

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

MIKARLA BAÍA DE SOUSA

**ESTUDO DA LIGA Zn-Ni-Cu-P OBTIDA POR ELETRODEPOSIÇÃO EM AÇO
1020 PARA APLICAÇÃO COMO REVESTIMENTO METÁLICO**

**CAMPINA GRANDE
2021**

MIKARLA BAÍA DE SOUSA

**ESTUDO DA LIGA Zn-Ni-Cu-P OBTIDA POR ELETRODEPOSIÇÃO EM AÇO
1020 PARA APLICAÇÃO COMO REVESTIMENTO METÁLICO**

**Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Química da Universidade Federal
de Campina Grande, em cumprimento às
exigências para obtenção do título de Doutor em
Engenharia Química.**

**Orientadores: Prof. Dr. José Jailson Nicácio Alves.
Prof. Dr. Renato Alexandre Costa
de Santana.**

**CAMPINA GRANDE
2021**

S725e

Sousa, Mikarla Baía de.

Estudo da liga de Zn-Ni-Cu-P obtida por eletrodeposição em aço 1020 para aplicação como revestimento metálico / Mikarla Baía de Sousa. - Campina Grande, 2022.

133 f. : il. Color

Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2021.

"Orientação: Prof. Dr. José Jailson Nicácio Alves, Prof. Dr. Renato Alexandre Costa de Santana".

Referências.

1. Corrosão. 2. Eletrodeposição. 3. Planejamento Experimental. 4. Liga Amorfa. I. Alves, José Jailson Nicácio. II. Santana, Renato Alexandre Costa de. III. Título.

CDU 620.193(043)

MIKARLA BAÍA DE SOUSA

**ESTUDO DA LIGA Zn-Ni-Cu-P OBTIDA POR ELETRODEPOSIÇÃO EM AÇO
1020 PARA APLICAÇÃO COMO REVESTIMENTO METÁLICO**

**Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Química da Universidade Federal
de Campina Grande, em cumprimento às
exigências para obtenção do título de Doutor em
Engenharia Química.**

**Aprovada em 21/12/2021, pela banca examinadora constituída dos seguintes
membros:**

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

Prof. Dr. Renato Alexandre Costa de Santana
UAEM/CCT/UFCG – Orientador

Prof. Dr. André Luiz Fiquene de Brito
UAEQ/CCT/UFCG – Examinador Interno

Prof. Dra. Ana Regina Nascimento Campos
UAEQ/CCT/UFCG – Examinadora Interna

Prof. Dr. Aureliano Xavier dos Santos
UACSA/UFRPE - Examinador Externo

Prof. Dra. Josiane Dantas Costa
FCTS - Examinadora Externa



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA
Rua Aprígio Veloso, 882, - Bairro Universitário, Campina Grande/PB, CEP 58429-900
Telefone: (83) 2101-1100
Site: <http://cct.ufcg.edu.br>

REGISTRO DE PRESENÇA E ASSINATURAS

ATA DA DEFESA PARA CONCESSÃO DO GRAU DE DOUTOR EM ENGENHARIA QUÍMICA, REALIZADA
EM 21 DE DEZEMBRO DE 2021

(Nº 119)

CANDIDATO(A): **Mikarla Baia de Sousa**. COMISSÃO EXAMINADORA: André Luiz Fiquene de Brito, Prof., Dr., UFCG/ Presidente da Sessão e Examinador Interno, José Jailson Nicácio Alves, Prof., Dr., UFCG/ **Orientador**, Renato Alexandre Costa de Santana, Prof., Dr., UFCG/ **Orientador**, Ana Regina Nascimento Campos, Prof.^a, Dr.^a, UFCG/ Examinadora Interna, Aureliano Xavier dos Santos, Prof., Dr., UFRPE/ Examinador Externo, Josiane Dantas Costa, Prof.^a, Dr.^a, FCST/ Examinadora Externa. TÍTULO DA TESE: **“Estudo da Liga Zn-Ni-Cu-P Obtida por Eletrodeposição em Aço 1020 para Aplicação como Revestimento Metálico”**. ÁREA CONCENTRAÇÃO: Desenvolvimento de Processos Químicos - HORA DE INÍCIO: **14:00h** – LOCAL: **Sala Virtual, em virtude da suspensão de atividades na UFCG decorrente do corona vírus**. Em sessão pública, após exposição de cerca de 50 minutos, o(a) candidato(a) foi arguido(a) oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo demonstrado suficiência de conhecimento e capacidade de sistematização, no tema de sua tese, sendo **APROVADO**. Face à aprovação, declara o(a) Presidente da Comissão, achar-se a examinada, legalmente habilitado a receber o **Grau de Doutor**, no domínio da Engenharia Química, cabendo a Universidade Federal de Campina Grande, como direito, providenciar a expedição do Diploma, o que o mesmo faz jus. Na forma regulamentar, foi lavrada a presente ata, que é assinada por mim, Maricé Pereira da Silva - Secretária - do PPGEQ e os membros da Comissão Examinadora e o(a) candidato(a). Campina Grande, 21 de dezembro de 2021.

