL do experimento 8 ($\text{Ni}_{50,13}\text{W}_{41,12}\text{Co}_{8,75}$) e do experimento 7 ($\text{Co}_{54,57}\text{W}_{38,85}\text{Ni}_{6,58}$), obtidas em meio corrosivo de NaCl (3,5% m/v) a temperatura ambiente de $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$	73
Figura 17. Diagramas de Nyquist do experimento 8 ($\text{Ni}_{50,13}\text{W}_{41,12}\text{Co}_{8,75}$) e do experimento 7 ($\text{Co}_{54,57}\text{W}_{38,85}\text{Ni}_{6,58}$), obtidos em meio corrosivo de NaCl (3,5% m/v) a temperatura ambiente de $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ no potencial de circuito aberto (E_{PCA}).....	75
Figura 18. Diagramas de Nyquist do experimento 7 ($\text{Co}_{54,57}\text{W}_{38,85}\text{Ni}_{6,58}$), em meio corrosivo de NaCl (3,5% m/v) a temperatura ambiente de $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, a cada 2 horas de polarização no potencial de -0,700 V.	76
Figura 19. Diagramas de Nyquist do experimento 8 ($\text{Ni}_{50,13}\text{W}_{41,12}\text{Co}_{8,75}$), em meio corrosivo de NaCl (3,5% m/v) a temperatura ambiente de $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, a cada 2 horas de polarização no potencial de -0,560 V.	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores reais e codificados do planejamento experimental (CCD).	44
Tabela 2. Composição química do banho eletrolítico.	45
Tabela 3. Matriz do planejamento experimental CCD: níveis (codificados e reais) e resposta (composição química).....	53
Tabela 4. Matriz do planejamento experimental CCD: níveis (codificados e reais) e resposta (eficiência de corrente).	56
Tabela 5. Resultados da ANOVA para eficiência de corrente (EC) da liga.....	58
Tabela 6. Matriz do planejamento experimental CCD: níveis (codificados e reais) e resposta (microdureza).	70
Tabela 7. Valores de resistência à polarização (R_p) e densidade de corrente de corrosão (I_{corr}) dos revestimentos.....	72

LISTA DE ABREVIações, SIGLAS E SÍMBOLOS

PPL	- Polarização Potenciodinâmica Linear
EIE	- Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
EDX	- Energia Dispersiva de Raios-X
MEV	- Microscopia Eletrônica de Varredura
DRX	- Difração de Raios-X
EC	- Eficiência de corrente
MSR	- Metodologia de Superfície de Resposta
CCD	- Central Composite Design
GPES	- General Purpose Electrochemical System
FRA	- Frequency Response Analysis
ECS	- Eletrodo de Calomelano Saturado
pH	- Potencial de Hidrogênio
°C	- Graus Celsius
A	- Ampère
mA	- Mili ampère
µA	- Micro ampère
V	- Volt
mV	- Mili volt
Hz	- Hertz
KHz	- Kilo Hertz
Ω	- Ohm
E_{PCA}	- Potencial de Circuito Aberto
η	- Sobrepotencial
E	- Potencial
E_{corr}	- Potencial de Corrosão
R_p	- Resistência à Polarização
B	- Coeficiente de Stern-Geary
β_a	- Constante anódica de Tafel
β_c	- Constante catódica de Tafel
Z	- Impedância
I_{corr}	- Densidade de Corrente de Corrosão
wt %	- Percentual em peso do elemento
rpm	- Rotações por minuto
HV	- Vickers
C	- Coulomb
m	- Massa
v	- Volume
µm	- Micrômetro
mol	- Quantidade de matéria
L	- Litro
θ	- Theta
Ni	- Níquel
W	- Tungstênio
Co	- Cobalto

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	15
1 INTRODUÇÃO	15
1.2 Justificativa	17
1.3 Objetivos	19
1.3.1 Objetivo geral.....	19
1.3.2 Objetivos específicos	19
CAPÍTULO 2	20
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1 Corrosão	20
2.2 Eletrodeposição	22
2.3 Planejamento experimental.....	23
2.4 Planejamento composto central (central composite design)	25
2.5 Metodologia de Superfície de Resposta (MSR)	26
2.6 Efeito da densidade de corrente	27
2.7 Efeito da temperatura do banho eletrolítico	30
2.8 Efeito do pH do banho eletrolítico	32
2.9 Propriedades do Níquel	34
2.10 Propriedades do Tungstênio	34
2.11 Propriedades do Cobalto	35
2.12 Ligas metálicas	35
2.13 Ligas ternárias de níquel, cobalto e tungstênio.....	36
2.14 Técnica de Polarização Potenciodinâmica.....	38
2.15 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	40
CAPÍTULO 3	43
3 MATERIAIS E MÉTODOS	43
3.1 Planejamento experimental.....	43

3.2 Eletrodeposição	44
3.3 Determinação da composição química	47
3.4 Eficiência de corrente.....	47
3.5 Caracterização da morfologia superficial	48
3.6 Caracterização da microestrutura	48
3.7 Microdureza	49
3.8 Ensaios eletroquímicos de corrosão	50
CAPÍTULO 4.....	53
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
4.1 Composição química.....	53
4.2 Avaliação do efeito das variáveis densidade de corrente, temperatura e pH do banho eletrolítico para otimização da eficiência de corrente (EC)	56
4.3 Aparência dos revestimentos: morfologia superficial	62
4.4 Caracterização da microestrutura	68
4.5 Microdureza	69
4.6 Ensaios eletroquímicos de corrosão	71
4.6.1 Polarização Potenciodinâmica Linear (PPL).....	71
4.6.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	74
CAPÍTULO 5.....	78
5 CONCLUSÃO	78
5.1 Propostas para trabalhos futuros	79
CAPÍTULO 6.....	80
REFERÊNCIAS.....	80

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO

Ligas metálicas formadas por metais de transição têm apresentado elevado interesse para aplicações como revestimentos utilizados em diversos setores industriais. Entre elas destacam-se os revestimentos de Ni-W que apresentam elevada dureza e resistência à corrosão, em comparação aos revestimentos de níquel puro (ALJOHANI; HAYDEN, 2013). Os revestimentos de Ni-Co, por apresentarem excelentes propriedades magnéticas, destacam-se na produção de dispositivos eletrônicos (ORIŇÁKOVÁ et al., 2008). As ligas de Co-W possuem excelentes propriedades catalíticas e são, por isso, extensamente utilizadas na indústria de catálise, porém, devido sua menor proteção anticorrosiva em comparação com outras ligas binárias, o níquel tem sido acrescentado ao banho eletrolítico para formar uma liga ternária de Ni-Co-W e, dessa forma, obter um material mais resistente à corrosão e que apresente as propriedades características dos seus constituintes metálicos (FARZANEH; RAEISSI; GOLOZAR, 2010; ROSALBINO et al., 2014).

Os revestimentos de cromo possuem excelentes propriedades para diversas aplicações, entre elas podem ser citadas sua elevada resistência à corrosão, resistência ao desgaste, baixo coeficiente de atrito, além de apresentar um excelente aspecto decorativo, por isso é o revestimento mais utilizado em diversos setores industriais. Entretanto, devido à utilização de eletrólitos altamente tóxicos devido à presença de íons cromo hexavalente (Cr^{6+}) e pela relevante diminuição de sua dureza e resistência à corrosão quando exposto a temperaturas elevadas (superiores a 200 °C), sua utilização tem sido contestada tanto do ponto de vista ambiental quanto industrial (LIMA-NETO; SILVA; CORREIA, 2006; LIMA-NETO et al., 2010). Desta forma, buscam-se materiais alternativos capazes de substituir os revestimentos tradicionais de cromo duro, entre eles, destacam-se a utilização das ligas de tungstênio ou molibdênio com metais como ferro, níquel e cobalto (LIMA-NETO et al., 2010; YAPONTSEVA; DIKUSAR; KYBLANOVSKII, 2014).

A literatura relata que a obtenção de revestimentos de tungstênio puro, utilizando a técnica de eletrodeposição a partir de soluções aquosas, não tem apresentado resultados satisfatórios (ALIMADADI et al., 2009). A dificuldade em obter tais revestimentos pode ser explicada pela possível formação de uma camada de óxido sobre a superfície do cátodo durante o processo de redução que impede a deposição adequada do tungstênio durante a eletrodeposição (TSYNTSARU et al., 2013). Entretanto, revestimentos de tungstênio na forma de ligas com metais de transição como ferro, níquel e cobalto, podem ser obtidos com êxito. O processo de formação das ligas de tungstênio é conhecido como codeposição induzida (ALIMADADI et al., 2009; TSYNTSARU et al., 2013).

O interesse na deposição das ligas de tungstênio baseia-se nas suas excelentes propriedades, entre elas destacam-se o seu elevado ponto de fusão, elevada dureza, alta resistência à corrosão, ótimas propriedades magnéticas, entre outras (ELIAZ; SRIDHAR; GILEADI, 2005). Dessa forma, ligas de tungstênio com metais do grupo 8 da tabela periódica (Fe, Ni e Co) podem ser aplicadas para competir ou até mesmo substituir os revestimentos tradicionais de cromo duro, pois além de possuírem propriedades superiores, em determinadas aplicações, a obtenção dessas ligas não utilizam produtos altamente tóxicos na formulação do banho eletrolítico utilizado no processo de eletrodeposição (LIMA-NETO et al., 2010). Portanto, ligas contendo tungstênio podem ser consideradas como uma excelente alternativa tanto do ponto de vista industrial quanto ambiental aos revestimentos tradicionais (ELIAZ et al., 2005; ARGAÑARAZ et al., 2011; TSYNTSARU et al., 2013).

Na obtenção de revestimentos metálicos diferentes técnicas podem ser adotadas. No entanto, obter revestimentos com propriedades apropriadas para um determinado tipo de aplicação não é uma tarefa fácil, pois inúmeros fatores podem influenciar nas características do revestimento. Entre eles cabe destacar a influência da densidade de corrente, do pH, da temperatura do banho, da concentração dos reagentes, entre outros, sobre as propriedades de filmes metálicos obtidos por eletrodeposição. Desta forma, na prática experimental um problema geralmente enfrentado é a determinação da influência que as variáveis exercem sobre os resultados obtidos. Além disso, outra preocupação importante na experimentação é avaliar a influência de todos os parâmetros (variáveis) estudados de forma simultânea para obter resultados mais relevantes. Desta forma, para se planejar

qualquer experimento primeiramente devem-se decidir quais são os fatores que serão estudados e os resultados (respostas) esperados (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

O planejamento fatorial de experimentos é uma técnica que permite variar e analisar simultaneamente todos os fatores envolvidos no processo em estudo, dessa forma, apresenta vantagens em relação aos métodos tradicionais conhecidos como univariantes. Entre essas vantagens cabe destacar a diminuição do custo experimental devido à diminuição do número de experimentos necessários para realização do estudo. Além disso, a técnica de Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) pode ser utilizada em conjunto com o planejamento experimental na otimização de processos nas mais variadas áreas, pois, as técnicas anteriormente citadas possuem por objetivo principal avaliar e determinar as melhores (ótimas) condições de operação em um determinado sistema de acordo com os resultados obtidos no processo (SANTANA et al., 2006; SANTANA et al., 2007a; OLIVEIRA et al., 2015).

Neste trabalho foi investigado o efeito dos parâmetros densidade de corrente, temperatura e pH do banho eletrolítico na eletrodeposição de uma liga ternária formada pelos metais níquel, tungstênio e cobalto para obtenção de um revestimento metálico com potencial para diferentes aplicações industriais.

1.2 Justificativa

A corrosão é um dos principais fenômenos responsáveis por grande parte de acidentes e gastos econômicos em setores que possuem instalações metálicas. Resultados de um estudo realizado nos Estados Unidos entre os anos de 1999 e 2001, intitulado *“Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States”*, encomendado pela NACE (*National Association of Corrosion Engineers*), mostraram um custo total com a corrosão de U\$ 276 bilhões. Esse valor representava aproximadamente 3,1 % do PIB do país. Em outro estudo realizado pela mesma instituição entre os anos de 1998 e 2013, estima-se que o valor gasto com custos diretos ou indiretos relativos a processos corrosivos alcançou valores em torno de 1 trilhão de dólares nos Estados Unidos, representado um percentual de

aproximadamente 6,1 % do PIB do país gasto somente com a corrosão (SHARMA; NAGAR; SODHI, 2014).

Quando se fala em custos ou prejuízos causados por processos corrosivos, destaca-se a indústria do petróleo onde a corrosão é responsável por elevados prejuízos e acidentes, entre eles pode ser citado o vazamento de óleo ou gás devido ao rompimento ou perfuração de dutos causando danos ambientais muitas vezes irreversíveis (FINŠGAR; JACKSON, 2014). O interesse no estudo da corrosão no Brasil teve início com a indústria do petróleo onde os gastos relativos a processos de manutenção de materiais deteriorados pela corrosão são exorbitantes e difíceis de calcular (GENTIL, 2011). Assim, com os avanços tecnológicos alcançados atualmente os custos relativos à proteção ou reposição de materiais deteriorados pela corrosão torna-se um fator primordial a ser considerado em todos os setores industriais já na fase de concepção do projeto (FAYOMI; POPOOLA, 2015).

As consequências da corrosão podem ser divididas em duas partes, econômicas quando os prejuízos são relacionados com a substituição dos materiais corroídos como no caso de tubulações, peças de veículos e máquinas, eletrodomésticos, entre outros. Porém, em outros casos a corrosão pode gerar prejuízos ambientais ou pessoais (acidentes), pela destruição de estruturas (edificações), vazamentos de produtos tóxicos, deterioração de monumentos, entre outros. Portanto, nota-se a importância de estudos para o desenvolvimento de materiais que possam inibir ou pelo menos controlar a corrosão, no intuito de amenizar prejuízos tanto do ponto de vista industrial e tecnológico como do ponto de vista social e ambiental (GENTIL, 2011).

Além da proteção contra corrosão os revestimentos metálicos possuem diversas finalidades de acordo com suas propriedades, entre elas podem ser citadas a utilização como camadas protetoras contra corrosão, como catalisadores, na construção de dispositivos magnéticos, ou simplesmente para melhorar o aspecto decorativo de materiais, entre outras (GRABCHIKOV; YASKOVICH, 2006; SANTANA et al., 2007b; FARZANEH et al., 2010). Além disso, hoje em dia procuram-se materiais tecnológicos capazes de serem aplicados para diferentes finalidades, dessa forma, torna-se importante o desenvolvimento de produtos e tecnologias já existentes no mercado com o objetivo de aperfeiçoar e ampliar suas aplicações. Portanto, justifica-se o estudo da liga formada pelos metais níquel,

tungstênio e cobalto no intuito de ampliar as informações sobre suas propriedades físicas e químicas para aplicações em diferentes setores industriais.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo geral

Este trabalho teve como objetivo principal avaliar o efeito dos parâmetros: densidade de corrente, temperatura e pH do banho eletrolítico na eletrodeposição da liga ternária formada pelos metais níquel, tungstênio e cobalto.

1.3.2 Objetivos específicos

- ❖ Obter uma liga ternária formada pelos metais níquel, tungstênio e cobalto por eletrodeposição utilizando um planejamento experimental (CCD).
- ❖ Otimizar os parâmetros densidade de corrente, temperatura e pH do banho utilizando a técnica de planejamento experimental associado à Metodologia de Superfície de Resposta (MSR), para obtenção das melhores condições da eficiência de corrente do processo de eletrodeposição.
- ❖ Caracterizar a morfologia superficial, composição química, microestrutura, microdureza, resistência à corrosão dos revestimentos e relacionar os resultados obtidos com os parâmetros avaliados.

CAPÍTULO 2

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão abordados os principais temas relacionados à eletrodeposição de ligas utilizadas para diferentes aplicações. Os temas escolhidos estão diretamente relacionados à liga Ni-W-Co avaliada neste trabalho. Desta forma, serão apresentados conceitos básicos de corrosão, da técnica de eletrodeposição utilizada para obtenção da liga, da utilização do planejamento experimental associado à metodologia de superfície de resposta para otimização de condições experimentais. Também será abordado o efeito das variáveis estudadas neste trabalho sobre as propriedades de ligas metálicas, além das propriedades características dos metais escolhidos neste estudo, assim como, da liga formada por esses metais. Por fim, será feita uma breve descrição sobre as principais técnicas eletroquímicas utilizadas para avaliação da resistência à corrosão de revestimentos. Portanto, o presente capítulo tem por objetivo principal apresentar ao leitor os principais temas relacionados ao estudo da liga de Ni-W-Co.

2.1 Corrosão

O processo corrosivo pode ser considerado termodinamicamente espontâneo, portanto, a corrosão transforma constantemente materiais em produtos que podem prejudicar sua utilidade. Em um conceito geral a corrosão pode ser definida como sendo a deterioração de um determinado material, metálico ou não, causada pela interação ou reação com o meio ambiente ao qual está inserido. Essa deterioração pode ser associada também a esforços mecânicos, dessa forma, o material corroído perde sua funcionalidade e torna-se inadequado para sua finalidade de utilização (GENTIL, 2011).

A corrosão metálica pode ser causada por reações eletroquímicas ou por outras reações químicas diversas (heterogêneas) que ocorrem na interface entre a superfície do metal e o meio corrosivo ao qual este está inserido. Além da corrosão

metálica outros materiais não-metálicos podem ser deteriorados pela ação do meio ao qual estão expostos e, dessa forma, essa deterioração pode ser considerada como consequência da corrosão. Entre esses materiais podem ser citados como exemplos a corrosão em borrachas e polímeros, concreto, madeira, entre outros (MERÇON; GUIMARÃES; MAINIER, 2004). Nesta seção a ênfase aqui descrita será sobre a corrosão metálica. Assim, dependendo de fatores como morfologia da superfície metálica, causas ou mecanismos envolvidos nas reações químicas ou eletroquímicas, exigência mecânica, meio corrosivo e da localização do ataque, entre outros, a corrosão pode se manifestar sob diferentes formas, assim, o conhecimento desses fatores e formas de corrosão tornam-se de grande importância no desenvolvimento de tecnologias capazes de amenizar os efeitos destrutivos causados por processos corrosivos (MERÇON; GUIMARÃES; MAINIER, 2004; GENTIL, 2011).

O conhecimento da forma ou tipo de corrosão torna-se importante para o estudo do mecanismo envolvido no processo corrosivo, além de auxiliar no desenvolvimento de tecnologias adequadas para seu controle. Existem diferentes tipos ou formas de corrosão, catalogados na literatura de acordo com as características e fatores apresentados pelo material corroído. Entre eles, cabe destacar a corrosão uniforme, por placas, alveolar, puntiforme (por pite), intergranular (intercristalina), intragranular (transgranular ou transcristalina), filiforme, por esfoliação, empolamento por hidrogênio, em torno de solda, gráfitica, dezincificação, entre outros (GENTIL, 2011; SHARMA, et al., 2014).

Diversos fatores devem ser considerados no estudo e desenvolvimento de materiais aplicados no controle de processos corrosivos, entre eles podem ser citados o conhecimento do tipo de material metálico, ou seja, sua composição química, o processo utilizado para sua obtenção, a presença de impurezas, a exposição a tratamentos térmicos, o estado da superfície metálica, entre outros. Além disso, deve-se conhecer o meio corrosivo ao qual o material estará exposto e as condições operacionais como exigência mecânica, condições de exposição ao meio corrosivo, períodos de operação em condições extremas de temperatura e pressão, entre outras. Portanto, o conhecimento desses fatores permitirá o desenvolvimento de materiais adequados para proteção de equipamentos ou instalações contra processos corrosivos (GENTIL, 2011; FINŠGAR; JACKSON, 2014).

2.2 Eletrodeposição

Os revestimentos metálicos são películas formadas por metais puros ou ligas interpostas entre um material e o meio externo. Esses revestimentos podem ser utilizados para melhorar as propriedades de proteção contra corrosão do material, melhorar as propriedades de condutividade elétrica, aumentar a dureza, melhorar o aspecto físico, entre outras propriedades dependendo do tipo de metal utilizado no revestimento e da aplicação do material recoberto (SANTANA et al., 2007c).

A proteção anticorrosiva dos revestimentos pode ser de duas formas dependendo do metal utilizado no revestimento. Em alguns casos o revestimento é mais nobre que o material recoberto, ou seja, mais resistente à corrosão. Um exemplo, são os revestimentos de metais nobres como o ouro. Outra forma de proteção é utilizar um revestimento menos nobre que o material revestido, nestes casos, o revestimento possui uma maior tendência à corrosão, no entanto, o produto da reação de oxidação forma uma película (passivação) que impede o prosseguimento da reação de corrosão, como exemplos podem ser citados os revestimentos de zinco e cromo (GAMBURG; ZANGARI, 2011; GENTIL, 2011).

Existem diversas técnicas que podem ser utilizadas para produção de revestimentos metálicos, entre elas podem ser citadas a cladização, metalização (aspersão térmica), cimentação, redução química, deposição em fase gasosa, imersão a quente, eletrodeposição, entre outras (SANTANA; PRASAD; SANTANA, 2003). Entre as técnicas anteriormente citadas, a eletrodeposição, também conhecida como galvanoplastia, apresenta algumas vantagens como a possibilidade de obter revestimentos utilizando baixas temperaturas, controle da composição química do revestimento o que possibilita a obtenção de ligas metálicas com composição química definida, possibilidade de revestir materiais com superfícies geométricas complexas, controle de propriedades físicas e químicas, entre outras (GENTIL, 2011). Dessa forma, a eletrodeposição tem sido extensamente utilizada nas indústrias eletrolíticas para obtenção de revestimentos metálicos aplicados para diversas finalidades tecnológicas (ARGAÑARAZ et al., 2012).