Maricé Pereira da Silva

Secretária

André Luiz Fiquene de Brito, Prof., Dr., UFCG
Presidente da Comissão e Examinador Interno

José Jailson Nicácio Alves, Prof., Dr., UFCG
Orientador

Renato Alexandre Costa de Santana, Prof., Dr., UFCG
Orientador

Ana Regina Nascimento Campos, Prof.^a, Dr.^a, UFCG

Examinadora Interna

Aureliano Xavier dos Santos, Prof., Dr., UFRPE

Examinador Externo

Josiane Dantas Costa, Prof.^a, Dr.^a, FCST

Examinadora Externa

Mikarla Baia de Sousa

Candidata



Documento assinado eletronicamente por **JOSE JAILSON NICACIO ALVES, PROFESSOR 3 GRAU**, em 21/12/2021, às 16:49, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **ANA REGINA NASCIMENTO CAMPOS, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 21/12/2021, às 16:51, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **Aureliano Xavier dos Santos, Usuário Externo**, em 21/12/2021, às 18:39, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **Josiane Dantas Costa, Usuário Externo**, em 21/12/2021, às 22:43, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **RENATO ALEXANDRE COSTA DE SANTANA, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 22/12/2021, às 20:03, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **ANDRE LUIZ FIQUENE DE BRITO, PROFESSOR 3 GRAU**, em 23/12/2021, às 06:51, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **MARICE PEREIRA DA SILVA, SECRETÁRIA**, em 23/12/2021, às 08:26, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **Mikarla Baia de Sousa, Usuário Externo**, em 21/01/2022, às 11:03, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <https://sei.ufcg.edu.br/autenticidade>, informando o código verificador **2030313** e o código CRC **E1DCC885**.

*Este trabalho é dedicado
aos meus pais Antônio e Socorro,
à minha irmã Mylena e
ao meu esposo Walter.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, primeiramente, por me permitir chegar ao fim de mais uma etapa da minha vida, me dando força, saúde, coragem e determinação para superar todos os obstáculos que encontrei e concluir este trabalho.

Aos meus pais Antônio Fidelis e Maria do Socorro, pelo apoio, exemplo e amor incondicional, que me deram forças para sempre seguir em busca dos meus objetivos. Obrigada por tudo que fizeram e continuam fazendo por mim.

À minha irmã Mylena Baía, pela amizade e incentivo constantes.

Aos meus familiares, pela motivação e por tudo que representam.

Ao meu esposo Walter Belarmino, pelo carinho, incentivo, paciência, amor e companheirismo. Obrigada por sempre acreditar no meu potencial, pela sua colaboração, compreensão e por ser um verdadeiro amigo e companheiro em todos os momentos difíceis.

Aos meus sogros Walter Belarmino e Maria Moura, pelo acolhimento, carinho e cuidado comigo. Às minhas cunhadas Camila, Cydia e Cynthia e aos meus sobrinhos Bianca e Pedro pelo apoio, amizade e por me acolherem tão bem como membro da família.

Ao professor Dr. Renato Santana, meu orientador, por toda orientação, cobrança, compreensão e amizade durante todo o desenvolvimento desta pesquisa e por todos os conselhos valiosos. Meu eterno muito obrigada.

Ao Professor Dr. José Jailson por ter aceitado a orientação e pela compreensão.

Às queridas amigas e colegas de laboratório Josiane Dantas e Nathália Lia Fook, por todo apoio, carinho e auxílio durante o desenvolvimento deste trabalho. Muito obrigada pela sincera amizade.

A todos que fazem parte do Laboratório de Corrosão (LC), UFCG campus Campina Grande, por toda parceria ao longo do desenvolver deste trabalho, em especial a Arthur Filgueira, Heleno Neto, Bianca Evaristo e Raíssa Queiroga.

Ao Laboratório de Eletroquímica e Corrosão (LEC), UFCG campus Cuité, pelas análises de difração de raios-x realizadas.

Ao Laboratório Multidisciplinar de Materiais e Estruturas Ativas (LaMMEA), UFCG campus Campina Grande, pela realização das análises de microscopia eletrônica de varredura e microdureza.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFCG, pelo suporte e viabilização do desenvolvimento deste doutorado.

À Capes pelo apoio financeiro e fomento à pesquisa desenvolvida.

A todos os envolvidos direta e indiretamente que possibilitaram e contribuíram para a realização e desenvolvimento da pesquisa.