A eletrodeposição baseia-se nos conceitos da eletroquímica, mais especificamente em reações de oxirredução, dessa forma, espécies químicas (íons) são reduzidas e depositam-se sobre a superfície de um material pela passagem de uma corrente elétrica, geralmente contínua. Assim, podem-se obter depósitos de

metais puros ou ligas com diferentes composições, além de propriedades físicas e químicas características dependendo dos metais utilizados no revestimento. O material que será recoberto pode ser condutor ou não condutor, desde que passe por algum tratamento que o torne condutor durante o processo de eletrodeposição (GAMBURG; ZANGARI, 2011). As propriedades do revestimento, assim como sua espessura, vão depender de fatores como, por exemplo, densidade de corrente utilizada no processo, temperatura do banho eletrolítico, concentração dos sais dos metais, presença ou ausência de aditivos, entre outras (GENTIL, 2011).

2.3 Planejamento experimental

O fator primordial em qualquer pesquisa científica é a definição das variáveis que devem ser investigadas em um determinado estudo. Outro fator importante é saber os limites de estudo dessas variáveis. Dessa forma, a utilização de técnicas que possibilitem uma maneira rápida e prática de otimização de processos experimentais é de extrema importância. Entre essas técnicas destaca-se o planejamento experimental que pode ser utilizado em diversas pesquisas de diferentes áreas (SANTANA et al., 2007c). A utilização de um planejamento fatorial apresenta diversas vantagens quando comparado aos métodos tradicionais de pesquisa, conhecidos como univariantes, pois o estudo simultâneo das variáveis permite a obtenção de resultados confiáveis com uma redução do tempo necessário para realização dos experimentos, melhor desempenho ou rendimento do processo estudado, redução do custo relacionado à realização operacional, entre outras vantagens (CALADO; MONTGOMERY, 2003; SANTANA et al., 2007c).

Um dos maiores problemas encontrados na realização de experimentos é a avaliação simultânea da influência das variáveis estudadas sobre os resultados (respostas) de interesse, em outras palavras, qual o efeito sinérgico dos fatores estudados sobre as respostas esperadas (OLIVEIRA et al., 2015). Assim sendo, o primeiro passo para utilizar um planejamento experimental é definir quais são os fatores que serão investigados e as respostas de interesse. Assim, os fatores são as variáveis que podem ser controladas em um determinado experimento, já as respostas que são chamadas de variáveis de saída do sistema podem ou não ser afetadas pelas modificações feitas nos fatores estudados. Por fim, depois de

identificar os fatores que serão estudados e definir quais serão as respostas de interesse, o último passo será definir qual o objetivo a ser alcançado pelo experimento e, dessa forma, definir o tipo de planejamento experimental mais apropriado para ser utilizado (NETO et al., 2001).

A representação básica de um planejamento fatorial linear, com apenas dois níveis, é 2^n onde 2 representa os níveis alto (+) e baixo (-), por convenção, e n representa o número de variáveis independentes. Já no caso de um planejamento com três níveis temos 3^n , neste caso os níveis são alto (+), baixo (-) e central (0). O planejamento mais simples é o 2^2 , neste caso, temos dois fatores que serão avaliados em dois níveis, assim, a matriz experimental terá 4 ensaios referentes a todas as combinações possíveis entre os fatores independentes. Para utilização de planejamentos mais complexos outros pontos devem ser acrescentados à matriz experimental para ajustar modelos mais completos, esses pontos podem ser extrapolações (axial) e/ou pontos centrais. Cada tipo de planejamento experimental é representado por modelo matemático que pode ser linear ou quadrático, por exemplo. O tipo de modelo que será utilizado no delineamento experimental dependerá do tipo de análise desejada para os resultados da pesquisa, portanto, o tipo de planejamento deve ser escolhido de acordo com o número de variáveis estudadas no processo para que o ajuste matemático seja o mais preciso possível (NETO et al., 2001).

Dois fatores de extrema importância devem ser considerados para o sucesso de um planejamento experimental, um deles é a replicação, pois permite a obtenção do erro associado ao experimento e garante uma avaliação estatística mais eficiente dos fatores. Outro fator importante é a aleatoriedade dos ensaios para evitar ou pelo menos minimizar erros de ordem sistemática além de garantir uma investigação imparcial dos fatores estudados. Assim sendo, um bom planejamento experimental deve ser projetado de forma adequada para que possa ser capaz de fornecer todas as informações necessárias para uma avaliação estatística adequada dos resultados (NETO et al., 2001).

2.4 Planejamento composto central (central composite design)

O planejamento experimental composto central, CCD (Central Composite Design), é utilizado quando o interesse da pesquisa for analisar uma curvatura de um plano característico de planejamentos com modelo matemático linear, ou seja, quando a necessidade do estudo é verificar a existência de termos que definam ou se ajustem melhor a um modelo quadrático de regressão. Em termos gerais, esse planejamento é mais completo que os demais, pois, além de possuir uma parte referente ao planejamento fatorial completo (2^n) acrescenta extrapolações ao planejamento (ensaios com pontos axiais ou em configuração estrela) aliado a ensaios no ponto central (CALADO; MONTGOMERY, 2003; HANG; QU; UKKUSURI, 2011).

No planejamento CCD a distância (α) entre os pontos axiais e o centro do planejamento deve ser especificada, além do número de pontos centrais utilizado na matriz experimental. O parâmetro α (rotabilidade) é utilizado pelo modelo matemático de segunda ordem do planejamento para fazer previsões, dentro da região de estudo, que apresentem uma variância estatística relativamente estável e consistente para as variáveis independentes estudadas (CALADO; MONTGOMERY, 2003; NETO et al., 2010; HANG et al., 2011).

Por ser um planejamento mais completo diferentes modelos matemáticos podem ser avaliados de maneira sequencial em um planejamento CCD, ou seja, podem ser avaliados apenas os termos lineares dos efeitos principais, apenas os termos lineares e quadráticos dos efeitos principais, os termos lineares dos efeitos principais e interações de segunda ordem ou os termos lineares e quadráticos dos efeitos principais e interações de segunda ordem. Portanto, pode-se realizar uma avaliação estatística mais completa para garantir uma interpretação mais precisa do efeito das variáveis estudadas sobre as respostas no processo de otimização experimental (CALADO; MONTGOMERY, 2003).

2.5 Metodologia de Superfície de Resposta (MSR)

A técnica de Metodologia de superfície de resposta (MSR) foi desenvolvida e aplicada em modelagem de processos industriais por volta dos anos 1950 por Georg Edward Pelham Box. É uma técnica utilizada na otimização de processos industriais e tecnológicos que se baseia em resultados obtidos por planejamentos experimentais completos (NETO et al., 2001).

A técnica de MSR possui duas etapas: a etapa de modelagem e a etapa de deslocamento. Essas etapas possuem o objetivo de buscar uma melhor região (ótima) na superfície que representa a resposta associada ao sistema (NETO et al., 2010). Desta forma, a modelagem é feita através de ajustes de modelos matemáticos, que podem ser lineares ou quadráticos, em relação às respostas obtidas utilizando planejamentos fatoriais completos. Em termos técnicos o ajuste do modelo é obtido sempre ao longo do caminho de máxima inclinação (deslocamento) de um determinado modelo estudado, em outras palavras, esse caminho é a trajetória na qual a resposta obtida tende a variar de forma mais pronunciada (NETO et al., 2001).

O primeiro passo que deve ser considerado para utilização da técnica de MSR é fazer a determinação de uma relação matemática entre os fatores estudados (variáveis independentes) e as respostas obtidas (variáveis dependentes) (SANTANA et al., 2007c). Podem ser utilizados modelos matemáticos mais simples ou mais complexos, dependendo da adequação do modelo ao ajuste estatístico, assim, um modelo de primeira ordem (linear) pode ser utilizado quando o polinômio de menor grau se ajustar bem as respostas avaliadas. Porém, se o sistema estudado apresentar curvaturas um modelo de segunda ordem (quadrático) deve ser aplicado. A equação geral de modelos matemáticos de primeira e segunda ordem, aplicados na modelagem estatística dos resultados experimentais, é representada pelas equações 1 e 2, respectivamente (CALADO, V.; MONTGOMERY, 2003; AHMADI et al., 2005; HANG et al., 2011; ZHONG et al., 2014).

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \dots + \beta_k X_k + \varepsilon \quad (1)$$

$$Y = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j X_j + \sum \sum_{i < j} \beta_{ij} X_i X_j + \sum_{j=1}^k \beta_{jj} X_j^2 + \varepsilon \quad (2)$$

Portanto, o uso adequado da técnica de MSR deve ser sequencial, ou seja, quando a relação matemática entre os fatores e respostas ajusta-se a uma reta um modelo matemático de primeira ordem deve ser adotado. No entanto, quando o ponto ótimo da resposta não for alcançado por um modelo linear devem-se utilizar modelos mais completos (quadráticos) para garantir condições operacionais necessárias para determinação do ponto ótimo do sistema investigado (CALADO, V.; MONTGOMERY, 2003; NETO et al., 2010).

2.6 Efeito da densidade de corrente

A densidade de corrente é a energia elétrica utilizada, por área de um condutor, em um processo de eletrodeposição. É considerada um dos principais fatores influentes sobre as propriedades físicas e químicas de um revestimento obtido por eletrodeposição. As principais influências podem ser as modificações causadas no potencial catódico (deposição) e no controle por difusão dos íons em solução durante a redução metálica que acontece na região de dupla camada elétrica, ou seja, na interface formada entre a superfície do eletrodo em contato com o eletrólito. A densidade de corrente pode ser utilizada para controlar a composição química dos revestimentos, pois, podem-se obter condições de potencial de deposição mais ou menos nobre de acordo com a magnitude da densidade utilizada, assim, a deposição de um determinado metal pode ser favorecida em relação a outro de acordo com o potencial utilizado no processo (BRENNER, 1963).

Um fator importante a ser considerado em relação à magnitude da densidade de corrente utilizada no processo de eletrodeposição está relacionado à reação de desprendimento de hidrogênio, pois, quanto maior for o aumento da densidade de corrente utilizada maior será a tendência de redução e consequente evolução de moléculas de gás hidrogênio na superfície do eletrodo (cátodo), desta forma, esse fenômeno terá influência direta na eficiência de corrente do processo de deposição e nas características físicas e químicas dos revestimentos obtidos em condições de elevada redução de hidrogênio (ARGAÑARAZ et al., 2012).

A literatura relata a influência da densidade de corrente utilizada na produção de diferentes revestimentos, como exemplos, podem ser citados os seguintes estudos. A avaliação da influência da densidade de corrente de pico na produção da

liga de Ni-Co sobre a composição química, morfologia superficial, dureza e resistência à tração do revestimento obtido em diferentes picos de densidade de corrente. Os autores observaram que o aumento do pico de densidade utilizada na produção da liga pode promover a formação de depósitos com elevada dureza e resistência à tração devido a uma maior uniformidade da morfologia do revestimento obtido com um menor teor de cobalto depositado nestas condições (LI et al., 2008).

Outro estudo sobre a influência da densidade de corrente utilizada na eletrodeposição de ligas nanocristalinas de Ni-Co sobre as propriedades magnéticas, morfológicas e microestrutural também é relatado na literatura (SARAC; BAYKUL; UGUZ, 2015). Os autores estudaram o efeito da densidade na faixa de 10 a 20 (mA/cm^2) e observaram que a quantidade percentual de níquel aumenta com o aumento da densidade de corrente aplicada. As análises de morfologia superficial comprovam a influência da densidade no processo de formação da liga. Onde os revestimentos obtidos em altas densidades de corrente apresentaram grãos menores do que aqueles preparados em menores densidades de corrente. Além disso, os autores também notaram a influência da densidade sobre as propriedades magnéticas e estruturais dos revestimentos de Ni-Co.

O efeito da densidade de corrente na deposição da liga de Zn-Ni-Mn foi investigado na faixa de 0,5 a 40 (mA/cm^2). Os autores observaram a influência da densidade utilizada no processo de eletrodeposição sobre as propriedades de resistência à corrosão, composição química dos depósitos, eficiência de deposição e morfologia superficial. Os melhores resultados referentes à resistência à corrosão e eficiência de deposição foram observados em baixos valores de densidade de corrente (0,5 a 1 mA/cm^2). Resultados contrários foram observados quando elevadas densidades de corrente foram utilizadas no processo de deposição da liga estudada (ASSAF et al., 2015).

Em estudo realizado sobre o efeito da variação da densidade de corrente na obtenção de revestimentos de estanho em banhos de citrato os autores observaram que com o aumento da densidade de corrente utilizada no processo, acima de 0,2 A/cm^2 , houve uma elevação na microdureza devido ao refinamento da superfície do revestimento. Observaram também uma total dependência das propriedades de resistividade elétrica do revestimento com a densidade utilizada na obtenção do revestimento de estanho. A influência da densidade sobre a estrutura e morfologia dos revestimentos de estanho também foram notificados, sendo observada uma

microestrutura porosa com o aumento da densidade de corrente utilizada no processo (SHARMA, A. et al., 2014).

O efeito da densidade de corrente sobre a morfologia de revestimentos nanocristalinos de cobalto obtidos por eletrodeposição também foi investigado (KOZŁOWSKI et al., 2015). Os autores observaram um aumento na quantidade de fendas, nódulos e cavidades na morfologia superficial do revestimento com o aumento da densidade de corrente utilizada no processo (40 a 50 mA/cm²). Observaram também que o aumento na densidade de corrente de deposição promoveu uma diminuição do tamanho médio dos grãos (nódulos) do revestimento, portanto, concluíram que esse parâmetro pode influenciar nas propriedades físicas e químicas dos revestimentos de cobalto.

O efeito da densidade de corrente na faixa de 0,5 a 20 (A/dm²) sobre as propriedades de revestimentos de Ni-W obtidos por eletrodeposição foi investigado (INDYKA et al., 2014). Os autores também observaram a influência das condições operacionais sobre a composição química, a estrutura cristalográfica e morfologia superficial do revestimento. Sendo os melhores depósitos, livres de rachaduras, obtidos em condições de densidade de corrente na faixa de 4 a 8 (A/dm²).

Em estudo da liga Ni-W-Fe obtida por eletrodeposição (OLIVEIRA et al., 2015), os autores avaliaram a densidade de corrente na faixa de 50 a 125 (mA/cm²). Foi observado que a densidade teve total influência na composição química dos revestimentos, além disso, os melhores resultados para resistência à corrosão, eficiência de corrente (34 %) e maior dureza (773 HV) foram obtidos na maior densidade de corrente estudada (125 mA/cm²).

A liga de Ni-W-Co foi avaliada no intervalo de densidade de corrente na faixa de 20 a 60 (mA/cm²). Os autores observaram que a maior eficiência de corrente (46 %) e os melhores resultados de resistência à corrosão foram obtidos na maior densidade de corrente (60 mA/cm²) estudada. Os autores também observaram influência na composição química e na morfologia superficial dos revestimentos (SANTANA et al., 2007a).

Em estudo sobre a resistência à corrosão da liga Ni-Fe-Mo obtida por eletrodeposição (SANTANA et al., 2007b), os autores avaliaram o efeito da densidade de corrente na faixa de 60 a 120 (mA/cm²). Eles observaram uma maior eficiência de deposição (77,6 %) no experimento obtido na menor densidade de corrente (60 mA/cm²). Observaram, também, que os melhores resultados de

resistência à corrosão foram obtidos quando a maior densidade de corrente (120 mA/cm²) foi utilizada na eletrodeposição da liga.

2.7 Efeito da temperatura do banho eletrolítico

A temperatura de um sistema geralmente afeta a cinética das reações, dessa forma, as reações de redução que acontecem na superfície dos eletrodos, região de dupla camada elétrica, são diretamente influenciadas pela velocidade com que os íons deslocam-se do meio da solução até a superfície do eletrodo para que a reação de redução e posterior deposição aconteçam. A composição química de revestimentos obtidos por eletrodeposição pode ser influenciada pela temperatura do processo devido a uma mudança no potencial de equilíbrio das reações de oxirredução que acontecem na interface do eletrodo quando a velocidade das reações for controlada pela concentração iônica nessa região (BRENNER, 1963).

A temperatura terá uma influência direta sobre a eficiência de corrente no processo de eletrodeposição, principalmente por causa do aumento da taxa de deposição metálica controlada por difusão iônica, sendo assim, de um modo geral a eficiência de deposição tende a aumentar com o aumento na temperatura do banho eletrolítico (SANTANA et al., 2006). Além disso, o potencial de equilíbrio pode ser afetado de forma não muito pronunciada por variações na temperatura do banho, portanto, se ocorrer uma polarização devido a uma variação na temperatura do sistema pode-se favorecer a deposição do metal mais ou menos nobre dependendo do potencial obtido nessa polarização (BRENNER, 1963).

Geralmente a temperatura do banho eletrolítico é utilizada em um valor fixado no processo de eletrodeposição de revestimentos metálicos, principalmente depois de etapas de otimização para escolha da melhor temperatura a ser utilizada. A seguir são citados alguns trabalhos que investigaram o efeito da temperatura do banho na obtenção de revestimentos. O efeito da temperatura na eletrodeposição da liga de Co-W em banho ácido foi investigado (HAMID, 2003). Os autores investigaram o efeito da temperatura na faixa de 30 a 60 (°C) para uma caracterização dos revestimentos em diferentes condições operacionais quanto a sua morfologia, composição química, microdureza e resistência à corrosão para

desenvolver um material promissor para substituição dos revestimentos tradicionais de cromo duro.

O efeito da temperatura também foi avaliado na eletrodeposição e comportamento corrosivo da liga amorfa de Ni-W-B (SANTANA et al., 2006). Os autores avaliaram o efeito da temperatura do banho eletrolítico na faixa de 30 a 70 (°C) e observaram que os melhores resultados para eficiência de corrente (50%) foram obtidos na maior temperatura estudada (70 °C), já os revestimentos obtidos na menor temperatura apresentaram baixa qualidade e pouca aderência ao substrato de cobre. Com relação aos testes de corrosão, os autores concluíram que as maiores resistências à corrosão foram apresentadas pelos revestimentos obtidos na faixa de temperatura entre 40 e 50 (°C).

Em estudo sobre o comportamento corrosivo da liga de Ni-W-Co obtida por eletrodeposição (SANTANA et al., 2007a), os autores avaliaram o efeito da temperatura do banho na faixa de 30 a 70 (°C). Eles observaram a influência da temperatura na composição química da liga e um aumento na eficiência de corrente do processo de eletrodeposição com a diminuição da temperatura do banho, sendo a maior eficiência (46,3 %) obtida na menor temperatura avaliada (30 °C). Os autores também observaram que os melhores resultados de resistência à corrosão foram obtidos nos maiores valores de temperatura utilizados para eletrodeposição da liga, ou seja, a maior resistência à corrosão foi observada na liga obtida utilizando a maior temperatura do banho eletrolítico (70 °C).

O efeito da temperatura do banho sobre as características da liga Ni-W-Fe obtida por eletrodeposição também foi investigado (OLIVEIRA et al., 2015). A temperatura do banho eletrolítico foi avaliada na faixa de 30 a 70 (°C). Os autores observaram uma total influência da temperatura sobre a composição química dos revestimentos obtidos, além disso, a maior eficiência de corrente (34 %) foi obtida quando foi utilizada a menor temperatura do banho (30 °C). As melhores propriedades de resistência à corrosão foram observadas nos revestimentos obtidos na maior temperatura (70 °C), nessa condição também foi observado o maior valor de microdureza do revestimento (773 HV).

O efeito da temperatura no processo de eletrodeposição da liga Ni-Fe-Mo resistente à corrosão (SANTANA et al., 2007b) foi investigado na faixa de 30 a 70 (°C). Os autores concluíram que a maior eficiência de deposição (77,6 %) foi obtida utilizando-se a maior temperatura estudada (70 °C). Além disso, o experimento que

apresentou as melhores propriedades de resistência à corrosão foi obtido na menor temperatura avaliada (30 °C).

2.8 Efeito do pH do banho eletrolítico

O potencial hidrogeniônico (pH) é uma medida da atividade (A) de íons hidrogênio em uma solução ($\text{pH} = -\log A_{\text{H}^+}$). Portanto, quanto maior for sua concentração menor será o valor do pH da solução (ácido). Por outro lado, quanto menor for a concentração de íons hidrogênio na solução maior será o pH (básico) (SHRIVER; ATKINS, 2008). O pH de uma solução eletrolítica influencia em diversas propriedades dos revestimentos obtidos por eletrodeposição, por exemplo, o aumento ou diminuição da reação de desprendimento de hidrogênio com influência direta no potencial de descarga dessa reação, alteração da estrutura e os tipos de complexação metálica, pode influenciar na solubilidade do eletrólito causando a precipitação de alguns reagentes, entre outras (BRENNER, 1963; TSYNTSARU et al., 2013).

Uma das principais influências do pH nas soluções eletrolíticas refere-se as reações de desprendimento de gases durante a eletrólise, principalmente o hidrogênio. Esta reação de evolução de gás hidrogênio acontece simultaneamente à reação de deposição metálica, portanto, contribui diretamente nas propriedades físicas e químicas dos revestimentos obtidos, principalmente na morfologia obtida, nas propriedades de resistência à corrosão e na eficiência de corrente de deposição (BRENNER, 1963).

A literatura relata o efeito do pH no processo de obtenção de diferentes revestimentos, a seguir são citados alguns exemplos. Em um estudo sobre o efeito da variação do pH na eletrodeposição do sistema $\text{Cu}(\text{In}, \text{Al})\text{Se}_2$ observou-se que dependendo do pH do banho eletrolítico utilizado para obtenção do revestimento diferentes morfologias foram obtidas. Além disso, o pH também influenciou no mecanismo de deposição dos metais sendo observado que os melhores depósitos ocorreram em valores de pH ácidos. Já em meio alcalino foi observado uma diminuição da corrente de deposição e conseqüente diminuição no processo de formação do revestimento, este fato foi atribuído pelos autores a possível formação

de complexos com o ácido cítrico altamente estáveis de acordo com a variação do pH do banho eletrolítico utilizado na eletrodeposição (GANJKHANLOU et al., 2015).

O efeito do pH sobre a composição química e característica morfológica da liga ternária de Zn-Ni-Mo também foi investigado (SZCZYGIEL; LASZCZYNSKA, 2014). Os autores observaram que com a elevação do pH estudado (4,5 a 7,5) houve um aumento na proporção em peso de molibdênio nos depósitos obtidos. Esse efeito também foi observado para a composição em peso do níquel com consequente diminuição da quantidade de zinco no revestimento. Os autores também notaram a influência do pH na formação de diferentes complexos precursores para formação da liga, além de uma influência direta na morfologia superficial do revestimento de acordo com o pH utilizado no processo.

O efeito da variação do pH, no intervalo de 5 a 8, sobre as propriedades dos revestimentos de Co-W também é relatado na literatura (BOBANOVA et al., 2015). O estudo demonstrou que existe uma relação direta entre o tipo de complexo formado na solução de acordo com o pH do eletrólito, portanto, os autores concluíram que as propriedades de composição química, morfologia e estrutura cristalina estão diretamente relacionados com o pH de obtenção dos revestimentos devido à influência direta na complexação metálica.

O efeito do pH do eletrólito sobre a microestrutura, composição química e propriedades magnéticas da liga Fe_2CoSn foi avaliado nos valores de 5 a 8 (GAO; LIU; KOU, 2015). Os autores observaram uma total influência do pH do banho sobre as propriedades do revestimento. A liga apresentou uma morfologia composta por camadas formadas por partículas pequenas com um tamanho aproximado de 20-30 nm, observaram também uma distribuição homogênea dos metais constituintes do revestimento, além disso, a liga apresentou características ferromagnéticas à temperatura ambiente. Todas essas características foram influenciadas diretamente pelo pH do eletrólito utilizado na eletrodeposição do revestimento.

O efeito do pH no comportamento eletroquímico de ligas de titânio aplicados em implantes também foi avaliado (SOUZA et al., 2009). Os autores avaliaram dois tipos de ligas de titânio (Ti-13Nb-13Zr e Ti-6Al-4 V) expostas em eletrólitos utilizados nos testes de corrosão nos valores de pH 5,5 e 7. Observaram que o efeito do pH sobre as propriedades de resistência à corrosão foi mais acentuado na liga Ti-13Nb-13Zr do que para a liga Ti-6Al-4 V. Os autores observaram também, a formação de

filmes de passivação sobre a liga após a polarização anódica independente do pH estudado.

2.9 Propriedades do Níquel

O níquel, símbolo Ni, descoberto em 1751 por Axel Cronstedt é um metal de transição. Possui massa atômica de 58,69 g/mol e número atômico 28 de acordo com a classificação da tabela periódica. O níquel é encontrado naturalmente na forma de minérios, por exemplo, no mineral Pentlandita $(\text{Fe,Ni})_6\text{S}_8$ (SHRIVER; ATKINS, 2008).

Apresenta excelentes propriedades com elevado potencial para aplicações industriais, entre elas destaca-se sua elevada proteção anticorrosiva principalmente em condições de elevadas temperaturas e exigência mecânica, elevada dureza, ductilidade, entre outras. É um metal sólido branco-prateado em condições ambientes de temperatura e pressão, apresenta um peso específico de $8,9 \text{ g/cm}^3$, ponto de fusão de $1455 \text{ }^\circ\text{C}$ e ponto de ebulição de $2913 \text{ }^\circ\text{C}$, seu estado de oxidação mais comum é o Ni (II). As principais aplicações do níquel e suas ligas baseiam-se em suas excelentes propriedades de resistência à corrosão. Dessa forma, o níquel pode ser empregado em diversos seguimentos industriais, entre eles, cabe destacar sua aplicação nas indústrias químicas e de produção alimentícia, em revestimentos produzidos por diferentes técnicas, na construção civil e mecânica, instrumentos domésticos, etc. De um modo geral, o níquel transmite para suas ligas propriedades distintas, ou seja, em certos tipos de ligas o níquel pode transmitir uma maior resistência à corrosão, em outras, pode assegurar melhores propriedades mecânicas, como dureza, por exemplo, dependendo do tipo de metal utilizado para formar ligas com o níquel (CALLISTER, 2008).

2.10 Propriedades do Tungstênio

Metal de transição, símbolo W, descoberto por Fausto e Juan Jose de Elhuyar em 1783. Utilizado na fabricação de dispositivos expostos a elevadas temperaturas, como filamentos de lâmpadas incandescentes, devido a sua elevada estabilidade

térmica, resistência mecânica, elevada dureza, resistência à corrosão e apresentar elevada condutividade elétrica. O tungstênio pode ser obtido dos minérios Scheelita (CaWO_4) e Wolframita ($\text{FeMn}(\text{WO}_4)_2$) (SHRIVER; ATKINS, 2008).

É um sólido com coloração branco-acinzentado e brilhante nas condições ambientes de temperatura e pressão. Possui elevados pontos de fusão e ebulição, 3422 °C e 5555 °C, respectivamente e densidade de 19,25 g/cm³. Possui massa atômica de 183,85 g/mol, número atômico 74, seu estado de oxidação mais comum é o W(VI). O tungstênio é extensamente utilizado na produção de ligas para diferentes aplicações, por exemplo, na produção de filamentos de lâmpadas incandescentes, contatos elétricos, na produção de materiais de elevada dureza e estabilidade térmica, para melhorar as propriedades de resistência à corrosão, entre outras (CALLISTER, 2008).

2.11 Propriedades do Cobalto

O cobalto, símbolo Co, descoberto em 1737 por George Brandt, é um metal de transição da tabela periódica. Apresenta coloração cinza-aço semelhante ao ferro em condições ambientes de temperatura e pressão atmosférica. Possui elevada dureza e excelentes propriedades magnéticas, massa atômica de 58,93 g/mol, número atômico 27. Os principais minérios do cobalto são a Cobaltita (CoAsS), Esmaltita (CoAs_2) e Linneíta (Co_3S_4) (SHRIVER; ATKINS, 2008).

Seu estado de oxidação mais comum é o Co(II) e Co(III), possui ponto de fusão de 1495 °C, ponto de ebulição de 2927 °C e densidade de 8,9 g/cm³. O cobalto é utilizado principalmente na formação de ligas. As ligas de cobalto com diferentes elementos possuem excelentes propriedades características oriundas das propriedades do cobalto, entre elas, cabe destacar as excelentes propriedades magnéticas, mecânicas, resistência à abrasão, entre outras (CALLISTER, 2008).

2.12 Ligas metálicas

Em uma definição clássica uma liga metálica é a mistura entre metais que pode ser preparada por diferentes técnicas. Uma das primeiras técnicas utilizadas

para obtenção de ligas metálicas foi a fusão dos componentes metálicos com posterior resfriamento (BRENNER, 1963). As ligas metálicas podem ser classificadas em duas formas: soluções sólidas em que os átomos dos metais constituintes estão distribuídos de forma aleatória entre si (misturados) ou podem apresentar uma composição ordenada com uma estrutura interna bem definida (SHRIVER; ATKINS, 2008).

Soluções sólidas de ligas metálicas também podem ser classificadas em outras duas categorias: quando os átomos do metal em menor proporção (metal soluto) ocupam posições localizadas pertencentes ao metal em maior proporção (metal solvente) a liga é classificada como solução sólida substitucional. Já quando os átomos do metal soluto ocupam espaços vazios (buracos) entre os átomos do metal solvente a liga é classificada como solução sólida intersticial (SHRIVER; ATKINS, 2008).

Portanto, ligas são preparadas por diferentes técnicas no intuito de unir as características e propriedades dos metais constituintes para produzir materiais com propriedades superiores em comparação aos metais puros. Exemplos clássicos de ligas metálicas extensamente utilizadas nas indústrias são: o bronze (ligas formadas por cobre e estanho), o aço inoxidável (ligas que apresentam um percentual acima de 12 % de cromo em ferro), o latão (liga com aproximadamente 40 % de zinco em cobre), entre outras (CALLISTER, 2008).

2.13 Ligas ternárias de níquel, cobalto e tungstênio

O crescimento tecnológico e industrial alcançado mundialmente requer o desenvolvimento de novas tecnologias capazes de inibir ou pelo menos controlar a deterioração dos materiais, principalmente instalações metálicas, causada por processos corrosivos. Desta forma, surgiu o interesse na pesquisa de materiais capazes de atuar como inibidores ou protetores contra a corrosão metálica, entre esses materiais destacam-se os revestimentos metálicos. Vários revestimentos são estudados e utilizados para proteção anticorrosiva, entre eles, podem ser citados os revestimentos de zinco, cobre, cromo, níquel, entre outros. Assim, diversas ligas metálicas passaram a ser utilizadas para obtenção de revestimentos que possuam

melhores propriedades em relação aos revestimentos de metais puros (LIMA-NETO et al., 2010; FINŠGAR; JACKSON, 2014).

O tipo e a quantidade de metais que formarão uma liga utilizada como revestimento dependerá da aplicação ou finalidade a qual se destina o material que será revestido. Sendo assim, existem diversos tipos de ligas metálicas utilizadas em larga escala industrial, entre elas, cabe destacar as ligas de Ni-W que são extensamente utilizadas devido a suas excelentes propriedades como dureza, resistência à corrosão, propriedades catalíticas, entre outras, em comparação aos revestimentos de níquel puro (CHIANPAIROT et al., 2011; ALJOHANI; HAYDEN, 2013; HAYATA et al., 2015). As ligas de Ni-Co são muito utilizadas na fabricação de materiais eletrônicos por causa de suas excelentes propriedades magnéticas e na fabricação de eletrodos com atividade catalítica para reações de evolução de oxigênio (ORIŇÁKOVÁ et al., 2008; JU; LI; XU, 2015). As ligas de Co-W também apresentam excelentes propriedades catalíticas com potencial aplicação industrial (FARZANEH; RAEISSI; GOLOZAR, 2010; ROSALBINO et al., 2014). Portanto, o estudo e desenvolvimento de uma liga ternária formada pelos metais níquel, cobalto e tungstênio baseia-se no interesse em produzir um material com propriedades para aplicações em diferentes setores e finalidades, pois, espera-se que a liga possua as propriedades características dos metais constituintes.

A literatura apresenta alguns estudos sobre a utilização de ligas ternárias de níquel, cobalto e tungstênio em diferentes aplicações, a seguir são apresentados alguns exemplos. Em estudo comparativo entre as ligas de Ni-W-Co e Co-W (SANTANA et al., 2007a), os autores concluíram que a liga ternária de Ni-W-Co possui uma maior resistência à corrosão em atmosfera salina (NaCl) em comparação com a liga binária de Co-W.

Em estudo sobre as propriedades da liga ternária de Ni-Co-W (FARZANEH et al., 2010) os autores concluíram que a quantidade percentual de cobalto e tungstênio no revestimento pode gerar ligas com diferentes propriedades físicas e químicas, dessa forma, diferentes tipos de ligas de Ni-Co-W podem ser obtidas dependendo da aplicação do material que será revestido por controle dos parâmetros operacionais, principalmente a densidade de corrente utilizada no processo.

O estudo da estrutura física da liga de Co-Ni-W obtida em diferentes condições operacionais também é relatado na literatura (GRABCHIKOV et al., 2009).

Os autores observaram que de acordo com a proporção dos metais constituintes da liga, principalmente o tungstênio, foram obtidos diferentes tipos de estrutura, cristalina e amorfa, dessa forma, os autores concluíram que as propriedades físicas e químicas do revestimento estão diretamente relacionadas à estrutura física da liga.

Em estudo comparativo entre as ligas de Ni-W e Ni-Co-W submetidas a tratamentos térmicos (GRABCHIKOV; YASKOVICH, 2006) os autores observaram que a estabilidade térmica dos revestimentos depende diretamente da composição química e da estrutura apresentada pelo revestimento, tanto na liga binária de Ni-W quanto na liga ternária de Ni-Co-W.

2.14 Técnica de Polarização Potenciodinâmica

O potencial de corrosão de um determinado material (metal ou liga) em uma solução de baixa resistividade elétrica representa o potencial a partir do qual as reações de oxidação (corrosão) desse material começam a ocorrer. Esse potencial pode ser obtido no ponto de intersecção entre as curvas de polarização catódica e anódica das reações de redução e oxidação, respectivamente. O potencial de corrosão representa um parâmetro termodinâmico da reação de oxidação, dessa forma, não pode ser utilizado para avaliar a velocidade (cinética) do processo corrosivo. Para isso, é necessário o conhecimento de outros parâmetros do sistema como a densidade de corrente de corrosão (I_{corr}) e a resistência do material à polarização (R_p). Esses parâmetros refletem a taxa de corrosão que um determinado material apresenta quando é exposto ao meio corrosivo e forçado a sair da condição de equilíbrio (polarização). É importante salientar que uma curva de polarização experimental, obtida utilizando um potenciostato, representa o comportamento global de todas as reações que estão ocorrendo simultaneamente no eletrodo de trabalho e não apenas a polarização de uma única reação isolada (WOLYNEC, 2003).

Para avaliação das propriedades protetoras de um determinado material (metal ou liga) é necessário conhecer o comportamento desse material quando submetido a potenciais diferentes do seu potencial de equilíbrio, ou potencial de corrosão obtido em condições de circuito aberto (sem a imposição de sinal de corrente externa). Desta forma, a técnica de polarização potenciodinâmica pode ser utilizada para avaliar a taxa de corrosão em regiões próximas ao potencial de

equilíbrio. A técnica baseia-se na investigação da mudança de comportamento apresentada pelo material (eletrodo de trabalho) quando submetido a uma mudança contínua de potencial. Assim, esta técnica permite a obtenção da corrente gerada pelo material pela imposição de potenciais diferentes do potencial de corrosão, em relação a um eletrodo de referência, utilizando uma fonte de energia externa (potenciostato ou galvanostato). Em outras palavras, no método potenciodinâmico (ou pontenciocinético) a variação contínua do potencial em um determinado intervalo de tempo provoca uma variação na corrente que é diretamente relacionada a essa variação de potencial, sendo, portanto, essa variação de corrente (Δi) registrada pelo potenciostato (WOLYNEC, 2003; KOUŘIL; NOVÁK; BOJKO, 2006).

O potencial de corrosão pode ser obtido diretamente em relação a um eletrodo de referência, porém, os parâmetros cinéticos do processo corrosivo, como a taxa de corrosão por exemplo, devem ser medidos de maneira indireta através de técnicas eletroquímicas. Por intermédio destas técnicas é possível obter os valores da densidade de corrente de corrosão e a resistência à polarização do material avaliado. Esses parâmetros são de extrema importância no estudo do processo corrosivo. A resistência à polarização (R_p) reflete a resistência de um determinado material à oxidação (corrosão) quando exposto a um meio corrosivo e submetido a potenciais anódicos, ou seja, de maneira geral a R_p representa a resistência do material em sofrer corrosão. Desta forma, a resistência à polarização é inversamente proporcional a taxa de corrosão (i_{corr}) do material, portanto, esses parâmetros podem ser considerados como fatores importantes no estudo da cinética do processo corrosivo. A resistência à polarização está diretamente relacionada ao potencial aplicado e a corrente gerada no processo podendo ser expressa matematicamente da seguinte maneira (WOLYNEC, 2003; KOLEVA et al., 2005; YANG, 2008):

$$R_p = \left(\frac{\Delta E}{\Delta I} \right)_{E_{corr}} \quad (3)$$

Associado à técnica de polarização pode ser utilizada a técnica de extrapolação das retas de Tafel para obtenção dos parâmetros cinéticos dos sistema (i_{corr} e R_p) esta técnica baseia-se na extrapolação de uma região linear existente entre o potencial e a corrente (gráfico: E vs Log i) quando o material (eletrodo) está

polarizado em valores de potenciais diferentes do potencial de corrosão (polarização anódica e catódica). Matematicamente essa relação linear, conhecida como regiões de Tafel, pode ser expressa da seguinte maneira (WOLYNEC, 2003; KOLEVA et al., 2005):

$$i = i_{\text{corr}} \left[\exp \left\{ \frac{2,303(E-E_{\text{corr}})}{\beta_a} \right\} - \exp \left\{ \frac{2,303(E-E_{\text{corr}})}{\beta_c} \right\} \right] \quad (4)$$

Nessa equação i representa a corrente, i_{corr} representa a corrente de corrosão (referente ao potencial de corrosão), E representa o potencial aplicado, E_{corr} representa o potencial de corrosão, β_a e β_c representam os declives de Tafel anódico e catódico, respectivamente. A diferença $E - E_{\text{corr}}$ representa o sobrepotencial (η) gerado na polarização do eletrodo.

2.15 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica baseia-se na aplicação de um sinal elétrico alternado, de pequena amplitude, em grandes intervalos de frequência, ao invés da utilização de sinais de corrente contínua, a um eletrodo imerso em um determinado eletrólito (WOLYNEC, 2003; SACCI; SELAND; HARRINGTON, 2014; GINER-SANZ; ORTEGA; PÉREZ-HERRANZ, 2015).

A utilização do sinal alternado justifica-se pelas vantagens obtidas na análise, entre elas podem ser citadas, a utilização de pequenos sinais de perturbação, ou seja, pequenos valores de potencial de 10 a 20 mV (ou menores) que não provoquem perturbações significativas no material avaliado, estudar e obter dados de corrosão de materiais expostos a meios que apresentem baixa condutividade, extensa faixa de aplicação da técnica, entre outras. Basicamente a técnica analisa uma interface de um eletrodo inserido em um determinado eletrólito como sendo análogo a um sistema elétrico composto por seus elementos de circuito passivo, ou seja, resistência, capacitância e indutância. Desta forma, os sistemas de corrosão analisados podem ser representados por circuitos elétricos equivalentes com o objetivo de obtenção dos parâmetros elétricos característicos do sistema corrosivo investigado (WOLYNEC, 2003; HEIJNE et al., 2015).

A técnica de EIE analisa a resposta do sistema referente a perturbação aplicada. O sinal de perturbação inicial aplicado ao sistema em estudo é uma variação de potencial (ΔE), na forma de onda senoidal, sendo a variação de corrente gerada no processo (ΔI) também do tipo senoidal. Portanto, o potencial elétrico (E), imposto pela aplicação de uma corrente alternada, pode ser expresso da seguinte forma (WOLYNEC, 2003; RIBEIRO; SOUZA; ABRANTES, 2015):

$$E(t) = A \cos \omega t \quad (5)$$

Nesta equação A é a amplitude do sinal, ω é a aceleração angular (em radianos), sendo $\omega = 2\pi f$, f é a frequência de oscilação da corrente alternada (em Hertz, Hz). Assim, a oscilação do potencial aplicado gera uma resposta de corrente elétrica (I) que também varia com o tempo e potencial, sendo expressa da seguinte maneira (WOLYNEC, 2003):

$$I(t) = B \sin (\omega t + \Phi) \quad (6)$$

Sendo B a amplitude do sinal de resposta, Φ (ângulo de fase) a defasagem que a resposta (corrente) apresenta em relação ao potencial aplicado. Portanto, a Impedância (Z) representa a relação existente entre a variação de potencial aplicado e a variação de corrente gerada no processo, sendo baseada na lei de Ohm (WOLYNEC, 2003; RIBEIRO et al., 2015):

$$Z(t) = \frac{E(t)}{I(t)} \quad (7)$$

A interpretação dos resultados de EIE geralmente é feita através de gráficos plotados de acordo com os dados obtidos na análise dos sistema eletroquímico. A medida de impedância de um determinado material (eletrodo) é realizada utilizando um sistema semelhante ao utilizado nas medidas de polarização, ou seja, utilizando uma célula eletroquímica composta por três eletrodos: eletrodo de trabalho (material que será analisado), um contra eletrodo (inerte) e um eletrodo de referência. O sinal é aplicado utilizando-se um potenciostato (ALTUBE et al., 2003; NIU et al., 2003; RIBEIRO et al., 2015).

Os resultados de EIE podem ser representados, matematicamente, em forma de um número complexo, ou seja, os dados de impedância pode ser representados graficamente da seguinte maneira (Equação 8):

$$Z = Z' + jZ'' \quad (8)$$

Nesta equação a impedância (Z) é composta por dois componentes: o componente real (Z') e o componente imaginário (Z''), j representa um número complexo ($j = \sqrt{-1}$) que basicamente é utilizado para separar os dois componentes (real e imaginário). Este tipo de representação dos dados de impedância é feita nos diagramas de Nyquist (plano complexo: Z' vs Z''). Outra maneira de representar os dados de impedância é através dos gráficos de Bode. Este tipo de representação pode ser feita de duas formas: a magnitude da impedância plotada em relação ao logaritmo da frequência, ou o ângulo de fase plotado em relação ao logaritmo da frequência. Portanto, como a interface metal/solução pode ser caracterizada por um conjunto de reações sucessivas durante o processo de corrosão do material, cada uma dessas reações ou estágios apresentará uma constante de tempo característica, ou seja, a corrente gerada em resposta ao potencial aplicado pode ser avaliado em um determinado período de tempo, dessa forma, o conjunto de frequências analisadas (diagrama de impedância) corresponde a associação das impedâncias características de cada frequência varrida em sua correspondente constante de tempo (WOLYNEC, 2003; RIBEIRO et al., 2015).

CAPÍTULO 3

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados todos os detalhes dos procedimentos experimentais utilizados para obtenção e caracterização do revestimento formado pela liga de Ni-W-Co. Para obtenção da liga foi utilizada a técnica de eletrodeposição seguindo um planejamento experimental completo e para otimização das melhores condições de obtenção da maior eficiência de corrente foi utilizada a técnica de metodologia de superfície de resposta. A caracterização dos revestimentos obtidos foi realizada por diferentes técnicas utilizadas para determinação da composição química, avaliação da morfologia superficial, determinação da microestrutura, da microdureza e avaliação da resistência à corrosão.