*“No fim tudo dá certo, e se não deu certo é
porque ainda não chegou ao fim.”*

(Fernando Sabino)

RESUMO

O processo de corrosão está constantemente transformando os materiais metálicos de modo que a durabilidade e o desempenho dos mesmos deixem de satisfazer os fins a que se destinam. Uma forma de se minimizar a corrosão em materiais metálicos é revesti-los com outros materiais. A eletrodeposição é um método muito utilizado na obtenção de revestimentos metálicos resistentes à corrosão e ao desgaste mecânico. Através da eletrodeposição é possível obter ligas metálicas, as quais são geralmente preparadas com o intuito de melhorar as propriedades dos seus constituintes iniciais. O estudo proposto tem como objetivo otimizar as variáveis densidade de corrente, temperatura do banho e concentração de fósforo e obter a liga Zn-Ni-Cu-P, caracterizando-a quanto à morfologia, composição da liga, estrutura, microdureza e resistência à corrosão. Para a otimização do processo de eletrodeposição da liga foi utilizado um planejamento fatorial completo 2^3 . Estudou-se o processo de eletrodeposição da liga sobre um substrato de aço 1020, utilizando um banho contendo sulfato de cobre, sulfato de zinco, sulfato de níquel, citrato de sódio, hipofosfito de sódio e isento de cianeto. Foi obtido pela primeira vez um revestimento de Zn-Ni-Cu-P pelo processo de eletrodeposição. Foi observado que a elevação da densidade de corrente favoreceu o aumento do Ni, Cu e P e a diminuição do teor de Zn. O aumento da temperatura provocou o aumento do teor de Ni, Cu e P e a diminuição do teor de Zn. A elevação da concentração do hipofosfito de sódio favoreceu o aumento do Zn, Ni e P e a diminuição do teor de Cu. Os revestimentos foram brilhantes e aderentes ao substrato de aço. A morfologia da superfície dos revestimentos apresentou comportamento amorfo e a presença de nódulos e trincas na superfície. Com relação aos testes de corrosão, verificou-se que o teor de níquel nos revestimentos obtidos afetou diretamente a sua resistência à corrosão, pois um aumento no teor de níquel diminuiu a resistência à corrosão dos revestimentos. Os valores ótimos encontrados através da polarização potenciodinâmica linear foram: densidade de corrente catódica de 55 mA/cm², temperatura de 50 °C e concentração de fósforo de 0,07 M; com esses parâmetros foi possível alcançar um potencial de corrosão de -0,614 V, uma resistência à polarização de 1,7309 K Ω e uma corrente de corrosão de 18,645 μ A. Os ensaios de impedância eletroquímica confirmaram os resultados obtidos pelos ensaios de polarização potenciodinâmica.

Palavras-chave: Eletrodeposição. Corrosão. Planejamento experimental. Liga amorfa.

ABSTRACT

The corrosion process is constantly transforming metallic materials so that their durability and performance no longer satisfy their intended purpose. One way to minimize corrosion in metallic materials is to coat them with other materials. Electrodeposition is a method widely used to obtain metallic coatings resistant to corrosion and mechanical wear. Through electrodeposition it is possible to obtain metallic alloys, which are generally prepared in order to improve the properties of their initial constituents. The proposed study aims to optimize the current density, bath temperature and phosphorus concentration variables and obtain the Zn-Ni-Cu-P alloy, characterizing it in terms of morphology, alloy composition, structure, microhardness and corrosion resistance. For the optimization of the alloy electrodeposition process, a 2^3 full factorial design was used. The electrodeposition process of the alloy on a 1020 steel substrate was studied, using a bath containing copper sulfate, zinc sulfate, nickel sulfate, sodium citrate, sodium hypophosphite and cyanide-free. A Zn-Ni-Cu-P coating was obtained for the first time by the electrodeposition process. It was observed that the increase in current density favored the increase of Ni, Cu and P and the decrease of the Zn content. The increase in temperature caused an increase in the content of Ni, Cu and P and a decrease in the content of Zn. The increase in sodium hypophosphite concentration favored an increase in Zn, Ni and P and a decrease in Cu content. The coatings were shiny and adherent to the steel substrate. The surface morphology of the coatings showed amorphous behavior and the presence of nodules and cracks on the surface. Regarding the corrosion tests, it was found that the nickel content in the coatings obtained directly affected their corrosion resistance, since an increase in the nickel content decreased the corrosion resistance of the coatings. The optimal values found through linear potentiodynamic polarization were: cathodic current density of 55 mA/cm², temperature of 50 °C and phosphorus concentration of 0.07 M; with these parameters it was possible to reach a corrosion potential of -0.614 V, a polarization resistance of 1.7309 KΩ and a corrosion current of 18.645 μA. The electrochemical impedance tests confirmed the results obtained by the potentiodynamic polarization tests.