3.1 Planejamento experimental

Para realização dos experimentos foi utilizado um planejamento experimental completo, CCD (central composite design). Para avaliar a influência simultânea das variáveis estudadas neste trabalho (densidade de corrente, temperatura do banho e pH) e otimizar o processo de eletrodeposição da liga de Ni-W-Co para obtenção dos melhores resultados de eficiência de corrente foi utilizado a Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) associada ao planejamento experimental (SANTANA et al., 2007c; LI et al., 2014; OLIVEIRA et al., 2015).

O estudo da influência das variáveis de entrada densidade de corrente (mA/cm^2), temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e pH do banho eletrolítico foi realizado nos seguintes níveis: alto (+1), baixo (-1), central (0) e extrapolações ($+\alpha$ e $-\alpha$). Todos os níveis foram acrescentados na matriz experimental e analisados simultaneamente utilizando o *software* STATISTICA® versão 8.0, para avaliar a resposta das variáveis independentes no processo de eletrodeposição da liga. Os experimentos foram

realizados em triplicatas e em ordem aleatória para evitar ou minimizar erros sistemáticos.

A Equação 9 foi utilizada para calcular a quantidade de experimentos que devem ser realizados no planejamento (CCD), esse número de ensaios dependerá do número de fatores e da quantidade de pontos centrais (HANG et al., 2011; ZHONG et al., 2014).

$$N^{\circ}_{(experimentos)} = 2^k + 2k + nc \quad (9)$$

Onde k representa os fatores (variáveis independentes) e nc representa o número de pontos centrais utilizados em cada matriz experimental.

A Tabela 1 apresenta os valores reais e codificados da matriz experimental utilizada neste trabalho. Os valores dos parâmetros (densidade de corrente, temperatura e pH do banho eletrolítico) foram definidos a partir da literatura (SANTANA, et al., 2007a; FARZANEH et al., 2010).

Tabela 1. Valores reais e codificados do planejamento experimental (CCD).

Variáveis Independentes	Níveis codificados				
	$-\alpha^*$	-1	0	+1	$+\alpha^*$
	Níveis Reais				
Densidade de corrente (mA/cm ²)	19,55	40	70	100	120,45
Temperatura (°C)	21,48	30	42,50	55	63,52
pH	3,98	5	6,5	8	9,02
$^*\alpha = 1,68$ (valor dos pontos axiais do planejamento CCD para três variáveis)					

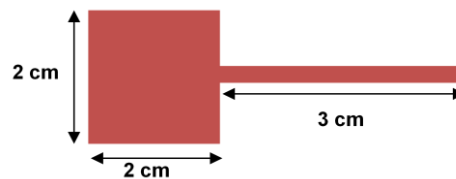
3.2 Eletrodeposição

A composição química do banho eletrolítico utilizado para eletrodeposição da liga ternária foi formulada no Laboratório de Eletroquímica e Corrosão (LEC) baseado na literatura (SANTANA et al., 2007a). Na preparação do banho foram utilizados reagentes de alto grau de pureza analítica, dissolvidos em água destilada e posteriormente deionizada. Os reagentes utilizados na preparação do banho e suas respectivas concentrações são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Composição química do banho eletrolítico.

Reagentes		Concentração (mol/L)	Função
Sulfato de Níquel	NiSO ₄ .6H ₂ O	0,1	Fonte de níquel
Sulfato de Cobalto	CoSO ₄ .7H ₂ O	0,1	Fonte de cobalto
Tungstato de Sódio	Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O	0,2	Fonte de tungstênio
Citrato de Sódio	Na ₃ C ₈ H ₅ O ₇ .2H ₂ O	0,45	Complexante
Dodecil Sulfato de Sódio	NaC ₁₂ H ₂₅ SO ₄	5,89x10 ⁻⁵	Surfactante

Como eletrodo de trabalho foram utilizadas chapas planas de cobre (0,5 mm). A área superficial utilizada para deposição foi de 8,0 cm² (dois lados de 4,0 cm²). Um desenho esquemático do eletrodo de trabalho (substrato de cobre) utilizado no processo de eletrodeposição é mostrado na Figura 1.

Figura 1. Eletrodo de trabalho (substrato de cobre).

Fonte: Arquivo pessoal.

A preparação do eletrodo de trabalho para realização do processo de eletrodeposição consistiu em duas etapas, tratamento mecânico e tratamento químico, realizadas seguindo o seguinte procedimento (SANTANA, et al., 2007a; OLIVEIRA et al., 2015):

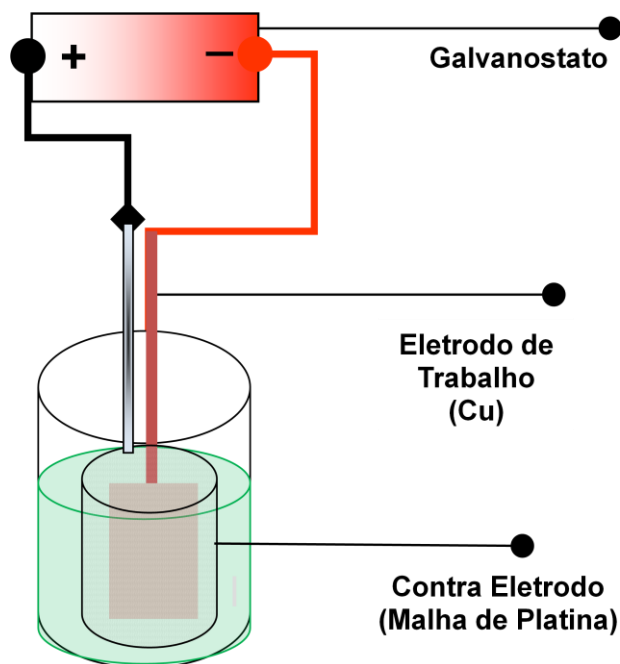
- O tratamento mecânico foi realizado por polimento da superfície do eletrodo utilizando lixas de carvão de silício (SiC) com granulação decrescente de 400, 600 e 1200. Este tratamento teve por objetivo retirar impurezas e nivelar a superfície do eletrodo de trabalho.
- Em seguida foi realizado o tratamento químico, que consistiu no desengraxe da superfície do eletrodo de trabalho com solução de NaOH (10% m/v), à temperatura ambiente (imersão por 10 segundos), seguida de lavagem da superfície do eletrodo com água destilada. Posteriormente foi realizada a remoção de álcalis residuais e ativação da superfície do eletrodo de trabalho em solução de H₂SO₄ (1% v/v), à temperatura ambiente (10 segundos de

imersão), seguida de lavagem da superfície do eletrodo com água destilada.

Após os tratamentos os eletrodos foram imediatamente colocados no banho de eletrodeposição. No final do processo de deposição os revestimentos obtidos foram lavados com água destilada e secados em temperatura inferior a 50 °C.

O processo de eletrodeposição foi realizado no modo galvanostático e a densidade de corrente foi controlada utilizando uma fonte de energia externa da MINIPA, modelo MPL-1303M. Uma agitação mecânica na forma de rotação catódica de 30 rpm foi utilizada em todo processo de eletrodeposição usando um eletrodo rotatório da EG&G PARC 616. Para controle da temperatura do banho eletrolítico foi utilizado um termostato da MTA Kutesz MD2. O pH da solução (banho eletrolítico) foi medido utilizando um peagâmetro da METROhm, modelo 744, e ajustado para os valores estudados utilizando H_2SO_4 (50% m/v) ou NH_4OH (concentrado). As eletrodeposições foram realizadas até obtenção de uma carga constante de 300 Coulombs em todos os experimentos. Uma malha cilíndrica oca de platina (3 cm de diâmetro por 4 cm de altura) foi utilizada como contra eletrodo. A Figura 2 apresenta um desenho esquemático da célula eletroquímica utilizada no processo de eletrodeposição.

Figura 2. Desenho esquemático da célula eletroquímica de eletrodeposição.



Fonte: Arquivo pessoal.

3.3 Determinação da composição química

A análise da composição química dos revestimentos obtidos foi realizada pela técnica de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) utilizando um espectrômetro de fluorescência de raios-X por energia dispersiva da SHIMADZU, modelo EDX-720 (Figura 3).

Figura 3. Espectrômetro de fluorescência de raios-X (EDX-720).



Fonte: Arquivo pessoal.

3.4 Eficiência de corrente

A eficiência de corrente de deposição (EC), em percentual (%), foi calculada utilizando a equação 10.

$$EC = \frac{w}{EW * I * \frac{t}{F}} = \frac{w * F}{I * t} \sum \frac{ci * ni}{Mi} * 100 \quad (10)$$

Onde: w representa a massa medida do depósito (em gramas), t representa o tempo utilizado para deposição (em segundos), I representa a corrente total utilizada no processo (em Ampère), EW representa o peso equivalente da liga obtida (em gramas por equivalente), ci representa a fração em peso do elemento no depósito, ni

representa o número de elétrons transferidos por cada átomo de metal do revestimento, M_i representa a massa atômica do elemento (g/mol) e F representa a constante de Faraday (96,485 C/mol) (OLIVEIRA et al., 2015).

3.5 Caracterização da morfologia superficial

A morfologia superficial dos revestimentos foi avaliada pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) utilizando um microscópio eletrônico da TESCAN modelo VEGA 3SBH com Detector de EDS a seco da Oxford modelo X-ACT IE150 (Figura 4).

Figura 4. Microscópio eletrônico de varredura (VEGA 3SBH e X-ACT IE 150).



Fonte: Arquivo pessoal.

3.6 Caracterização da microestrutura

A caracterização da estrutura (cristalina ou amorfa) dos revestimentos foi realizada pela técnica de Difração de Raios-X (DRX) utilizando um difratômetro da SHIMADZU modelo XRD-6100 (Figura 5), com radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) a 30 KV e 30 mA, em uma faixa de varredura de 20° a 70° . Os difratogramas foram

obtidos utilizando o acessório para análise de filmes finos para evitar a influência do substrato (cobre) nos resultados.

Figura 5. Difratorômetro de raio-X (XRD-6100).



Fonte: Arquivo pessoal.

3.7 Microdureza

Os ensaios de microdureza foram realizados na superfície dos revestimentos, em temperatura ambiente (25 ± 2 °C), utilizando um microdurômetro HMV-G20ST automatizado da SHIMADZU (Figura 6). Foi utilizada uma carga de 10 gf (grama-força) com tempo de permanência de 20 segundos. Os resultados de microdureza (média de 5 repetições em posições diferentes) foram obtidos na escala Vickers (HV).

Figura 6. Microdurômetro (HMV-G20ST).



Fonte: Arquivo pessoal.

3.8 Ensaios eletroquímicos de corrosão

Para os ensaios eletroquímicos de corrosão foram utilizadas as técnicas de Polarização Potenciodinâmica Linear (PPL) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). Os testes foram realizados em um potenciostato/galvanostato PG STATE 30 da AUTOLAB (Figura 7), para obtenção dos dados foram utilizados os *softwares* GPES para as medidas de PPL, FRA e NOVA 1.9 para obtenção e tratamento dos dados de EIE.

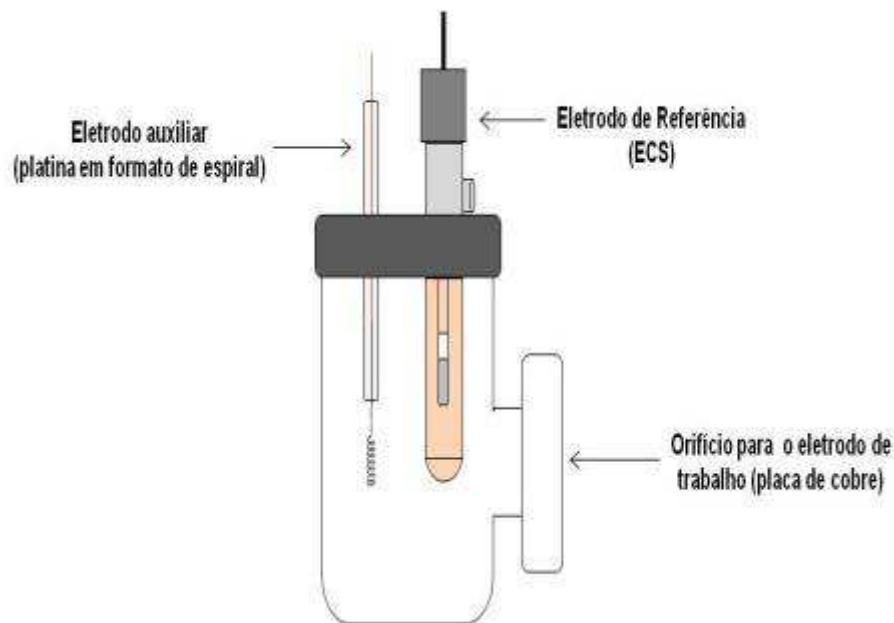
Figura 7. Potenciostato/galvanostato (PG STATE 30).



Fonte: Arquivo pessoal.

Foi utilizada uma célula convencional composta pelo eletrodo de trabalho (cobre) revestido com o depósito obtido apresentando uma área superficial exposta para realização do teste de corrosão de 0,76 cm², um eletrodo auxiliar de platina em formato de espiral e como referência foi utilizado um eletrodo de calomelano saturado (ECS) e todos os potenciais foram referidos a este eletrodo. A Figura 8 apresenta uma esquematização da célula eletroquímica de corrosão.

Figura 8. Esquematização da célula eletroquímica de corrosão.



Fonte: Arquivo pessoal.

A velocidade de varredura para obtenção das curvas de PPL foi de 1 mV/s em todos os experimentos. As curvas de PPL foram obtidas por varredura linear de ± 300 mV a partir do potencial de circuito aberto (E_{PCA}). Para obtenção do potencial de circuito aberto (E_{PCA}) a liga obtida foi colocada na solução de teste (NaCl) e o potencial foi medido utilizado um tempo de estabilização de 1200 segundos. A resistência de polarização (R_p) pode ser relacionada à densidade de corrente de corrosão (I_{corr}) e ao coeficiente de Stern-Geary (B) de acordo com a Equação 11 (ALJOHANI; HAYDEN, 2013):

$$R_p = \frac{B}{I_{corr}} \quad (11)$$

Nesta equação R_p está em $\Omega \cdot \text{cm}^2$, I_{corr} em $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e B em V . O coeficiente de Stern-Geary pode ser determinado utilizando os coeficientes de Tafel da seguinte maneira, Equação 12 (ALJOHANI; HAYDEN, 2013):

$$B = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,303(\beta_a + \beta_c)} \quad (12)$$

Onde β_a e β_c são os coeficientes anódico e catódico, respectivamente, das retas de Tafel.

Os diagramas de EIE foram obtidos utilizando um intervalo de frequência de 10 kHz a 0,01 Hz com uma amplitude de 0,01 V. As análises foram realizadas no potencial de circuito aberto (E_{PCA}), utilizando um tempo de estabilização de 1200 segundos, para confirmar os resultados obtidos nas curvas de polarização (PPL) e definição do melhor experimento (mais resistente à corrosão) e do pior experimento (menos resistente à corrosão) de acordo com os resultados de resistência à polarização e densidade de corrente de corrosão.

Os experimentos selecionados na etapa anterior foram submetidos a novas análises de EIE em potenciais obtidos do ramo anódico das curvas de PPL para caracterizar a possível formação de filme de passivação. Os ensaios foram realizados por imersão dos revestimentos em solução salina e as medidas de EIE neste potencial foram realizadas a cada duas horas de polarização até um tempo total de 10 horas de ensaio.

Foram utilizados 50 mL de uma solução de NaCl 0,6 mol/L (3,5% m/v) como meio corrosivo para todos os experimentos (PPL e EIE), a temperatura ambiente de 25 ± 2 °C. Os testes de corrosão foram realizados dentro de uma gaiola de Faraday para reduzir o efeito de interferências causadas por sinais eletromagnéticos externos ao sistema eletroquímico de corrosão.

CAPÍTULO 4

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta todos os resultados obtidos na caracterização da liga de Ni-W-Co. Serão apresentados e discutidos, baseando-se na literatura, os resultados referentes à composição química, otimização do processo de eletrodeposição para obtenção dos melhores resultados de eficiência de corrente, avaliação da morfologia superficial, da microestrutura, da microdureza e da resistência à corrosão dos revestimentos obtidos.

4.1 Composição química

A Tabela 3 apresenta a matriz do planejamento experimental e os resultados de composição química (percentual em peso do elemento: wt%).

Tabela 3. Matriz do planejamento experimental CCD: níveis (codificados e reais) e resposta (composição química).

Níveis codificados e reais				Resultados		
Exp.	Densidade de corrente (mA/cm ²)	Temperatura (°C)	pH	Ni (wt%)	W (wt%)	Co (wt%)
1	-1(40)	-1(30)	-1(5)	6,91	34,30	58,79
2	-1(40)	-1(30)	+1(8)	48,01	44,17	7,82
3	-1(40)	+1(55)	-1(5)	6,85	25,83	67,32
4	-1(40)	+1(55)	+1(8)	44,25	42,79	12,96
5	+1(100)	-1(30)	-1(5)	15,08	39,91	45,01
6	+1(100)	-1(30)	+1(8)	43,52	36,16	20,32
7	+1(100)	+1(55)	-1(5)	6,58	38,85	54,57
8	+1(100)	+1(55)	+1(8)	50,13	41,12	8,75
9	- α (19,55)	0(42,5)	0(6,5)	8,33	44,43	47,24
10	+ α (120,45)	0(42,5)	0(6,5)	34,03	45,14	20,83
11	0(70)	- α (21,48)	0(6,5)	40,19	40,21	19,60
12	0(70)	+ α (63,52)	0(6,5)	9,55	48,78	41,67
13	0(70)	0(42,5)	- α (3,98)	7,21	28,85	63,94
14	0(70)	0(42,5)	+ α (9,02)	51,74	42,72	5,54
15	0(70)	0(42,5)	0(6,5)	26,63	45,25	28,12
16	0(70)	0(42,5)	0(6,5)	28,02	45,62	26,36

Os resultados de composição química comprovam a formação da liga Ni-W-Co, pois houve a deposição dos três metais em todas as condições avaliadas.

Foi observado que a variável pH apresentou uma maior influência na proporção percentual em peso dos metais em relação as variáveis densidade de corrente e temperatura do banho. Os maiores percentuais de níquel (Ni) foram obtidos quando o pH da solução eletrolítica foi avaliado nos níveis superiores do planejamento (+1 e + α), ou seja, em valores de pH alcalino (8 a 9,02). Por outro lado, os maiores percentuais de cobalto (Co) foram observados nos experimentos com valores de pH avaliados nos níveis inferiores do planejamento (- α e -1), ou seja, em valores de pH ácidos (3,98 a 5). Já no valor de pH intermediário, ou seja, no ponto central (0) do planejamento (pH = 6,5) não foi observado uma grande variação na composição percentual entre os metais níquel, tungstênio e cobalto. Este experimento apresentou uma composição química percentual média de: $W_{45,43}Ni_{27,33}Co_{27,24}$. Resultados semelhantes para este comportamento foram relatados na literatura (SANTANA et al., 2007a); os autores estudaram o efeito da temperatura e da densidade de corrente na eletrodeposição da liga Ni-W-Co obtida em pH fixado em 8, nesta condição de pH também foi obtido uma maior proporção percentual de níquel em comparação ao cobalto em todos os experimentos.

A literatura também relata que a diminuição do pH do banho eletrolítico pode favorecer a deposição do cobalto em relação ao níquel levando a uma condição de codeposição anômala, ou seja, quando o metal menos nobre deposita-se em maior proporção em relação ao metal mais nobre, neste caso o Co deposita-se preferencialmente ao Ni (ORIŇÁKOVÁ et al., 2008). Estudos apontam a formação e adsorção na superfície do cátodo de compostos iônicos de hidróxidos dos metais Ni e Co, $Ni(OH)_{ads}^+$ e $Co(OH)_{ads}^+$, como precursores para o fenômeno da codeposição anômala, pois a constante de formação do $Co(OH)^+$ é maior do que a constante de formação do $Ni(OH)^+$, desta forma, este hidróxido pode suprimir a deposição do metal mais nobre (ORIŇÁKOVÁ et al., 2008; IGNATOVA; LILOVA, 2015; MA; WANG; WALSH, 2015).

Com relação ao percentual em peso do metal tungstênio (W) não foram observadas variações tão expressivas em comparação à variação observada para os metais níquel e cobalto. Este comportamento pode ser explicado devido ao tipo de eletrodeposição do tungstênio em solução aquosa, conhecido como codeposição induzida (LIMA-NETO et al., 2006; TSYNTSARU et al., 2013). A literatura relata

diversos tipos de mecanismos para explicar a indução na deposição do W por metais do grupo do ferro (grupo 8B: Fe, Ni e Co). De um modo geral, diferentes compostos iônicos de W são formados dependendo do pH do banho eletrolítico, como, por exemplo, o íon tungstato (WO_4^{2-}). Estes compostos devem ser induzidos para que o W seja depositado na forma de uma liga, pois, na sua forma pura o W não pode ser depositado a partir de uma solução aquosa devido à formação de uma camada de WO_3 insolúvel na superfície do cátodo (LIMA-NETO et al., 2010; ARGAÑARAZ et al., 2011; TSYNTSARU et al., 2013). Desta forma, a eletrodeposição do W em elevadas quantidades em quase todos os experimentos (Tabela 3) pode ser explicado pelo fenômeno da codeposição induzida, neste caso, pelos metais Ni e Co.

A variável densidade de corrente apresentou uma maior influência sobre a composição da liga quando foi avaliada nos pontos axiais (extrapolações) do planejamento. Observou-se que a deposição do níquel foi favorecida quando a densidade foi extrapolada para valores altos (+ α), ou seja, 120,45 mA/cm². Já quando a densidade foi extrapolada para valores baixos (- α), 19,55 mA/cm², a deposição do cobalto foi favorecida. Resultados semelhantes foram relatados na literatura (FARZANEH et al., 2010); os autores avaliaram o efeito da densidade de corrente sobre a composição química da liga Ni-Co-W e observaram uma diminuição na composição do Co no revestimento com o aumento da densidade do processo de eletrodeposição.

No caso da temperatura foi observado um comportamento contrário, ou seja, favorecimento da deposição de níquel em - α (21,48 °C) e de cobalto em + α (63,52 °C). Santana et al., (2007a) avaliaram o efeito da densidade de corrente e da temperatura na composição da liga Ni-W-Co. Os autores obtiveram uma maior proporção de Ni em todos os experimentos, seguido de W e Co. Cabe destacar que o pH da solução foi fixado em 8, ou seja, nesta condição de pH alcalino houve um favorecimento na deposição do níquel, fato também observado neste trabalho. Além disso, os intervalos de densidade e temperatura avaliados pelos autores foram inferiores aos valores avaliados neste trabalho. A literatura relata que a deposição do W pode ser controlada por mecanismos de difusão de íons complexos contendo o W, como por exemplo, os complexos de tungstato e citrato representados de maneira geral como: $[(\text{WO}_4)_p(\text{HCit})_q\text{H}_r]^{(2p+3q-r)-}$, além do mecanismo de codeposição induzida. Essa difusão pode ser acelerada quando são utilizados valores elevados

de densidade de corrente e temperatura do banho eletrolítico (FARZANEH et al., 2010; TSYNTSARU et al., 2013).

4.2 Avaliação do efeito das variáveis densidade de corrente, temperatura e pH do banho eletrolítico para otimização da eficiência de corrente (EC)

A Tabela 4 apresenta a matriz do planejamento experimental com as variáveis estudadas e os resultados obtidos para eficiência de corrente (EC), em percentual (%), do processo de eletrodeposição da liga Ni-W-Co.

Tabela 4. Matriz do planejamento experimental CCD: níveis (codificados e reais) e resposta (eficiência de corrente).

Níveis codificados e reais				Resultados
Exp.	Densidade de corrente (mA/cm ²)	Temperatura (°C)	pH	EC (%)
1	-1(40)	-1(30)	-1(5)	47,73
2	-1(40)	-1(30)	+1(8)	2,26
3	-1(40)	+1(55)	-1(5)	71,02
4	-1(40)	+1(55)	+1(8)	7,42
5	+1(100)	-1(30)	-1(5)	12,15
6	+1(100)	-1(30)	+1(8)	1,83
7	+1(100)	+1(55)	-1(5)	42,05
8	+(100)	+1(55)	+1(8)	2,80
9	- α (19,55)	0(42,5)	0(6,5)	51,30
10	+ α (120,45)	0(42,5)	0(6,5)	9,77
11	0(70)	- α (21,48)	0(6,5)	5,17
12	0(70)	+ α (63,52)	0(6,5)	36,86
13	0(70)	0(42,5)	- α (3,98)	50,21
14	0(70)	0(42,5)	+ α (9,02)	15,92
15	0(70)	0(42,5)	0(6,5)	13,42
16	0(70)	0(42,5)	0(6,5)	14,06

Os resultados da eficiência de corrente (EC), ou seja, a quantidade de energia que foi efetivamente utilizada para eletrodeposição da liga estudada (calculada utilizando a equação 10) apontam que as maiores eficiências de corrente foram obtidas nos experimentos que apresentaram a maior proporção de cobalto no revestimento (Tabela 3), ou seja, em condições de pH ácidos, confirmando a

influência significativa desta variável no processo de eletrodeposição da liga de Ni-W-Co. O experimento 3 (obtido nas seguintes condições: 40 mA/cm², 55 °C e pH 5) apresentou a maior eficiência de corrente (71,02 %), esta liga apresentou a seguinte composição química média: Co_{67,32}W_{25,83}Ni_{6,85}, sendo este o experimento que apresentou o maior percentual de cobalto e o menor percentual de tungstênio depositados. Este valor de EC pode ser considerado elevado principalmente quando comparado ao valor máximo de 46,31% de EC obtido na eletrodeposição da liga Ni-W-Co (SANTANA et al., 2007a). Cabe salientar que os autores não investigaram a influência do pH do banho eletrolítico, sendo utilizado um pH fixado em 8, dessa forma, nota-se a influência significativa desta variável tanto na composição química quanto na eficiência do processo de eletrodeposição da liga.

Os dados obtidos para EC passaram por uma análise de regressão não linear múltipla para obtenção dos coeficientes de cada parâmetro avaliado. Para avaliação estatística dos resultados foi utilizado um nível de confiança de 95 % ($P < 0,05$ e $F > 4,75$), ou seja, para validação e ajuste do modelo matemático utilizou-se o teste de Fisher (F) para verificar a significância de cada fator (variáveis) e sua interação com a resposta (resultados de EC). O valor de P representa uma probabilidade do grau de confiança onde a interação entre cada fator e a resposta é significativa (SANTANA et al., 2007c; ROBIN; ROSA; SILVA, 2010).

A Tabela 5 apresenta a análise de variância (ANOVA) dos fatores (variáveis independentes) avaliados neste trabalho. As variáveis que apresentaram influência estatística significativa sobre a resposta eficiência de corrente, para um nível de confiança de 95%, estão destacadas em vermelho.

No ajuste do modelo matemático foi utilizado o coeficiente de regressão (R^2), sendo para eficiência de corrente igual a 0,93446. Este valor indica um satisfatório grau de ajuste do modelo matemático representativo da interação entre a resposta (EC) e as variáveis independentes (densidade de corrente, temperatura e pH do banho eletrolítico), ou seja, o modelo proposto explica mais do que 93,446% da variação dos dados de EC.

Tabela 5. Resultados da ANOVA para eficiência de corrente (EC) da liga.

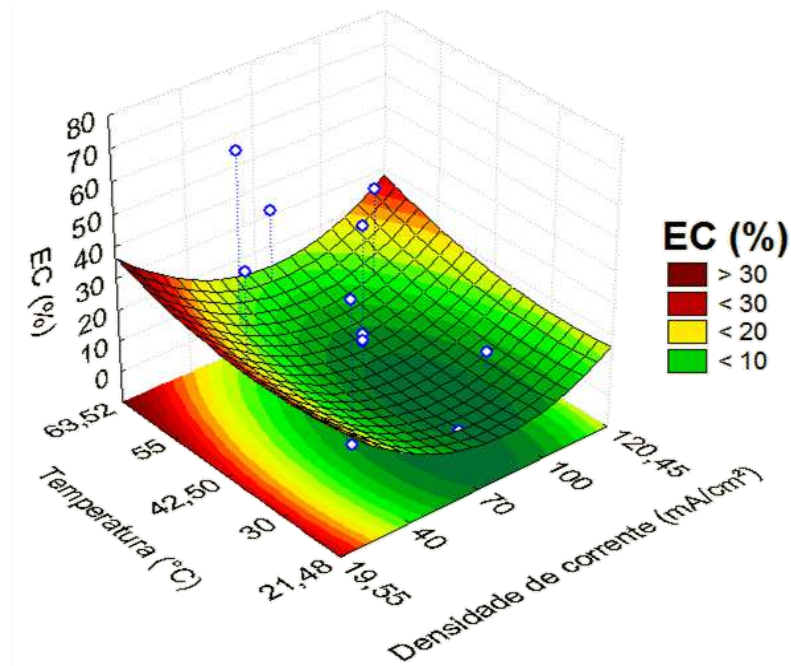
Fatores	SQ*	GL*	MQ*	F*	P*
(1) Densidade de corrente (L)	1423,817	1	1423,817	17,71257	0,005632
Densidade de corrente (Q)	197,394	1	197,394	2,45562	0,168148
(2) Temperatura (L)	928,645	1	928,645	11,55253	0,014516
Temperatura (Q)	14,479	1	14,479	0,18012	0,686066
(3) pH (L)	3426,078	1	3426,078	42,62109	0,000617
pH (Q)	281,309	1	281,309	3,49954	0,110571
1 com 2 (L)	0,732	1	0,732	0,00911	0,927081
1 com 3 (L)	442,531	1	442,531	5,50518	0,057347
2 com 3 (L)	276,830	1	276,830	3,44383	0,112886
Erro Residual	482,307	6	80,385		
Soma Total	7359,413	15			
R ²	0,93446				
R ² (ajustado)	0,83616				
MQ (residual)	80,38456				

*SQ: soma quadrática; MQ: média quadrática; GL: grau de liberdade; F: teste F; P: valor de probabilidade p.

A avaliação estatística do efeito das variáveis de entrada sobre a resposta eficiência de corrente foi realizada com o objetivo de otimizar as melhores condições experimentais utilizando a técnica de Metodologia de Superfície de Resposta (MSR), de acordo com os valores estabelecidos para cada variável no planejamento experimental CCD (Tabela 1). O valor do nível fixado em cada superfície de resposta foi definido de acordo com o tratamento estatístico, ANOVA (Tabela 5).

O efeito da densidade de corrente foi avaliado no intervalo de 19,55 a 102,45 (mA/cm²), já o efeito da temperatura do banho foi avaliado na faixa de 21,48 a 63,52 (°C) e o efeito do pH do banho eletrolítico foi avaliado no intervalo de 3,98 a 9,02. A Figura 9 apresenta a superfície de resposta para eficiência de corrente em função das variáveis densidade de corrente e temperatura, mantendo-se o pH fixo em 8 (nível +1).

Figura 9. Superfície de resposta para eficiência de corrente (EC) em função das variáveis densidade de corrente e temperatura do banho eletrolítico, mantendo-se o pH fixo em 8 (nível +1).



A eficiência de corrente pode ser expressa em função dos fatores independentes estudados por um modelo matemático de segunda ordem representado na equação 13. Nesta equação D representa a densidade de corrente, T representa a temperatura do banho e D*T representa a interação entre as variáveis estudadas. Os valores em negrito na equação correspondem aos valores significativos.

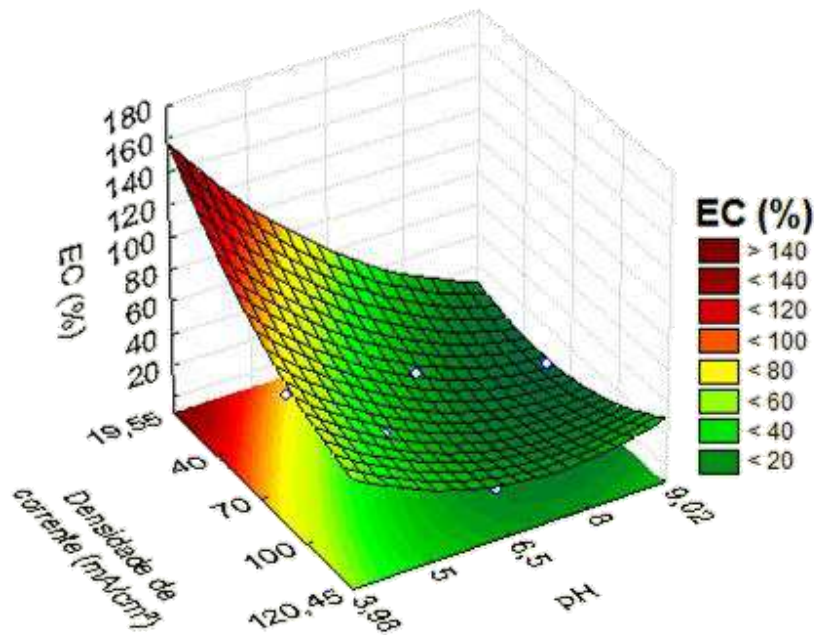
$$EC (\%) = 14,288 - \mathbf{10,211} *D + 4,616 *D^2 + \mathbf{8,246} *T + 1,250 *T^2 + 0,302 *D*T + 7,437 *D - 5,882 *T - 10,328 \quad (13)$$

Observa-se na superfície de resposta um aumento na EC com a diminuição da densidade de corrente em toda faixa de temperaturas avaliadas (21,48 a 63,52 °C), sendo a maior elevação obtida nos maiores valores de temperatura (55 a 63,52 °C). De um modo geral, um aumento na temperatura do banho pode diminuir a polarização devido ao aumento da concentração de íons na superfície do cátodo, principalmente quando se utilizam íons complexados, desta forma, a interação conjunta entre a temperatura e densidade de corrente pode ter uma maior influência

na eficiência de corrente do processo de eletrodeposição (SANTANA et al., 2007b; OLIVEIRA et al., 2015).

A Figura 10 apresenta a superfície de resposta da eficiência de corrente em função das variáveis densidade de corrente e pH, mantendo-se a temperatura fixa em 55 °C (nível +1).

Figura 10. Superfície de resposta da eficiência de corrente (EC) em função das variáveis densidade de corrente e pH, mantendo-se a temperatura do banho eletrolítico fixa em 55 °C (nível +1).



A equação 14 expressa a EC em função dos fatores independentes utilizando um modelo matemático de segunda ordem. Onde D representa a densidade de corrente e D*pH representa a interação entre as variáveis estudadas. Os valores significativos estão destacados em negrito na equação.

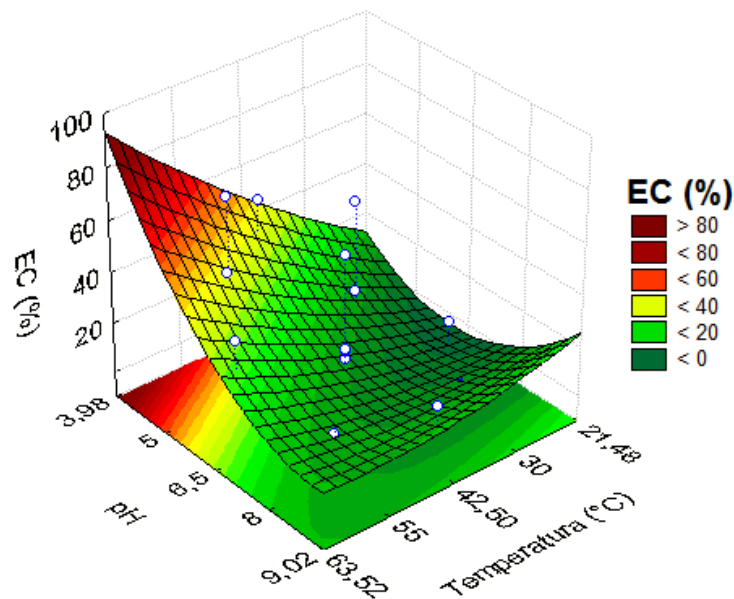
$$EC (\%) = 14,288 - \mathbf{10,211} *D + 4,616 *D^2 - \mathbf{15,839} *pH + 5,510 *pH^2 + 0,302 *D + 7,437 *D*pH - 5,882 *pH + 9,496 \quad (14)$$

Observa-se na superfície de resposta uma interação sinérgica entre as variáveis densidade de corrente e pH, pois os maiores valores de EC foram obtidos quando as variáveis foram avaliadas nos níveis inferiores do planejamento experimental, ou seja, 19,55 e 40 mA/cm², pH 3,98 e 5. Portanto, o aumento da EC

ocorre com a diminuição da densidade de corrente e pH do banho eletrolítico. A literatura relata que a reação de redução de íons hidrogênio pode ter influência significativa na eficiência do processo, principalmente em soluções ácidas, onde a elevada concentração de íons H^+ pode consumir uma parcela da corrente utilizada e reduzir a eficiência de corrente. Além disso, a utilização de elevados valores de densidade de corrente também pode contribuir para intensificação da redução de H^+ e reduzir a EC. (LIMA-NETO et al., 2006; ORIŇÁKOVÁ et al., 2008; GAO et al., 2015).

A Figura 11 apresenta a superfície de resposta da eficiência de corrente em função das variáveis Temperatura e pH do banho eletrolítico, mantendo-se a densidade de corrente fixada em 100 mA/cm^2 (nível +1).

Figura 11. superfície de resposta da eficiência de corrente (EC) em função das variáveis Temperatura e pH do banho eletrolítico, mantendo-se a densidade de corrente fixa em 100 mA/cm^2 (nível +1).



A EC pode ser expressa em função dos fatores independentes por um modelo matemático de segunda ordem representado na equação 15. Onde T representa a temperatura e $T \cdot pH$ representa a interação entre as variáveis estudadas. Os valores significativos estão destacados em negrito.

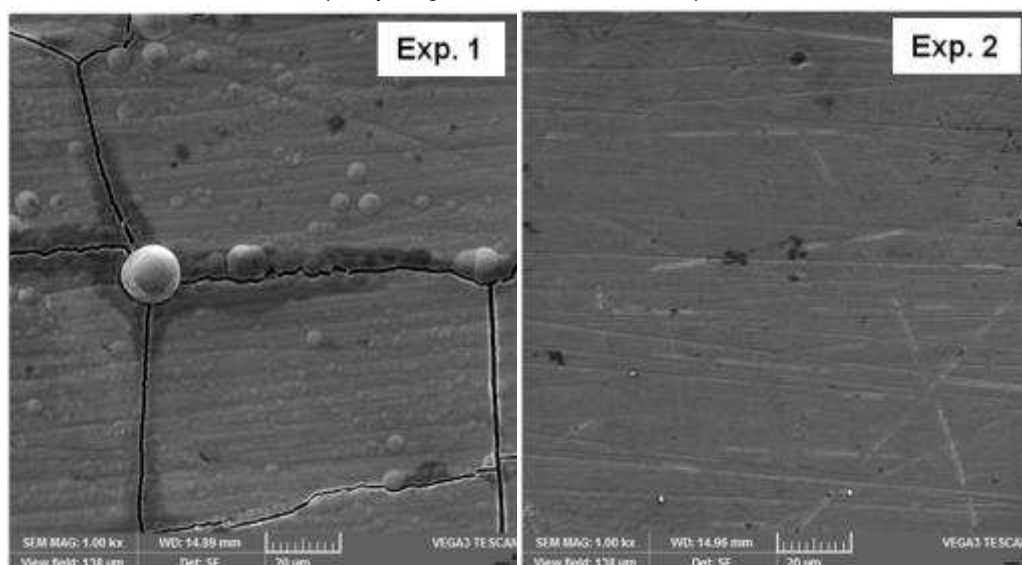
$$EC (\%) = 14,288 + \mathbf{8,246} *T + 1,250 *T^2 - \mathbf{15,839} *pH + 5,510 *pH^2 + 0,3025 *T + 7,437 *pH - 5,882 *T*pH - 5,595 \quad (15)$$

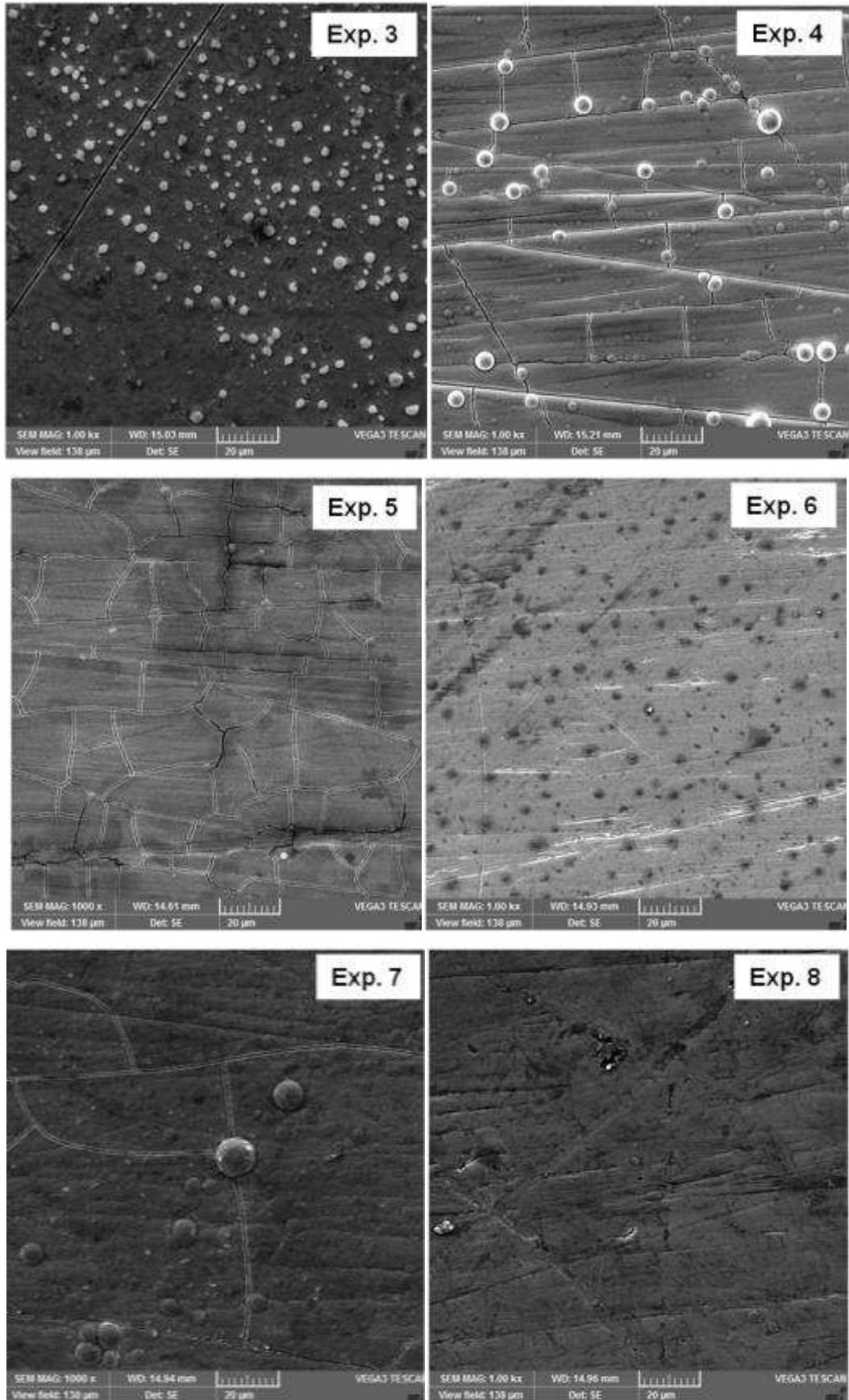
Observa-se na superfície de resposta um aumento da eficiência de corrente quando o pH do banho eletrolítico foi avaliado nos níveis inferiores (pH 3,98 e 5) e quando a temperatura foi avaliada nos níveis superiores do planejamento (55 e 63,52 °C). Ou seja, a elevação da temperatura acompanhada por uma diminuição do pH do banho favoreceu o aumento da EC do processo de eletrodeposição. Como citado anteriormente uma elevação na temperatura do banho afeta a polarização causada por difusão de íons na superfície do eletrodo (SANTANA et al., 2006; SANTANA et al., 2007b), desta forma, pode-se explicar um aumento na EC com elevação da temperatura. Neste caso, também se observa uma elevação na EC em condições de pH ácidos. Portanto, nota-se a influência do processo de redução do Co na composição da liga e na EC, pois a deposição do Co foi favorecida quando o pH da solução foi avaliada nos níveis inferiores do planejamento (níveis de $-\alpha$ a -1).