Keywords: Electrodeposition. Corrosion. Experimental design. Amorphous alloy.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Comparação representativa entre um material amorfo (SiO_2) e um material cristalino (Si).	35
Figura 2 - Arranjo experimental para a determinação do potencial de corrosão.....	42
Figura 3 - Disposição de um eletrodo de calomelano num capilar de Luggin.....	42
Figura 4 - Esquema do sistema ligando os fatores (variáveis de entrada) às respostas (variáveis de saída).	46
Figura 5 - Modelo de superfície de resposta.	51
Figura 6 - Esquema ilustrativo do fenômeno de difração de raios-x (Lei de Bragg).	54
Figura 7 - Diagonais (d_1 e d_2) formadas pelos vértices opostos da base da pirâmide.....	56
Figura 8 - Curva de polarização esquemática mostrando a extrapolação de Tafel.	59
Figura 9 - Arranjo experimental típico para a realização das medidas de impedância em sistemas eletroquímicos.	61
Figura 10 - Representação do (a) circuito equivalente de uma interface em corrosão metal/solução e (b) Diagrama de Nyquist correspondente.....	64
Figura 11 - Difratoogramas de raios-x para um material cristalino e para um material amorfo.	65
Figura 12 - Estruturas atômicas de sólido amorfo (à esquerda (a)) e um cristalino (à direita (b))......	67
Figura 13 - Equipamentos utilizados na eletrodeposição.....	73
Figura 14 - Espectrômetro de energia dispersiva de raios-x da Shimadzu.	74
Figura 15 - Ultra-microdurômetro da marca Shimadzu modelo DUH-211.	75
Figura 16 - Esquema de montagem da célula de corrosão.....	76
Figura 17 - Potenciostato Autolab PG STATE 302 N.....	77
Figura 18 - Gaiola de Faraday utilizada nos ensaios de corrosão.....	77
Figura 19 - Difratomômetro de raios-x modelo XDR-6100 da Shimadzu.	78
Figura 20 - Microscópio eletrônico de varredura Shimadzu Tescan VEGA3.	79
Figura 21 - Superfície de resposta do efeito da densidade de corrente versus a temperatura tendo como resposta o teor de zinco (at%) nos revestimentos.....	82
Figura 22 - Superfície de resposta do efeito da densidade de corrente versus a concentração de fósforo tendo como resposta o teor de zinco (at%) nos revestimentos.	83

Figura 23 - Superfície de resposta do efeito da temperatura versus a concentração de fósforo tendo como resposta o teor de zinco (at%) nos revestimentos.	83
Figura 24 - Gráfico de pareto para o teor de zinco (at%) nos revestimentos.	86
Figura 25 - Superfície de resposta do efeito da densidade de corrente versus a temperatura tendo como resposta o teor de níquel (at%) nos revestimentos.	86
Figura 26 - Superfície de resposta do efeito da densidade de corrente versus a concentração de fósforo tendo como resposta o teor de níquel (at%) nos revestimentos.	87
Figura 27 - Superfície de resposta do efeito da temperatura versus a concentração de fósforo tendo como resposta o teor de níquel (at%) nos revestimentos.	88
Figura 28 - Gráfico de pareto para o teor de níquel (at%) nos revestimentos.	90
Figura 29 - Superfície de resposta do efeito da densidade de corrente versus a temperatura tendo como resposta o teor de cobre (at%) nos revestimentos.	90
Figura 30 - Superfície de resposta do efeito da densidade de corrente versus a concentração de fósforo tendo como resposta o teor de cobre (at%) nos revestimentos.	91
Figura 31- Superfície de resposta do efeito da temperatura versus a concentração de fósforo tendo como resposta o teor de cobre (at%) nos revestimentos.	92
Figura 32 - Gráfico de pareto para o teor de cobre (at%) nos revestimentos.	94
Figura 33 - Superfície de resposta do efeito da densidade de corrente versus a temperatura tendo como resposta o teor de fósforo (at%) nos revestimentos.	94
Figura 34 - Superfície de resposta do efeito da densidade de corrente versus a concentração de fósforo tendo como resposta o teor de fósforo (at%) nos revestimentos.	95
Figura 35 - Superfície de resposta do efeito da temperatura versus a concentração de fósforo tendo como resposta o teor de fósforo (at%) nos revestimentos.	96
Figura 36 - Gráfico de pareto para o teor de fósforo (at%) nos revestimentos.	98
Figura 37 - Superfície de resposta do efeito da densidade de corrente versus a temperatura tendo como resposta a microdureza.	99
Figura 38 - Superfície de resposta do efeito da densidade de corrente versus a concentração de fósforo tendo como resposta a microdureza.	100
Figura 39 - Superfície de resposta do efeito da temperatura versus a concentração de fósforo tendo como resposta a microdureza.	101
Figura 40 - Gráfico de pareto para a microdureza.	103

Figura 41 - Curvas de polarização potenciodinâmica da liga Zn-Ni-Cu-P.	104
Figura 42 - Diagramas de impedância eletroquímica da liga Zn-Ni-Cu-P.	106
Figura 43 - Superfície de resposta do efeito da densidade de corrente versus a temperatura tendo como resposta o potencial de corrosão.	107
Figura 44 - Superfície de resposta do efeito da densidade de corrente versus a concentração de fósforo tendo como resposta o potencial de corrosão.	108
Figura 45 - Superfície de resposta do efeito da temperatura versus a concentração de fósforo tendo como resposta o potencial de corrosão.	108
Figura 46 - Gráfico de pareto para o potencial de corrosão (E_{Corr}).	110
Figura 47 - Superfície de resposta do efeito da temperatura versus a densidade de corrente tendo como resposta a corrente de corrosão.	111
Figura 48 - Superfície de resposta do efeito da densidade de corrente versus a concentração de fósforo tendo como resposta a corrente de corrosão.	111
Figura 49 - Superfície de resposta do efeito da concentração de fósforo versus a temperatura tendo como resposta a corrente de corrosão.	112
Figura 50 - Gráfico de pareto para a corrente de corrosão (I_{Corr}).	114
Figura 51 - Superfície de resposta do efeito da densidade de corrente versus a temperatura tendo como resposta a resistência à polarização (R_p).	114
Figura 52 - Superfície de resposta do efeito da densidade de corrente versus a concentração de fósforo tendo como resposta a resistência à polarização (R_p).	115
Figura 53 - Superfície de resposta do efeito da temperatura versus a concentração de fósforo tendo como resposta a resistência à polarização (R_p).	115
Figura 54 - Gráfico de pareto para a resistência à polarização (R_p).	117
Figura 55 - Difração de raios-x dos experimentos 3 e 9 (liga Zn-Ni-Cu-P).	118
Figura 56 - Micrografias do experimento 3 eletrodepositado, com ampliação de 1000X e 2000X.	119
Figura 57 - Micrografias do experimento 9 eletrodepositado, com ampliação de 1000X e 2000X.	120