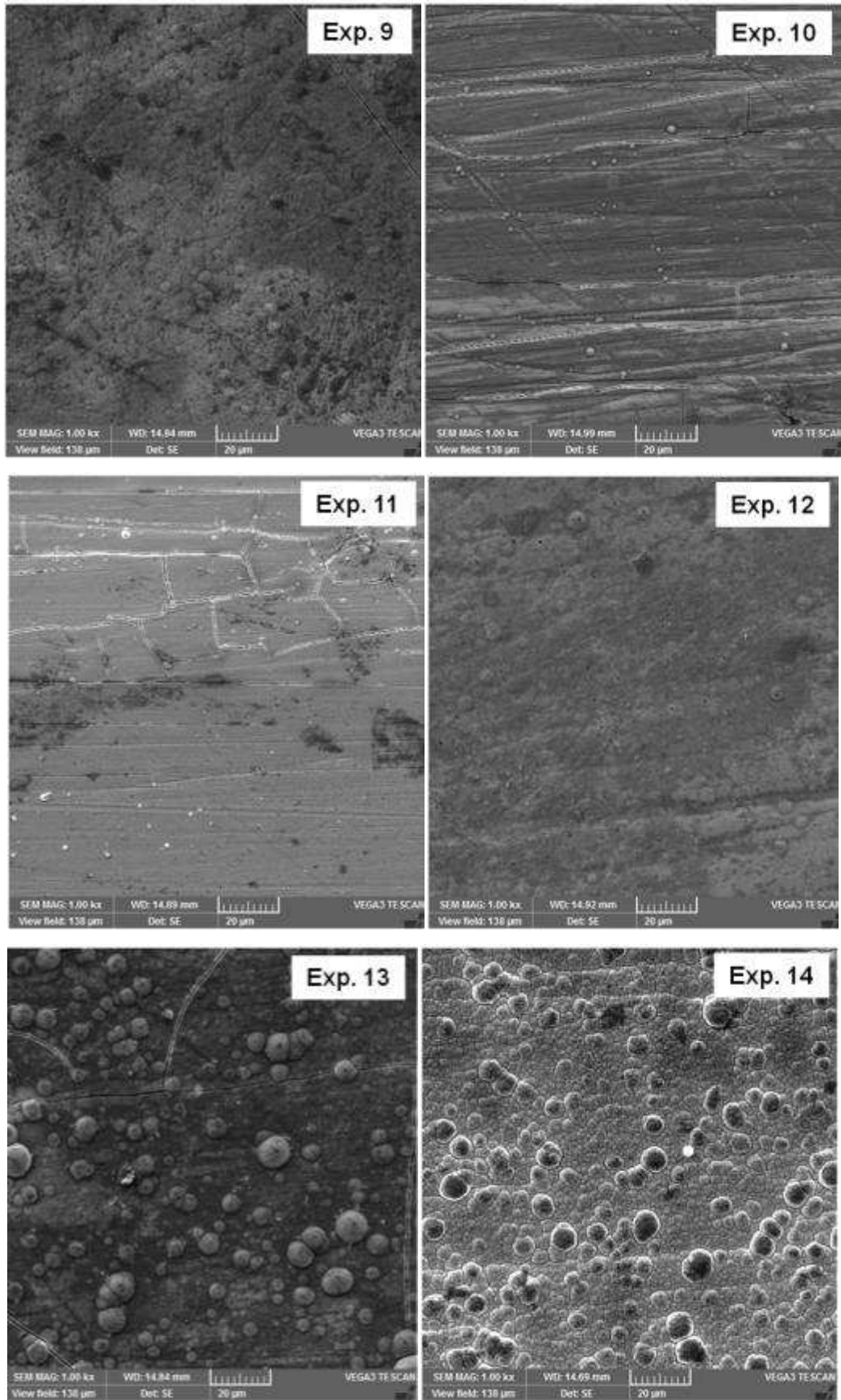
4.3 Aparência dos revestimentos: morfologia superficial

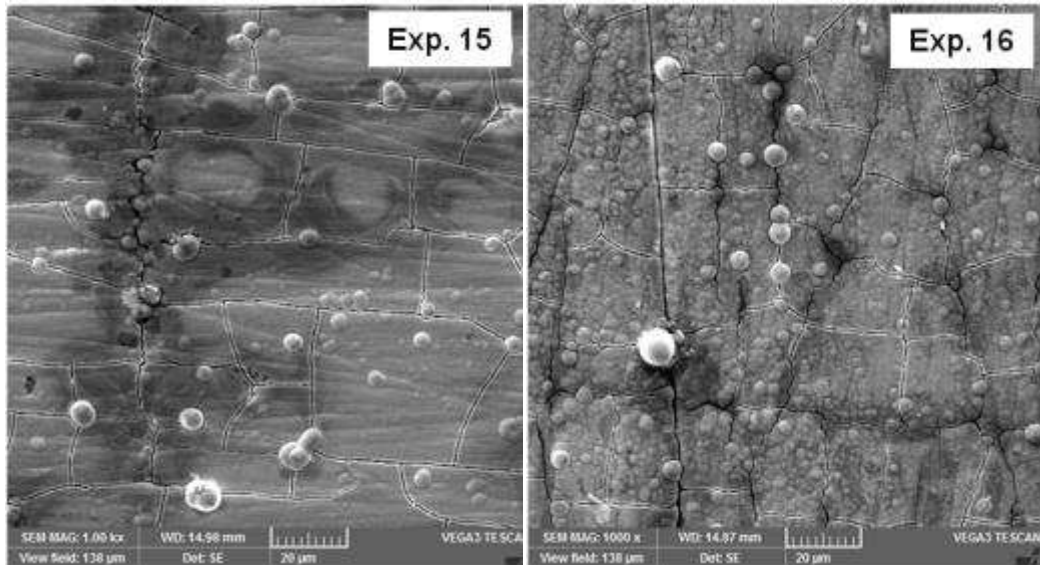
Para avaliar o efeito das variáveis densidade de corrente, temperatura e pH do banho sobre a morfologia da liga Ni-W-Co foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para obtenção de imagens da superfície dos revestimentos (Figura 12).

Figura 12: MEV da superfície dos revestimentos da liga de Ni-W-Co (ampliação de 1000 vezes).









Os revestimentos obtidos foram aderentes ao substrato de cobre e sem a presença de falhas ou descontinuidades visíveis a olho nu. Apresentaram uma coloração cinza-prateado e a maioria apresentou aspecto brilhante sem nenhum tipo de tratamento posterior à eletrodeposição.

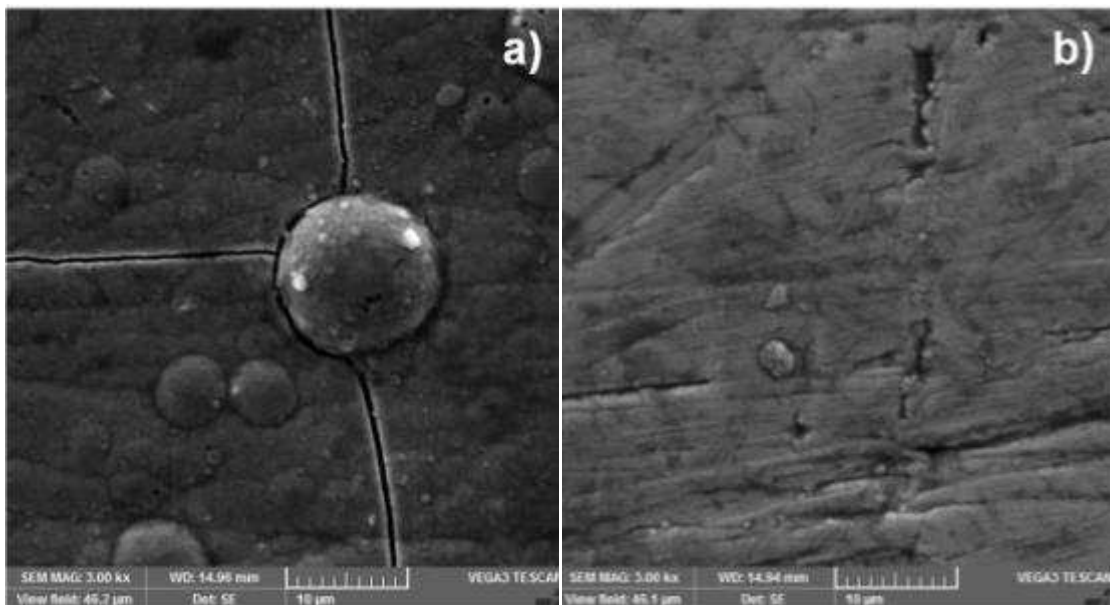
Observam-se nas imagens de MEV diferentes tipos de morfologia. A maioria dos revestimentos apresentaram microfissuras na superfície, principalmente nas ligas que apresentaram um maior teor de Co. Além disso, alguns revestimentos apresentaram uma superfície rugosa com a formação de nódulos não uniformemente distribuídos na superfície. Outros apresentaram uma superfície homogênea sem a presença de nódulos bem definidos, principalmente nas ligas com o maior conteúdo de Ni. Santana et al., (2007a) obtiveram morfologias semelhantes em seu estudo sobre a liga Ni-W-Co, principalmente quando comparadas as morfologias que apresentaram nódulos distribuídos na superfície dos revestimentos.

Farzaneh et al., 2010 em estudo realizado sobre o efeito da densidade de corrente sobre as propriedades da liga Ni-Co-W obtiveram diferentes estruturas morfológicas em forma de colônias de nódulos com grãos de tamanhos variados indicando que as estruturas não apresentaram limites definidos de grãos. A literatura também relata que a composição percentual de W pode influenciar diretamente na morfologia do revestimento, sendo obtidas morfologias mais homogêneas com elevação do teor de W na liga (GRABCHIKOV; YASKOVICH, 2006; GRABCHIKOV et al., 2009). Além disso, a quantidade de Co no revestimento também pode

influenciar na sua morfologia, sendo uma elevação na quantidade de Co associada a um aumento na heterogeneidade da morfologia superficial do revestimento (GRABCHIKOV et al., 2009).

Para uma melhor avaliação da morfologia superficial dos experimentos 7 e 8, menos resistente e mais resistente à corrosão, respectivamente, selecionados de acordo com os resultados eletroquímicos de corrosão (Tabela 7), foram feitas imagens (MEV) com uma ampliação de 3000 vezes (Figura 13) e da secção transversal com ampliação de 2000 vezes (Figura 14) para medição da espessura dos revestimentos.

Figura 13: MEV (ampliação de 3000 vezes): a) Exp. 7 (100 mA/cm², 55 °C, pH 5) e b) Exp. 8 (100 mA/cm², 55 °C, pH 8).

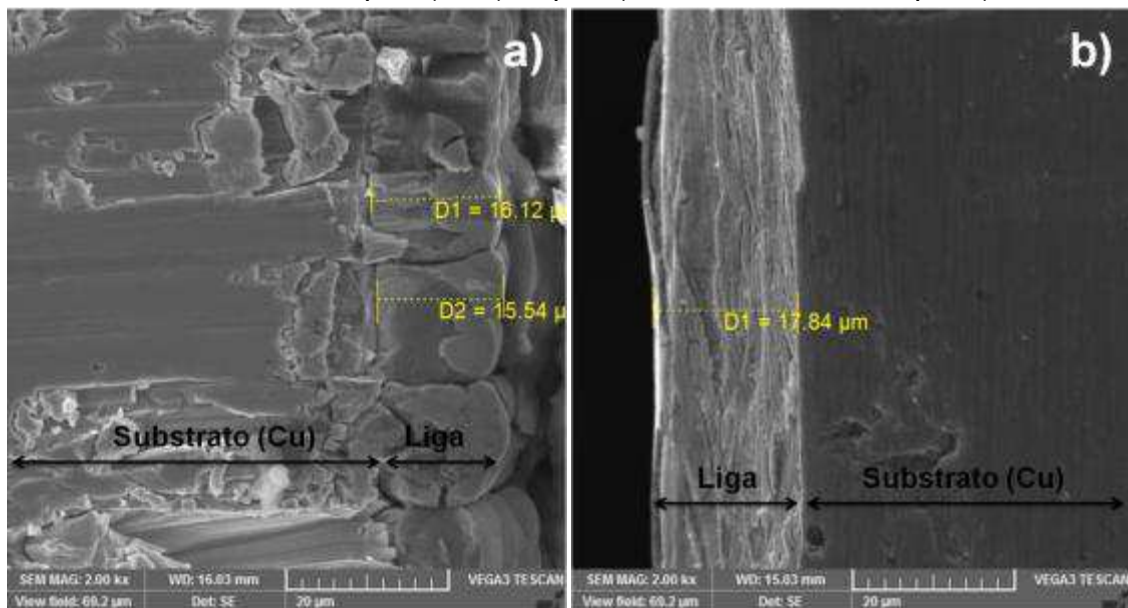


Observa-se no experimento 7 ($\text{Co}_{54,57}\text{W}_{38,85}\text{Ni}_{6,58}$) uma estrutura nodular e com a formação de microfissuras. Farzaneh et al., 2010 também observaram a formação de nódulos com contorno de grãos não definidos na liga de Ni-Co-W obtida em diferentes valores de densidade de corrente. Santana et al., (2007a) em seu estudo sobre a liga Ni-W-Co também observaram a formação de uma morfologia nodular com diferentes tamanhos de grão. Este fenômeno pode estar relacionado com aumento do teor de cobalto e conseqüentemente o aumento das tensões internas provocando assim o surgimento das microfissuras.

Já o experimento 8 ($\text{Ni}_{50,13}\text{W}_{41,12}\text{Co}_{8,75}$) apresenta uma morfologia sem a presença de nódulos em sua superfície. Não é possível observar falhas ou

microfissuras na superfície do revestimento que possam atingir o substrato (cobre). Como explicado anteriormente, a literatura relata que uma elevação no conteúdo de W associado a uma diminuição do teor de Co pode favorecer a formação de morfologias mais homogêneas nos revestimentos (GRABCHIKOV; YASKOVICH, 2006; GRABCHIKOV et al., 2009).

Figura 14. MEV da secção transversal (ampliação de 2000 vezes): a) Exp. 7 (100 mA/cm², 55 °C, pH 5) e b) Exp. 8 (100 mA/cm², 55 °C, pH 8).

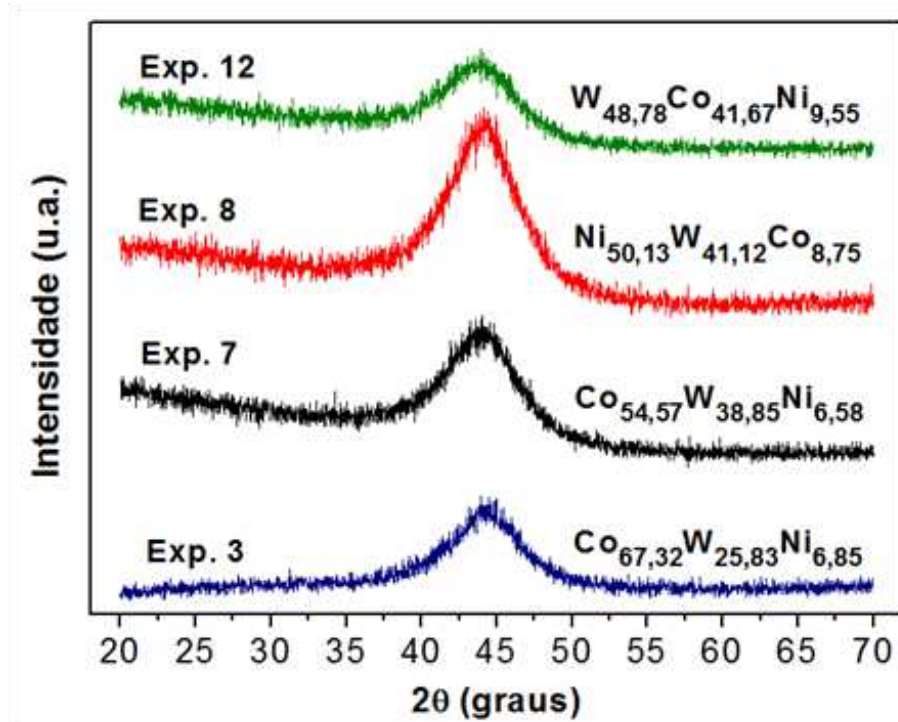


Observa-se no MEV da secção transversal dos revestimentos que a liga $\text{Co}_{54,57}\text{W}_{38,85}\text{Ni}_{6,58}$ (Exp. 7) apresenta defeitos (microfissuras) que atingem a superfície do substrato. Estes defeitos podem ser causados pelo aumento das tensões internas durante o processo de nucleação para formação do revestimento rico em Co, além da elevada evolução de gás hidrogênio durante o processo de eletrodeposição (LIMA-NETO et al., 2006). Já a liga $\text{Ni}_{50,13}\text{W}_{41,12}\text{Co}_{8,75}$ (Exp.8), rica em Ni e W e com uma menor proporção de Co, não apresenta imperfeições capazes de atingir a superfície do substrato. Os dois revestimentos apresentaram uma espessura de camada semelhante entre 16 μm (Exp. 7) e 17 μm (Exp. 8) aproximadamente.

4.4 Caracterização da microestrutura

A avaliação da estrutura física dos revestimentos com diferentes proporções percentuais de tungstênio foi realizada utilizando a técnica de difração de raios-X (Figura 15). Além dos experimentos selecionados através dos ensaios de corrosão, Exp. 7 (pior resultado) e Exp. 8 (melhor resultado), foram selecionados os experimentos que apresentaram a menor e a maior quantidade percentual em peso de W, sendo eles: o Exp. 3 que apresentou 25,83 wt% de W (menor quantidade) e o Exp. 12 que apresentou 48,78 wt% de W (maior quantidade).

Figura 15. Parâmetros de difração de raios-X da liga Ni-W-Co com diferentes teores de tungstênio.



Os parâmetros de DRX mostraram que todos os revestimentos selecionados apresentam um caráter amorfo independentemente do teor de W na liga. Pois, todos os depósitos analisados apresentaram apenas um sinal, banda larga, em aproximadamente $2\theta = 44^\circ$. Segundo Grabchikov et al., (2009) os mecanismos de formação de revestimentos amorfos são muito diversos e complicados, pois diferentes fenômenos podem influenciar no mecanismo de nucleação. No caso de ligas amorfas de W os autores propuseram que a formação do filme amorfo pode ser explicada com base no modelo clássico de nucleação. De acordo com esse modelo

várias etapas são responsáveis pela formação da película, sendo elas: a formação de centros de nucleação, crescimento e junção dos centros de nucleação, formação de canais ou fronteiras entre os grãos e, por fim, a formação do revestimento contínuo. Os autores também apontaram a influência do aumento na composição química do W na formação da estrutura amorfa de ligas de Co-W e Ni-W.

Resultados semelhantes foram obtidos por Santana et al. (2007a) em seu estudo sobre as propriedades estruturais da liga Ni-W-Co. Farzaneh et al., (2010) em seu estudo sobre o efeito da densidade de corrente na liga Ni-Co-W obtiveram uma estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) para o revestimento em todas as condições experimentais avaliadas, porém, cabe destacar que os autores obtiveram quantidades inferiores de W e Co na maioria dos experimentos em comparação com as ligas selecionadas neste trabalho. De acordo com a literatura ligas binárias de Ni-W apresentam um caráter amorfo quando o teor de W no revestimento atinge valores a partir de 42%, já para ligas de Co-W o teor mínimo de W é de 35%. No entanto, ligas ternárias podem apresentar um caráter amorfo com menores teores de W, como, por exemplo, a liga Fe-Ni-W onde o caráter amorfo pode ser alcançado com teores a partir de 25% de W (HE; WANG; LU, 2006; OLIVEIRA et al., 2015). Portanto, nota-se que diferentes estruturas podem ser obtidas dependendo das condições de obtenção e da composição química dos revestimentos.

De acordo com a literatura, filmes amorfos podem apresentar propriedades interessantes do ponto de vista industrial, como propriedades catalíticas, elevada resistência à corrosão, melhores propriedades mecânicas, ausência de efeitos de tensões internas que podem ser causados em materiais com estrutura cristalina, entre outras propriedades (GRABCHIKOV; YASKOVICH, 2006; LIMA-NETO et al., 2006; SANTANA et al., 2006; SANTANA et al., 2007a; ALIMADADI et al., 2009).

4.5 Microdureza

Os resultados de microdureza dos revestimentos obtidos na escala Vickers (HV) em relação às variáveis densidade de corrente, temperatura e pH do banho são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Matriz do planejamento experimental CCD: níveis (codificados e reais) e resposta (microdureza).

Níveis codificados e reais				Resultados
Exp.	Densidade de corrente (mA/cm ²)	Temperatura (°C)	pH	Microdureza (HV)
1	-1(40)	-1(30)	-1(5)	615,4 ± 9,81
2	-1(40)	-1(30)	+1(8)	118,4 ± 8,26
3	-1(40)	+1(55)	-1(5)	683,4 ± 38,10
4	-1(40)	+1(55)	+1(8)	267,4 ± 13,43
5	+1(100)	-1(30)	-1(5)	662,0 ± 9,81
6	+1(100)	-1(30)	+1(8)	114,8 ± 2,28
7	+1(100)	+1(55)	-1(5)	612,2 ± 14,71
8	+1(100)	+1(55)	+1(8)	120,0 ± 6,16
9	-α(19,55)	0(42,5)	0(6,5)	574,0 ± 8,0
10	+α(120,45)	0(42,5)	0(6,5)	324,6 ± 44,29
11	0(70)	-α(21,48)	0(6,5)	114,0 ± 5,61
12	0(70)	+α(63,52)	0(6,5)	723,2 ± 55,19
13	0(70)	0(42,5)	-α(3,98)	754,8 ± 25,98
14	0(70)	0(42,5)	+α(9,02)	709,6 ± 35,03
15	0(70)	0(42,5)	0(6,5)	592,2 ± 38,11
16	0(70)	0(42,5)	0(6,5)	624,4 ± 38,89

Observa-se que o pH da solução foi a variável mais influente nos resultados de microdureza dos revestimentos obtidos. Sendo os maiores valores obtidos quando o pH do banho foi avaliado nos níveis inferiores do planejamento (-α e -1), pH de 3,98 a 5. Nestas condições foram observados os maiores percentuais de Co em relação ao percentual de Ni e W (Tabela 3). Já nos níveis superiores, pH de 8 a 9,02 (+1 e +α), ou seja, condições favoráveis à deposição do níquel, comportamento contrário foi observado para microdureza da liga.

As variáveis densidade de corrente e temperatura do banho apenas apresentaram influência na microdureza quando avaliadas nas extrapolações do planejamento, porém, não apresentaram uma tendência como observado para os resultados de composição química. Portanto, verificou-se que o teor de Co apresentou uma maior influência na microdureza da liga. Esta constatação é confirmada observando o teor de W nos revestimentos, pois, sendo ele o metal que apresenta a maior dureza observou-se que sua composição não apresentou uma variação tão elevada quando comparada aos demais metais da liga (Ni e Co), Além disso, o W não apresentou a menor composição entre os três metais em nenhuma

condição experimental. O revestimento que apresentou o maior valor de microdureza (754,8 HV) foi obtido nas seguintes condições operacionais: 70 mA/cm², 42,5 °C e pH 3,98 (Exp. 13) e apresentou a seguinte composição química: Co_{63,94}W_{28,85}Ni_{7,21}.

A literatura relata que a reação de evolução de hidrogênio na superfície do eletrodo (cátodo), principalmente quando associada a uma elevação da densidade de corrente, pode influenciar na morfologia e conseqüentemente na microdureza do revestimento. De um modo geral, uma superfície mais homogênea sem muita rugosidade ou porosidade pode promover uma elevação da microdureza (LI et al., 2008). Em estudo de ligas de Ni-Co obtidas por eletrodeposição com corrente contínua foram obtidas uma faixa de microdureza de 300 a 500 HV dependendo da concentração de Co no revestimento (MA et al., 2015). Lima-Neto et. al., (2010) obtiveram revestimentos de Ni-W com uma variação na microdureza de 350 a 450 HV, os autores concluíram que o tratamento térmico pode modificar a composição química e estrutura da liga e, dessa forma, aumentar significativamente a microdureza dos revestimentos. Estes valores de microdureza são inferiores ao valor máximo obtido neste trabalho (754,8 HV), além disso, foi observada uma faixa relativamente ampla na microdureza (114 a 754,8 HV), mesmo sem um tratamento posterior à eletrodeposição dos revestimentos.

4.6 Ensaio eletroquímico de corrosão

4.6.1 Polarização Potenciodinâmica Linear (PPL)

A técnica de polarização potenciodinâmica linear (PPL) foi utilizada para avaliar o comportamento da liga Ni-W-Co quando submetida a uma varredura de potenciais (polarização) em contato com o meio corrosivo de NaCl (3,5 % m/v). Os valores de resistência à polarização (R_p) e densidade de corrente de corrosão (I_{corr}), extraídos diretamente das curvas de PPL por extrapolação das retas de Tafel, são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Valores de resistência à polarização (R_p) e densidade de corrente de corrosão (I_{corr}) dos revestimentos.

Exp.	Densidade de corrente (mA/cm ²)	Temperatura (°C)	pH	R_p (Ω .cm ²)	I_{corr} (A/cm ²)
1	-1(40)	-1(30)	-1(5)	845,8	$4,63 \times 10^{-5}$
2	-1(40)	-1(30)	+1(8)	3237	$9,907 \times 10^{-6}$
3	-1(40)	+1(55)	-1(5)	1979	$1,738 \times 10^{-5}$
4	-1(40)	+1(55)	+1(8)	1848	$1,293 \times 10^{-5}$
5	+1(100)	-1(30)	-1(5)	1514	$2,515 \times 10^{-5}$
6	+1(100)	-1(30)	+1(8)	3959	$1,419 \times 10^{-5}$
7	+1(100)	+1(55)	-1(5)	402,6	$1,249 \times 10^{-4}$
8	+1(100)	+1(55)	+1(8)	5251	$5,817 \times 10^{-6}$
9	- α (19,55)	0(42,5)	0(6,5)	714	$4,825 \times 10^{-5}$
10	+ α (120,45)	0(42,5)	0(6,5)	1377	$1,308 \times 10^{-5}$
11	0(70)	- α (21,48)	0(6,5)	4022	$9,662 \times 10^{-6}$
12	0(70)	+ α (63,52)	0(6,5)	407,8	$9,786 \times 10^{-5}$
13	0(70)	0(42,5)	- α (3,98)	945,3	$3,594 \times 10^{-5}$
14	0(70)	0(42,5)	+ α (9,02)	4127	$1,077 \times 10^{-5}$
15	0(70)	0(42,5)	0(6,5)	2295	$1,527 \times 10^{-5}$
16	0(70)	0(42,5)	0(6,5)	2416	$1,135 \times 10^{-5}$

De acordo com os resultados dos ensaios de corrosão (PPL), nota-se que tanto o melhor revestimento (Exp. 8), ou seja, o que apresentou a menor densidade de corrente de corrosão ($5,817 \times 10^{-6}$ A/cm²) e a maior resistência à polarização (5251 Ω .cm²); quanto o pior revestimento (Exp.7) que apresentou a maior densidade de corrente de corrosão ($1,249 \times 10^{-4}$ A/cm²) e a menor resistência à polarização (402,6 Ω .cm²), destacados em vermelho na Tabela 7, foram obtidos nas mesmas condições de temperatura do banho eletrolítico (55 °C, nível +1) e densidade de corrente (100 mA/cm², nível +1). Assim, a única variável diferente no processo de eletrodeposição foi o pH, sendo 8 (nível +1) para o experimento 8 e 5 (nível -1) para o experimento 7.

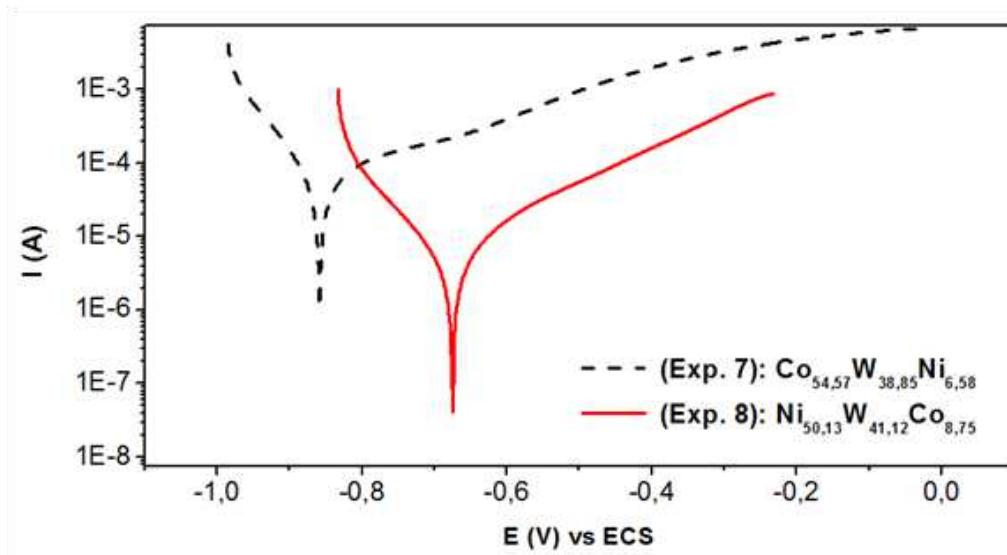
O experimento 8 obtido nas condições operacionais: 100 mA/cm², 55 °C e pH 8 (níveis: +1, +1, +1) apresentou a seguinte composição química (Tabela 3): Ni_{50,13}W_{41,12}Co_{8,75}. Já para o experimento 7 obtido nas condições operacionais: 100 mA/cm², 55 °C e pH 5 (níveis: +1, +1, -1) a composição química foi: Co_{54,57}W_{38,85}Ni_{6,58}.

Observou-se que a proporção entre os metais Ni e Co teve influência significativa nas propriedades de resistência à corrosão dos revestimentos, pois a composição percentual de W apresentou uma pequena elevação de $\pm 2,27$ wt% no

experimento 8 em relação ao experimento 7. Desta forma, verificou-se que a liga com maior teor de Ni apresentou uma maior resistência à corrosão em comparação com a liga com maior teor de Co. Cabe destacar a influência do pH da solução eletrolítica na formação dos complexos precursores para deposição dos metais, pois os revestimentos ricos em Co, obtidos em condições de pH ácido neste trabalho, apresentaram uma elevada presença de microfissuras na superfície causadas possivelmente por uma elevação das tensões internas durante o processo de formação dos revestimentos e, desta forma, o aumento do teor de Co na liga favoreceu uma menor resistência à corrosão. Já as ligas ricas em Ni, obtidas em soluções alcalinas, apresentaram uma morfologia sem a presença de microfissuras e, portanto, a elevação do teor de Ni favoreceu o aumento da resistência à corrosão do revestimento.

A Figura 16 apresenta as curvas de polarização da liga $\text{Ni}_{50,13}\text{W}_{41,12}\text{Co}_{8,75}$ (Exp. 8) e da liga $\text{Co}_{54,57}\text{W}_{38,85}\text{Ni}_{6,58}$ (Exp. 7), obtidas em meio corrosivo de NaCl (3,5% m/v) a temperatura ambiente de $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.

Figura 16. Curvas de PPL do experimento 8 ($\text{Ni}_{50,13}\text{W}_{41,12}\text{Co}_{8,75}$) e do experimento 7 ($\text{Co}_{54,57}\text{W}_{38,85}\text{Ni}_{6,58}$), obtidas em meio corrosivo de NaCl (3,5% m/v) a temperatura ambiente de $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.



Observa-se um deslocamento do potencial de corrosão (E_{corr}) para valores mais nobres no experimento 8 (-0,675 V) em comparação ao experimento 7 (-0,858 V). O processo de dissolução foi observado para os dois revestimentos a partir do potencial de corrosão, porém, observou-se que o experimento 8 apresentou uma

menor densidade de corrente de corrosão em comparação ao experimento 7 (Tabela 7), estes resultados confirmam a maior resistência à corrosão da liga $\text{Ni}_{50,13}\text{W}_{41,12}\text{Co}_{8,75}$. Não é possível observar, com clareza, uma região de possível formação de um filme de passivação na região anódica das curvas de polarização. Resultado semelhante foi obtido em estudo sobre as propriedades anticorrosivas da liga Ni-Co-Mo (GÓMEZ; PELLICER; VALLÉS, 2005), onde os autores também observaram que o aumento da proporção de níquel no revestimento melhorou a resistência à corrosão da liga.

Farzaneh et al., (2010) também observaram o efeito do conteúdo de Ni sobre as propriedades anticorrosivas da liga Ni-Co-W obtida em diferentes densidades de corrente. Os autores notaram que a elevação da densidade de corrente promoveu um aumento na quantidade de Ni acompanhada de uma elevação na resistência à corrosão dos revestimentos. Santana et al., (2007a) concluíram que a liga de Ni-W-Co apresentou uma maior proteção contra corrosão em comparação à liga de Co-W. Os autores atribuíram a elevação das propriedades anticorrosivas da liga com o aumento do conteúdo de W no revestimento.

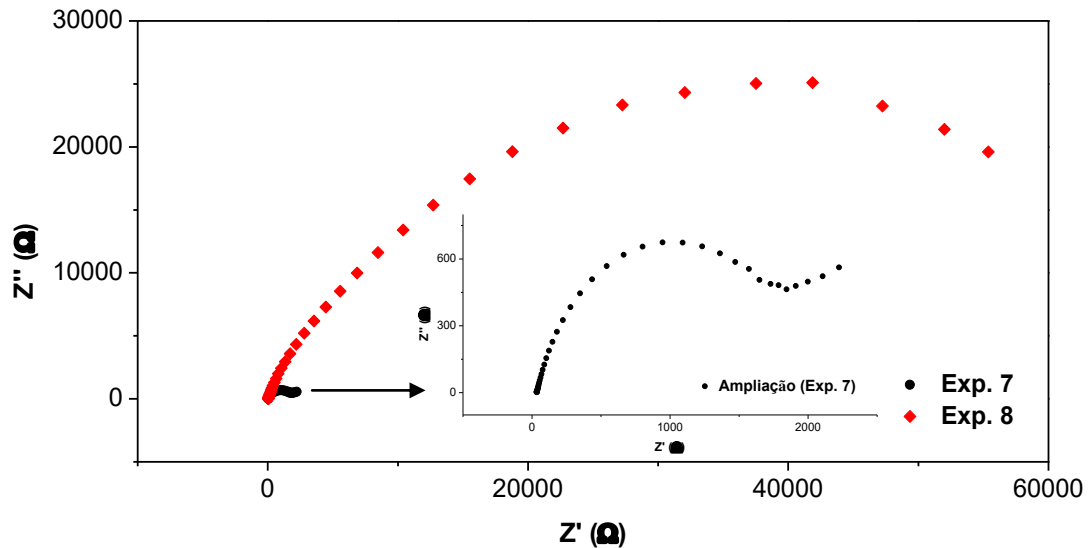
Outro fator importante a se destacar é a presença de microfissuras na superfície do experimento 7, fato não observado no experimento 8 (Figuras 13 e 14), causadas possivelmente devido a intensificação da reação de evolução de hidrogênio durante o processo de eletrodeposição, pois o experimento 7 foi obtido em uma solução ácida (pH 5, nível -1), ou seja, em um eletrólito com uma maior concentração de íons H^+ em relação ao experimento 8 que foi obtido em solução alcalina (pH 8, nível +1). A presença de imperfeições ou falhas no revestimento pode ser um caminho de entrada do meio corrosivo até a superfície do substrato, assim, o processo corrosivo pode ser acelerado devido a ineficiente barreira de proteção promovida pelo revestimento (SANTANA et al., 2006; ALIMADADI et al., 2009; LIMA-NETO et al., 2010).

4.6.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Para confirmar os resultados obtidos nos ensaios de PPL foram realizados ensaios de EIE em diferentes potenciais selecionados das curvas de polarização (PPL). A Figura 17 apresenta os diagramas de Nyquist da impedância da liga

$\text{Co}_{54,57}\text{W}_{38,85}\text{Ni}_{6,58}$ (Exp. 7) e $\text{Ni}_{50,13}\text{W}_{41,12}\text{Co}_{8,75}$ (Exp. 8) obtidas no potencial de circuito aberto (E_{PCA}) após estabilização por 1200 segundos, a temperatura ambiente de 25 ± 2 °C, em meio de NaCl (3,5% m/v).

Figura 17. Diagramas de Nyquist do experimento 8 ($\text{Ni}_{50,13}\text{W}_{41,12}\text{Co}_{8,75}$) e do experimento 7 ($\text{Co}_{54,57}\text{W}_{38,85}\text{Ni}_{6,58}$), obtidos em meio corrosivo de NaCl (3,5% m/v) a temperatura ambiente de 25 ± 2 °C no potencial de circuito aberto (E_{PCA}).

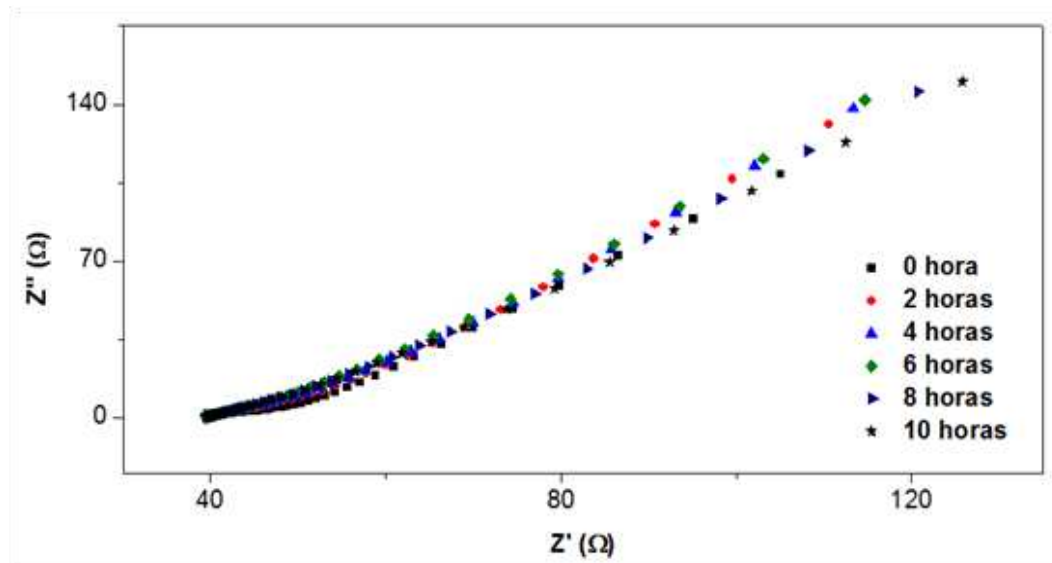


Observa-se nos diagramas de Nyquist a formação de um único arco capacitivo caracterizando um processo de transferência de cargas na superfície do revestimento já no potencial de circuito aberto (E_{PCA}). Além disso, observa-se um comportamento típico do processo controlado por difusão de espécies iônicas na superfície do revestimento na região de baixas frequências no experimento 7, ampliação da Figura 17 (SANTANA et al., 2006; SANTANA et al., 2007a). Verificou-se que o diâmetro do semicírculo e consequentemente a impedância da liga $\text{Ni}_{50,13}\text{W}_{41,12}\text{Co}_{8,75}$ (Exp. 8) é muito maior quando comparada à impedância da liga $\text{Co}_{54,57}\text{W}_{38,85}\text{Ni}_{6,58}$ (Exp. 7) e como mencionado anteriormente esse resultado pode ser explicado pelo ineficiente recobrimento da liga rica em cobalto, pois fica evidente que ocorre o processo de difusão e que as microfissuras favorecem a diminuição da resistência a corrosão. Além disso, os diferentes comportamentos apresentados pelos diagramas de impedância indicam uma mudança nos mecanismos de corrosão dos revestimentos. Desta forma, estes resultados corroboram com as observações feitas nos ensaios de PPL.

A literatura relata que o aumento do conteúdo de Ni, W e Mo pode melhorar as propriedades anticorrosivas das ligas metálicas, principalmente se a dissolução preferencial do Ni favorecer a formação de uma camada rica em W ou Mo na superfície do revestimento (GÓMEZ et al., 2005; SRIRAMAN; RAMAN; SESHADRI, 2007).

Para avaliar a possível formação e um filme de passivação nos revestimentos, foram realizados ensaios de EIE em potenciais selecionados no ramo anódico das curvas de PPL. A Figura 18 apresenta os diagramas de Nyquist da impedância da liga $\text{Co}_{54,57}\text{W}_{38,85}\text{Ni}_{6,58}$ (Exp. 7) no potencial selecionado na curva de PPL (-0,700 V). A medida de impedância foi realizada a cada duas horas de polarização no potencial selecionado.

Figura 18. Diagramas de Nyquist do experimento 7 ($\text{Co}_{54,57}\text{W}_{38,85}\text{Ni}_{6,58}$), em meio corrosivo de NaCl (3,5% m/v) a temperatura ambiente de 25 ± 2 °C, a cada 2 horas de polarização no potencial de -0,700 V.

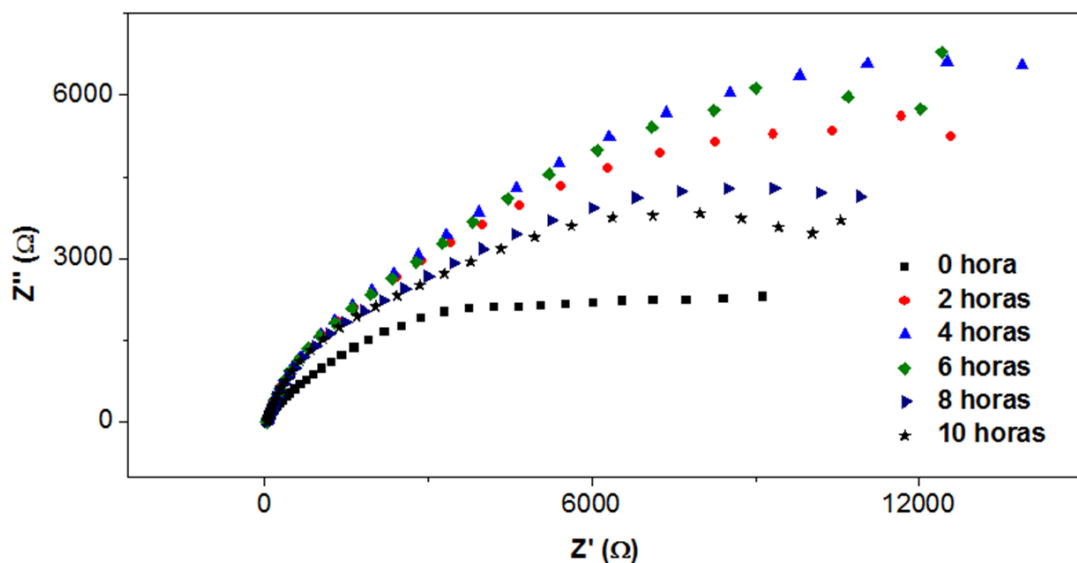


Após 10 horas de polarização no potencial selecionado (-0,700 V), observam-se diagramas típicos de processos controlados por difusão de espécies na superfície (SATANA et al., 2006; SILVA et al., 2015). Não é possível observar grandes modificações nos diagramas de impedância do revestimento após as dez horas de polarização. Esta constatação evidencia que o revestimento apresenta uma estabilidade considerável no potencial selecionado, porém, não indica a formação de filme de passivação. Após a realização dos ensaios não foi possível observar a

superfície do substrato (Cu), indicando que o revestimento resistiu ao teste de polarização no potencial anódico selecionado.