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição do banho eletrolítico da liga Zn-Ni-Cu-P.....	70
Tabela 2 - Níveis reais e codificados das variáveis do planejamento fatorial 2^3	71
Tabela 3 - Parâmetros utilizados na eletrodeposição.....	73
Tabela 4 - Resultados de composição química da liga Zn-Ni-Cu-P.....	81
Tabela 5 - Resultados da ANOVA para a concentração de zinco (at%).....	85
Tabela 6 - Resultados da ANOVA para o teor de níquel (at%) nos revestimentos.....	89
Tabela 7 - Resultados da ANOVA para o teor de cobre (at%) nos revestimentos.....	93
Tabela 8 - Resultados da ANOVA para o teor de fósforo (at%) nos revestimentos.	97
Tabela 9 - Resultados de microdureza da liga Zn-Ni-Cu-P.	98
Tabela 10 - Resultados da ANOVA para a microdureza.	102
Tabela 11 - Resultados obtidos através da polarização potenciodinâmica.	103
Tabela 12 - Resultados da ANOVA para o potencial de corrosão (E_{Corr}).....	109
Tabela 13 - Resultados da ANOVA para a corrente de corrosão (I_{Corr}).	113
Tabela 14 - Resultados da ANOVA para a resistência à polarização (R_p).....	116

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

ANOVA – Análise de variância

ASM - American Society for Metals (Sociedade Americana para Metais)

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

CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

CCT – Centro de Ciências e Tecnologia

CE – Contra eletrodo

CES – Centro de Educação e Saúde

DCCR - Delineamento Composto Central Rotacional

DRH – Reação de desprendimento de hidrogênio

DRX – Difração de raios-x

ECS – Eletrodo de calomelano saturado

EDS - Energia dispersiva de raios-x

EDX - Energia dispersiva de raios-x

EIE – Espectroscopia de impedância eletroquímica

ER – Eletrodo de referência

ET – Eletrodo de trabalho

LaMMEA – Laboratório Multidisciplinar de Materiais e Estruturas Ativas

LC – Laboratório de Corrosão

LEC – Laboratório de Eletroquímica e Corrosão

MCA - Analisador multicanal

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MSR – Metodologia de superfícies de respostas

OCP – Potencial de circuito aberto

PIB – Produto interno bruto

PGSTAT – Potenciostato e galvanostato

pH – Potencial hidrogeniônico

PP – Polarização potenciodinâmica

SAE - Society of Automotive Engineers (Sociedade de Engenheiros Automotivos)

SEM - Scanning Electron Microscopy (Microscopia Eletrônica de Varredura)

UAEM - Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica

UACSA – Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho

UAEQ – Unidade Acadêmica de Engenharia Química

UAEM – Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica

UFCG - Universidade Federal de Campina Grande

UFERSA – Universidade Federal Rural do Semi-Árido

UFRPE – Universidade Federal Rural de Pernambuco

LISTA DE SÍMBOLOS

%	Porcentagem	[Por cento]
A	Corrente	[Ampère]
at %	Fração atômica de composição química	[at%]
atm	Pressão	[atm]
B	Elemento químico boro	[-]
b_a	Constante de Tafel anódica	[mV/dec]
b_c	Constante de Tafel catódica	[mV/dec]
Co	Elemento químico cobalto	[-]
Cu	Elemento químico cobre	[-]
E_{Corr}	Potencial de corrosão	[Volts]
f	Frequência	[Hertz]
F	Constante de Faraday	[C/mol]
Fe	Elemento químico ferro	[-]
g	Unidade de massa	[Grama]
H	Elemento químico hidrogênio	[-]
HV	Microdureza Vickers	[HV]
i	Corrente elétrica	[Ampère]
I_{Corr}	Corrente de corrosão	[Ampère]
Li	Elemento químico lítio	[-]
M	Concentração molar	[Mol por litro]
m	Unidade de comprimento	[Metro]
m^2	Unidade de área	[Metro quadrado]
Na	Elemento químico sódio	[-]
Ni	Elemento químico níquel	[-]
P	Elemento químico fósforo	[-]
R	Resistência	[Ω]
R^2	Coefficiente de determinação	[-]
R_p	Resistência de polarização	[Ω]
R_s	Resistência da solução	[Ω]
Sc	Elemento químico escândio	[-]
Si	Elemento químico silício	[-]

t	Tempo	[Segundos, minutos]
T	Temperatura	[°C graus Celsius]
Ti	Elemento químico titânio	[-]
U	Elemento químico urânio	[-]
V	Tensão	[Volts]
X	Reatância	[Ω]
Z	Impedância	[Ω]
Zn	Elemento químico zinco	[-]
η	Sobrepotencial	[Volts]
ω	Frequência angular	[rad/s]