A Figura 19 apresenta os diagramas de Nyquist da impedância da liga $\text{Ni}_{50,13}\text{W}_{41,12}\text{Co}_{8,75}$ (Exp. 8) no potencial selecionado na curva de PPL (-0,560 V). A medida da impedância do sistema também foi realizada a cada duas horas de polarização.

Figura 19. Diagramas de Nyquist do experimento 8 ($\text{Ni}_{50,13}\text{W}_{41,12}\text{Co}_{8,75}$), em meio corrosivo de NaCl (3,5% m/v) a temperatura ambiente de 25 ± 2 °C, a cada 2 horas de polarização no potencial de -0,560 V.



Os diagramas de impedância são típicos de um processo de transferência de carga na superfície do revestimento (SILVA et al., 2015). Observa-se, também, que a impedância da liga apresentou um crescimento até 6 horas de polarização e depois apresentou uma diminuição até o fim das 10 horas de ensaio. Portanto, verifica-se a possível formação de um filme de passivação não estável na superfície do revestimento no potencial selecionado, pois, ocorre uma dissolução do filme após um determinado tempo (6 horas) exposto ao potencial anódico, evidenciado pela diminuição da impedância do revestimento após determinado período. Após a realização dos ensaios a superfície do substrato de cobre não foi exposta, indicando que o revestimento não foi totalmente dissolvido durante a polarização no potencial anódico selecionado.

CAPÍTULO 5

5 CONCLUSÃO

A eletrodeposição do revestimento formado pelos metais níquel, tungstênio e cobalto foi realizada com sucesso utilizando os parâmetros estabelecidos neste trabalho, pois houve a deposição dos três metais em todas as condições avaliadas, confirmando a formação da liga ternária de Ni-W-Co.

A variável pH teve a maior influência em comparação as variáveis densidade de corrente e temperatura do banho sobre a composição química dos revestimentos. Foi observado um favorecimento na deposição de Ni nos níveis superiores do planejamento para o pH, ou seja, níveis +1 e + α (pH 8 a 9,02). Já a deposição de Co foi favorecida nos níveis inferiores, - α e -1 (pH 3,98 a 5). O conteúdo de W não apresentou uma variação tão acentuada quanto à observada para o Ni e Co. A maior eficiência de corrente foi de 71,02 %, obtida no experimento 3 (40 mA/cm², 55 °C e pH 5), esta liga apresentou a seguinte composição química: Co_{67,32}W_{25,83}Ni_{6,85}.

Diferentes tipos de morfologia foram obtidas para os revestimentos. Sendo observada a formação de superfícies rugosas, homogêneas e com a presença de micro nódulos. Microfissuras foram observadas na maioria dos revestimentos que apresentaram uma maior proporção de Co. Os parâmetros de DRX dos experimentos com diferentes teores de W mostraram um caráter amorfo para todos os revestimentos avaliados. A maior microdureza foi de 754,8 HV, obtida no experimento 13 (70 mA/cm², 42,5 °C e pH 3,98), a liga apresentou a seguinte composição química: Co_{63,94}W_{28,85}Ni_{7,21}.

Os ensaios de corrosão mostraram que a liga Co_{54,57}W_{38,85}Ni_{6,58} (Exp. 7: 100 mA/cm², 55 °C e pH 5) foi considerado o pior revestimento, pois apresentou a maior densidade de corrente de corrosão (1,249x10⁻⁴ A/cm²) e a menor resistência à polarização (402,6 Ω .cm²). Já a liga Ni_{50,13}W_{41,12}Co_{8,75} (Exp. 8: 100 mA/cm², 55 °C e pH 8) foi considerado o melhor revestimento, pois apresentou a menor densidade de corrente de corrosão (5,817x10⁻⁶ A/cm²) e a maior resistência a polarização (5251 Ω .cm²). Os resultados de impedância eletroquímica corroboraram com os resultados

de polarização potenciodinâmica. Os resultados de EIE após polarização em potencial anódico mostraram que a liga $\text{Ni}_{50,13}\text{W}_{41,12}\text{Co}_{8,75}$ apresentou a formação de um filme de passivação não estável até 6 horas de ensaio, com dissolução até o final das 10 horas de imersão. Já a liga $\text{Co}_{54,57}\text{W}_{38,85}\text{Ni}_{6,58}$ não apresentou formação de filme na superfície do revestimento durante as 10 horas de ensaio.

5.1 Propostas para trabalhos futuros

- Estudar o efeito de outros agentes complexantes na eletrodeposição da liga formada pelos metais níquel, tungstênio e cobalto;
- Avaliar o comportamento do revestimento aplicado em substrato de aço;
- Estudar a estabilidade térmica do revestimento em temperaturas elevadas (acima de 200 °C);
- Avaliar o comportamento corrosivo do revestimento em meio que simule um ambiente industrial, como, por exemplo, na presença de íons sulfato (SO_4^{2-}).

CAPÍTULO 6

REFERÊNCIAS

ABDEL HAMID, Z. Electrodeposition of cobalt–tungsten alloys from acidic bath containing cationic surfactants. **Materials Letters**, v. 57, n. 16-17, p. 2558–2564, 2003.

AHMADI, M.; VAHABZADEH, F.; BONAKDARPOUR, B.; MOFARRAH, E.; MEHRANIAN, M. Application of the central composite design and response surface methodology to the advanced treatment of olive oil processing wastewater using Fenton's peroxidation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 123, p. 187–195, 2005.

ALIMADADI, H.; AHMADI, M.; ALIOFKHAZRAEI, M.; YOUNESI, S. R. Corrosion properties of electrodeposited nanocrystalline and amorphous patterned Ni-W alloy. **Materials and Design**, v. 30, n. 4, p. 1356–1361, 2009.

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.

ALTUBE, A.; TAKENOUTI, H.; BEAUNIER, L.; KEDDAM, M.; JOIRET, S.; BORENSZTAJN, S.; PILLIER, F.; PIERNA, A. R. A microscopic and impedance spectroscopy study of Finemet-Co amorphous alloys. **Corrosion Science**, v. 45, n. 4, p. 685–692, 2003.

ARGAÑARAZ, M. P. Q.; RIBOTTA, S. B.; FOLQUER, M. E.; GASSA, L. M.; BENÍTEZ, G.; VELA, M. E.; SALVAREZZA, R. C. Ni-W coatings electrodeposited on carbon steel: Chemical composition, mechanical properties and corrosion resistance. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 5898–5903, 2011.

ARGAÑARAZ, M. P. Q.; RIBOTTA, S. B.; FOLQUER, M. E.; ZELAYA, E.; LLORENTE, C.; RAMALLO-LÓPEZ, J. M.; BENÍTEZ, G.; RUBERT, A.; GASSA, L. M.; VELA, M. E.; SALVAREZZA, R. C. The chemistry and structure of nickel–tungsten coatings obtained by pulse galvanostatic electrodeposition. **Electrochimica Acta**, v. 72, p. 87–93, 2012.

ASSAF, F. H.; EL-SEIDY, A. M. A.; ABOU-KRISHA, M. M.; EISSA, A. A. Electrodeposition and Characterization of Zn-Ni-Mn Alloy from Sulfate Bath:

Influence of Current Density. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 10, p. 5465–5478, 2015.

BOBANOVA, Z. I.; PETRENKO, V. I.; VOLODINA, G. F.; KROITORU, D. M.; DIKUSAR, A. I. The effect of the pH on the composition and properties of Co-W alloys manufactured from gluconate electrolyte. **Surface Engineering and Applied Electrochemistry**, v. 51, n. 1, p. 25–37, 2015.

BRENNER, A. **Electrodeposition of Alloys: Principles and Practice**. New York and London: ACADEMIC PRESS, 1963.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. C. **Planejamento de Experimentos usando o Statistica**. Rio de Janeiro: e-papers, 2003.

CALLISTER, J. W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

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.

ELIAZ, N.; SRIDHAR, T. M.; GILEADI, E. Synthesis and characterization of nickel tungsten alloys by electrodeposition. **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 2893–2904, 2005.

FARZANEH, M. A.; RAEISSI, K.; GOLOZAR, M. A. Effect of current density on deposition process and properties of nanocrystalline Ni-Co-W alloy coatings. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 489, p. 488–492, 2010.

FAYOMI, O. S. I.; POPOOLA, A. P. I. Anti-corrosion properties and structural characteristics of fabricated ternary coatings. **Surface Engineering and Applied Electrochemistry**, v. 51, n. 1, p. 76–84, 2015.

FINŠGAR, M.; JACKSON, J. Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: A review. **Corrosion Science**, v. 86, p. 17–41, 2014.

GAMBURG, Y. D. .; ZANGARI, G. **Theory and Practice of Metal Electrodeposition**. New York: Springer Science + Business Media, LLC, 2011.
GANJKHANLOU, Y.; EBADZADEH, T.; KAZEMZAD, M.; MAGHSOUDIPOUR, A.;

KIANPOUR-RAD, M. Effect of pH on the Electrodeposition Of Cu(In, Al)Se₂ From Aqueous Solution in Presence of Citric Acid as Complexing Agent. **Surface Review and Letters**, v. 22, n. 4, p. 1550057 (1–6), 2015.

GAO, S.; LIU, Y.; KOU, X. Effect of Electrolyte pH and Deposition Time on the Microstructure and Magnetic Properties of Electrodeposited Fe₂CoSn Heusler Alloy. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 10, p. 8727–8737, 2015.

GENTIL, V. **CORROÇÃO**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

GINER-SANZ, J. J.; ORTEGA, E. M.; PÉREZ-HERRANZ, V. Optimization of the electrochemical impedance spectroscopy measurement parameters for PEM fuel cell spectrum determination. **Electrochimica Acta**, v. 174, p. 1290–1298, 2015.

GÓMEZ, E.; PELLICER, E.; VALLÉS, E. Structural, magnetic and corrosion properties of electrodeposited cobalt-nickel-molybdenum alloys. **Electrochemistry Communications**, v. 7, n. 3, p. 275–281, 2005.

GRABCHIKOV, S. S.; POTUZHAYA, O. I.; SOSNOVSKAYA, L. B.; SHELEG, M. U. Microstructure of amorphous electrodeposited Co-Ni-W films. **Russian Metallurgy (Metally)**, v. 2009, n. 2, p. 164–171, 2009.

GRABCHIKOV, S. S.; YASKOVICH, A. M. Effect of the structure of amorphous electrodeposited Ni-W and Ni-Co-W alloys on their crystallization. **Russian Metallurgy (Metally)**, v. 2006, n. 1, p. 56–60, 2006.

HANG, Y.; QU, M.; UKKUSURI, S. Optimizing the design of a solar cooling system using central composite design techniques. **Energy and Buildings**, v. 43, n. 4, p. 988–994, 2011.

HAYATA, S.; OUE, S.; NAKANO, H.; TAKAHASHI, T. Effect of Annealing on the Structure and Hardness of Electrodeposited Ni – W Alloys. **ISIJ International**, v. 55, n. 5, p. 1083–1090, 2015.

HE, F. J.; WANG, M.; LU, X. Properties of electrodeposited amorphous Fe-Ni-W alloy deposits. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 16, n. 6, p. 1289–1294, 2006.

HEIJNE, A.; SCHAETZLE, O.; GIMENEZ, S.; NAVARRO, L.; HAMELERS, B.; FABREGAT-SANTIAGO, F. Analysis of bio-anode performance through

electrochemical impedance spectroscopy. **Bioelectrochemistry**, v. 106, p. 64–72, 2015.

IGNATOVA, K.; LILOVA, D. KINETIC STUDY ON ELECTRODEPOSITED Ni-Co ALLOY IN CITRATE ELECTROLYTE PART 2 . THE KINETICS OF JOINT ELECTRODEPOSITION OF Ni AND Co IN Ni-Co ALLOY SYSTEM. **Journal of Chemical Technology and Metallurgy**, v. 50, n. 2, p. 207–212, 2015.

INDYKA, P.; BELTOWSKA-LEHMAN, E.; TARKOWSKI, L.; BIGOS, A.; GARCÍA-LECINA, E. Structure characterization of nanocrystalline Ni-W alloys obtained by electrodeposition. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 590, p. 75–79, 2014.

JU, H.; LI, Z.; XU, Y. Electro-catalytic activity of Ni–Co-based catalysts for oxygen evolution reaction. **Materials Research Bulletin**, v. 64, p. 171–174, 2015.

KOLEVA, D.; BOSHKOV, N.; RAICHEVSKI, G.; VELEVA, L. Electrochemical corrosion behaviour and surface morphology of electrodeposited zinc, zinc-cobalt and their composite coatings. **Transactions of the Institute of Metal Finishing**, v. 83, n. 4, p. 188–193, 2005.

KOUŘIL, M.; NOVÁK, P.; BOJKO, M. Limitations of the linear polarization method to determine stainless steel corrosion rate in concrete environment. **Cement and Concrete Composites**, v. 28, n. 3, p. 220–225, 2006.

KOZŁOWSKI, W.; PIWOŃSKI, I.; ZIELIŃSKI, M.; MIĘKOŚ, E.; POLAŃSKI, K.; SZMAJA, W.; CICHOMSKI, M. Investigation of nanocrystalline cobalt films electrodeposited at different current densities. **Applied Physics A (Materials Science & Processing)**, 2015.

LI, W.; LI, B.; DING, W.; WU, J.; ZHANG, C.; FU, D. Response surface methodology as a tool to optimize the electrochemical incineration of bromophenol blue on boron-doped diamond anode. **Diamond and Related Materials**, v. 50, p. 1–8, 2014.

LI, Y.; JIANG, H.; HUANG, W.; TIAN, H. Effects of peak current density on the mechanical properties of nanocrystalline Ni-Co alloys produced by pulse electrodeposition. **Applied Surface Science**, v. 254, n. 21, p. 6865–6869, 2008.

LIMA-NETO, P.; CORREIA, A. N.; SANTANA, R. A. C.; COLARES, R. P.; BARROS, E. B.; CASCIANO, P. N. S.; VAZ, G. L. 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.; SILVA, G. P.; CORREIA, A. N. A comparative study of the physicochemical and electrochemical properties of Cr and Ni-W-P amorphous electrocoatings. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 23, p. 4928–4933, 2006.

MA, C.; WANG, S. C.; WALSH, F. C. Electrodeposition of nanocrystalline nickel-cobalt binary alloy coatings: A review. **Transactions of the Institute of Metal Finishing**, v. 93, n. 2, p. 104–112, 2015.

MERÇON, F.; GUIMARÃES, P. I. C.; MAINIER, F. B. Corrosão: Um Exemplo Usual de Fenômeno Químico. **Química Nova na Escola**, n. 19, p. 11–14, 2004.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 2. ed. Campinas-SP: Editora da Unicamp, 2001.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como Fazer Experimentos**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2010.

NIU, L.; LI, Q.; CHEN, X.; WEI, F.; WANG, H.; ZHANG, H. Study on the Impedance Characteristic and Electrocatalytic Activity of Platinum-modified Polyaniline Film. **Journal of the Chinese Chemical Society**, v. 50, n. 1, p. 1165–1170, 2003.

OLIVEIRA, A. L. M.; COSTA, J. D.; SOUSA, M. B. DE; ALVES, J. J. N.; CAMPOS, A. R. N.; SANTANA, R. A. C.; PRASAD, S. Studies on electrodeposition and characterization of the Ni-W-Fe alloys coatings. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 619, p. 697–703, 2015.

ORIŇÁKOVÁ, R.; ORIŇÁK, A.; VERING, G.; TALIAN, I.; SMITH, R. M.; ARLINGHAUS, H. F. Influence of pH on the electrolytic deposition of Ni-Co films. **Thin Solid Films**, v. 516, p. 3045–3050, 2008.

RIBEIRO, D. V.; SOUZA, C. A. C.; ABRANTES, J. C. C. Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) to monitoring the corrosion of reinforced concrete. **Revista Ibracon de estruturas e materiais**, v. 8, n. 4, p. 529–546, 2015.

ROBIN, A.; ROSA, J. L.; SILVA, M. B. Electrodeposition and characterization of Cu-Nb composite coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, n. 7, p. 2152–2159, 2010.

ROSALBINO, F.; MACCIÒ, D.; SACCONI, A.; SCAVINO, G. Study of Co-W crystalline alloys as hydrogen electrodes in alkaline water electrolysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 0, p. 12448–12456, 2014.

SACCI, R. L.; SELAND, F.; HARRINGTON, D. A. Dynamic electrochemical impedance spectroscopy, for electrocatalytic reactions. **Electrochimica Acta**, v. 131, p. 13–19, 2014.

SANTANA, R. A. C.; CAMPOS, A. R. N.; MEDEIROS, E. A.; OLIVEIRA, A. L. M.; SILVA, L. M. F.; PRASAD, S. Studies on electrodeposition and corrosion behaviour of a Ni-W-Co amorphous alloy. **Journal of Materials Science**, v. 42, p. 9137–9144, 2007. a

SANTANA, R. A. C.; PRASAD, S.; MOURA, E. S.; CAMPOS, A. R. N.; SILVA, G. P.; LIMA-NETO, P. Studies on electrodeposition of corrosion resistant Ni-Fe-Mo alloy. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 7, p. 2290–2296, 2007. b

SANTANA, R. A. C.; CAMPOS, A. R. N.; PRASAD, S.; LEITE, V. D. Otimização do Banho Eletrolítico da Liga Fe-W-B Resistente à Corrosão. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 360–365, 2007. c

SANTANA, R. A. C.; PRASAD, S.; CAMPOS, A. R. N.; ARAÚJO, F. O.; SILVA, G. P.; LIMA-NETO, P. Electrodeposition and corrosion behaviour of a Ni-W-B amorphous alloy. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 36, n. 1, p. 105–113, 2006.

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

SARAC, U.; BAYKUL, M. C.; UGUZ, Y. The Influence of Applied Current Density on Microstructural, Magnetic, and Morphological Properties of Electrodeposited Nanocrystalline Ni-Co Thin Films. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, v. 28, n. 3, p. 1041–1045, 2015.

SHARMA, A.; BHATTACHARYA, S.; DAS, S.; DAS, K. Influence of current density on surface morphology and properties of pulse plated tin films from citrate electrolyte. **Applied Surface Science**, v. 290, p. 373–380, 2014.

SHARMA, S.; NAGAR, P.; SODHI, I. S. **Governometrics and Technological Innovation for Public Policy Design and Precision**. IGI Global, 2014.

SHRIVER, D.; ATKINS, P. **Química Inorgânica**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2008.

SILVA, G. P.; SANTOS, A. G.; CUNHA, R. S.; SILVA, P. S. G.; OLIVEIRA, J. A. M. AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DE ELETRODEPÓSITOS DE Ni-W-P OBTIDOS EM CÉLULA DE HULL. **Química Nova**, v. 38, n. 10, p. 1253–1259, 2015.

SOUZA, M. E. P.; LIMA, L.; LIMA, C. R. P.; ZAVAGLIA, C. A. C.; FREIRE, C. M. A. Effects of pH on the electrochemical behaviour of titanium alloys for implant applications. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 20, n. 2, p. 549–552, 2009.

SRIRAMAN, K. R.; RAMAN, S. G. S.; SESHADRI, S. K. Corrosion behaviour of electrodeposited nanocrystalline Ni–W and Ni–Fe–W alloys. **Materials Science & Engineering A**, v. 461, p. 39–45, 2007.

SZCZYGIEL, B.; LASZCZYNSKA, A. Influence of bath concentration and pH on electrodeposition process of ternary Zn-Ni-Mo alloy coatings. **Transactions of the IMF**, v. 92, n. 4, p. 196–202, 2014.

TSYNTSARU, N.; CESIULIS, H.; DONTEN, M.; SORT, J.; PELLICER, E.; PODLAHA-MURPHY, E. J. Modern trends in tungsten alloys electrodeposition with iron group metals. **Surface Engineering and Applied Electrochemistry**, v. 48, n. 6, p. 491–520, 2013.

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

YANG, L. **Techniques For Corrosion Monitoring**. Cambridge England: Woodhead Publishing Limited and CRC Press LCC, 2008.

YAPONTSEVA, Y. S.; DIKUSAR, A. I.; KYBLANOVSKII, V. S. Study of the composition, corrosion, and catalytic properties of Co-W alloys electrodeposited from a citrate pyrophosphate electrolyte. **Surface Engineering and Applied Electrochemistry**, v. 50, n. 4, p. 330–336, 2014.

ZHONG, J.; ZHANG, X.; REN, Y.; YANG, J.; TAN, H.; ZHOU, J. Optimization of *Bacillus subtilis* cell growth effecting jjean-peptide production in fed batch fermentation using central composite design. **Electronic Journal of Biotechnology**, v. 17, n. 3, p. 132–136, 2014.