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
1.1 OBJETIVOS.....	22
1.1.1 Objetivo geral	22
1.1.2 Objetivos Específicos	22
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1 Eletrodeposição	23
2.1.1 Tipos de codeposição	25
2.2 Variáveis que afetam a Eletrodeposição	27
2.2.1 Composição do Banho Eletrolítico	27
2.2.2 Influência do pH.....	29
2.2.3 Efeito da Temperatura.....	29
2.2.4 Efeito da Densidade de Corrente	30
2.3 Ligas de Zn-Ni-Cu.....	32
2.4 Incorporação de Fósforo	34
2.5 Corrosão	36
2.5.1 Potencial de eletrodo	38
2.5.2 Polarização.....	39
2.5.3 Passivação	40
2.5.4 Potencial de corrosão	41
2.6 Preparação do Substrato.....	43
2.7 Planejamento Experimental	46
2.8 Metodologia de Superfícies de Respostas (MSR)	49
2.9 ANOVA	51
2.10 Caracterização das Ligas Metálicas	53
2.10.1 Energia Dispersiva de Raios-x	53
2.10.2 Microdureza.....	55
2.10.3 Resistência à corrosão	57
2.10.4 Difração de Raios-x	64
2.10.5 Microscopia Eletrônica de Varredura	67
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	69
3.1 Preparação do Banho Eletrolítico.....	69

3.2	Preparação do Substrato.....	70
3.3	Planejamento Experimental	71
3.4	Eletrodeposição	72
3.5	Energia Dispersiva de Raios-x	74
3.6	Microdureza	74
3.8	Ensaio de Corrosão	75
3.9	Difração de Raios-x	77
3.10	Microscopia.....	78
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	80
4.1	Caracterização dos Revestimentos	80
4.1.1	<i>Composição química</i>	80
4.1.2	<i>Microdureza</i>	98
4.1.3	<i>Resistência à corrosão</i>	103
4.1.4	<i>Difração de raios-x</i>	117
4.1.5	<i>Morfologia</i>	118
5	CONCLUSÕES	121
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	122
	REFERÊNCIAS	123

1 INTRODUÇÃO

O processo de corrosão causa a deterioração do material, produzindo alterações prejudiciais e indesejáveis na sua estrutura. Sendo o produto da corrosão um elemento diferente do material original, a liga acaba perdendo suas qualidades essenciais, tais como resistência mecânica, elasticidade, ductilidade, estética, etc. (AZEVEDO *et al.*, 2020). Mediante estes problemas que abrangem diversas áreas, causando gastos econômicos e riscos de vida, o estudo da corrosão, no que se refere a melhor forma de evitá-la ou até mesmo minimizá-la, tem crescido e se mostrado importante do ponto de vista tecnológico, econômico e social na preservação da natureza e do homem (CASCIANO, 2009).

A relevância econômica do trabalho pode ser destacada com base em estatísticas realizadas em países desenvolvidos, que mostram que cerca de 5% do produto interno bruto (PIB) são gastos com desgastes causados pela corrosão. Os danos causados pela corrosão somam cifras da ordem de bilhões de dólares anualmente. No mercado dos Estados Unidos, por exemplo, calculam-se gastos da ordem de 150-200 milhões de dólares/ano em pesquisas, devido às muitas aplicações nas indústrias aeroespaciais, automotivas, químicas, minerais e de transporte (NACE, 2016). Em 2019, por exemplo, o Brasil teve um gasto equivalente a 4% do PIB (R\$ 290 bilhões) com manutenção da corrosão (NEXA RESOURCES, 2020).

Uma forma de se minimizar a corrosão em materiais metálicos é revesti-los com outros materiais que apresentam características mais nobres (TORABINEJAD *et al.*, 2017). Dessa forma, o revestimento metálico é uma das formas de prevenção anticorrosiva (NOCE *et al.*, 2014). Dentre as técnicas para obtenção de revestimentos, a eletrodeposição vem sendo utilizada para obtenção destes através de ligas que melhoram a resistência à corrosão, devido às mesmas obterem materiais com propriedades físicas, químicas e ou morfológicas específicas, além de poder revestir peças com geometrias complexas e de diferentes tamanhos (TIAN E CHENG, 2007).

A eletrodeposição é o processo pelo qual um revestimento metálico é aplicado sobre uma superfície através de uma corrente elétrica, geralmente contínua. A deposição pode ser feita em superfície condutora (metais e ligas metálicas: aço carbono, latão) ou não condutora (plásticos, couro, madeira) (GENTIL, 2017) e possibilita o controle de parâmetros experimentais, como composição da solução eletrolítica, temperatura de deposição, densidade de corrente aplicada, carga a ser depositada e pH da solução. O controle destes parâmetros

favorece o estudo das características físicas e químicas dos revestimentos (WHITE; BOCKRIS; CONWAY, 2008).

Houve um crescente aumento na busca por revestimentos metálicos com aplicação na engenharia capazes de apresentar boas propriedades mecânicas em situações severas de aplicação, incluindo-se neste grupo de propriedades a resistência ao desgaste, permitindo que seja possível aliar características específicas do substrato com outras em que só seja possível atingir através da aplicação de outro material (GOETTEMS E FERREIRA, 2017).

Revestimentos de zinco eletrodepositado têm sido utilizados há muito tempo na indústria automobilística, visando à obtenção de revestimentos com boa resistência à corrosão (TOMACHUK *et al.*, 2002). No entanto, a busca por revestimentos cada vez mais resistentes, têm levado os pesquisadores a rever os requisitos de revestimentos protetores e buscar ligas alternativas.

Outro tipo de revestimento que está recebendo atenção especial nos últimos anos devido à sua grande versatilidade é o de níquel, que vem ganhando mais e mais espaço em diversos setores da indústria tais como automotiva, alimentícia, extrativa, óleo e gás, etc. (VASILACHE *et al.*, 2010). Até pouco tempo atrás, revestimentos de níquel com adição de fósforo eram amplamente utilizados onde se necessitava ótima resistência à corrosão devido à sua ótima performance neste quesito e ancorado pela sua reconhecida característica amorfa (JIAQIANG *et al.*, 2005).

Nos últimos anos (DA SILVA *et al.*, 2020; NING *et al.*, 2019; ALIZADEH e SAFAEI, 2018), o interesse pela eletrodeposição das ligas à base de cobre tem aumentado, devido as suas propriedades, tais como alta condutividade elétrica, resistência mecânica, boa resistência à corrosão, alta condutividade térmica e boas propriedades catalíticas (SILVA, 2006). Dentre essas, destacam-se as ligas de cobre-zinco e cobre-níquel. Por exemplo, as ligas de Cu-Zn são utilizadas como material elétrico em dispositivos microeletrônicos, conectores automotivos, máquinas elétricas e instrumentos eletrônicos (ALMEIDA, DE *et al.*, 2011). A liga Cu-Ni é muito utilizada nas indústrias químicas e metalúrgicas e vem sendo utilizada na fabricação de computadores portáteis, telefones celulares e chips (BASKARAN *et al.*, 2006).

A liga Cu-Zn-Ni foi estudada em trabalho anterior (SOUSA, 2015) e seus resultados se mostraram bastante satisfatórios, então visto que a liga obtida se apresenta bastante promissora, a inclusão de fósforo pode se mostrar bastante interessante do ponto de vista econômico, já que o fósforo pode tornar a liga amorfa e tende a aumentar a sua resistência à corrosão (LONYUK; APACHITEI; DUSZCZYK, 2007).

Com relação à eletrodeposição de zinco-níquel-cobre-fósforo, não há relatos (ao conhecimento do autor) na literatura sobre essa liga. Sendo assim, torna-se interessante estudar o processo de eletrodeposição desta liga que poderia oferecer uma visão sobre a composição, características estruturais e morfológicas das ligas resultantes e resistência à corrosão destes revestimentos.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Obter revestimentos da liga metálica Zn-Ni-Cu-P eletrodepositados em substrato de aço.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Desenvolver ligas eletrodepositadas de Zn-Ni-Cu com adição de fósforo (P) sobre o substrato de aço SAE 1020;
- Avaliar a influência dos parâmetros densidade de corrente, temperatura e concentração de fósforo em função da resistência à corrosão, utilizando o planejamento experimental;
- Determinar a composição química dos revestimentos;
- Caracterizar os revestimentos quanto à morfologia, microdureza e amorficidade;
- Estudar o comportamento corrosivo dos revestimentos, por meio da técnica de polarização potenciodinâmica (PP);
- Monitorar o processo de corrosão por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Eletrodeposição

A eletrodeposição de metais e ligas permite a obtenção de materiais que podem ser utilizados numa variedade de aplicações (HAMID e HASSAN, 2012), desde que os depósitos obtidos apresentem propriedades convenientes, tais como: resistência à corrosão, resistência ao desgaste, propriedades magnéticas e ópticas desejadas, etc. Todas estas características dependem da composição química e da microestrutura obtida em revestimentos e/ou da topografia da superfície do metal tratado. Deste modo, os processos de eletrodeposição vêm sendo intensivamente estudados com o objetivo de controlar a microestrutura e composição dos depósitos, visando à otimização de propriedades que melhorem seu desempenho para as diferentes aplicações (GARCIA, 2019).

A eletrodeposição é o método mais importante para a produção comercial de películas protetoras. É um processo comumente utilizado, pois se consegue revestimento muito fino e relativamente livre de poros, evitando-se excesso do metal eletrodepositado. A partir do momento em que a técnica da eletrodeposição passou a ser utilizada na produção de filmes finos e multicamadas, ela passou a ter um papel de destaque na indústria. Além do mais, a eletrodeposição se apresenta como sendo uma técnica de baixo custo de implantação e de produção (BELTOWSKA-LEHMAN, 2012). As coberturas por eletrodeposição são de espessuras mais uniformes do que as obtidas por imersão a quente, menos porosas do que as vaporizadas e de maior pureza. O método permite facilmente o controle da espessura da camada depositada.

Devido à sua facilidade de aplicação em substratos com as mais variadas formas e tamanhos possíveis, este processo é adequado quando se tem peças relativamente pequenas como parafusos e rebites, chapas e fios produzidos em processos contínuos. Para que seja possível obter eletrodepósitos com as características físicas e químicas desejadas é necessário inicialmente entender o processo de eletrodeposição; portanto, é importante lembrar que um grande número de variáveis deve ser considerado no estudo de eletrodeposição. Isto faz com que diferentes técnicas eletroquímicas possam ser empregadas nestes estudos e que haja uma grande inter-relação de diferentes áreas para estudar a cinética de formação de recobrimentos metálicos e em seguida caracterizar o material formado (MARTINS, 2009).

O processo de eletrodeposição consiste basicamente na imersão da peça a ser revestida em um recipiente contendo o eletrólito e um contra-eletródo que é a constituição essencial de uma célula eletrolítica. Os dois eletrodos são conectados a uma fonte de energia externa para que seja possível a corrente fluir, ou seja, é aplicada uma diferença de potencial por meio de uma fonte de energia externa de modo a provocar uma redução em um dos eletrodos, chamado cátodo, e uma oxidação no outro chamado ânodo. Sendo assim, o objeto a ser revestido (cátodo) é conectado ao terminal negativo da fonte de energia externa, de tal modo que os íons metálicos são reduzidos a átomos de metal na superfície dele formando o depósito (GAMBURG e ZANGARI, 2011; ZOLDAN, 2007).

De acordo com a lei de Faraday para a eletrólise, a quantidade de todos os elementos liberados no cátodo ou no ânodo durante a eletrólise é proporcional à quantidade de eletricidade que se passa através da solução. Desde que no cátodo, íons hidrogênio sejam descarregados ao mesmo tempo em que os íons metálicos, a eficiência do processo pode ser, e geralmente é menor que 100%. De qualquer modo, sob quaisquer condições, a espessura do depósito é proporcional ao tempo de deposição (TICIANELLI e GONZALEZ, 2005).

O ânodo desta célula é, geralmente, do mesmo metal a ser depositado, mas pode ser também de algum material altamente condutor (inerte como a platina), insolúvel no banho nas condições atuantes. Dessa forma, devido à diferença de potencial, os íons metálicos entram na solução por dissolução, movem-se na direção do cátodo, onde são depositados na forma metálica (MOURA, 2005).

No caso de eletrodeposição de ligas além dos aspectos relatados acima, deve-se analisar a possibilidade da codeposição dos metais. A codeposição de dois metais A e B ocorre a velocidades apreciáveis quando em uma determinada densidade de corrente os potenciais de redução de dois metais se igualam. A pré-condição para formação de qualquer liga é a codeposição dos metais em velocidades apreciáveis. A modificação de parâmetros como densidade de corrente, a concentração de íons metálicos e a alteração da composição das soluções fazem com que seja induzida a codeposição, mesmo no caso em que os potenciais reversíveis sejam diferentes. Observa-se então que uma das primeiras etapas na investigação do processo de eletrodeposição de ligas é desenvolver o banho de eletrodeposição, ou seja, as soluções que serão utilizadas no processo. Isto requer um conhecimento prático da eletroquímica dos elementos que constituirão a liga, da solubilidade de seus sais e da química de seus complexos (SANTANA, 2003).

Após a elaboração de um banho de eletrodeposição conveniente, a próxima etapa a ser investigada é o efeito de todas as variáveis que influenciam na composição dos eletrodepósitos. Estas variáveis são de dois tipos: i) variáveis de composição, tais como a natureza dos complexos, aditivos, pH, concentração e razão molar entre os íons metálicos e ii) variáveis de operação, como densidade de corrente, temperatura e agitação. Estas variáveis exercem influência direta sobre o caráter do depósito e estão relacionadas entre si de tal forma que se uma delas for alterada, haverá alteração nas outras (HALIM *et al.*, 2012).

A preparação da superfície dos substratos sobre os quais se deseja efetuar a eletrodeposição é extremamente importante para a obtenção de coberturas aderentes, compactas e homogêneas. Inicialmente é fundamental para o êxito da eletrodeposição que a peça esteja perfeitamente limpa. Muitos pesquisadores acrescentam aditivos orgânicos na solução para o controle das propriedades morfológicas e mecânicas dos depósitos. Estes parâmetros agem direta ou indiretamente no processo de eletrodeposição, tendo influência nas propriedades morfológicas e estruturais dos depósitos. Com base no exposto acima, pode-se concluir que estudar o processo de eletrodeposição de uma determinada liga envolve, além de um conhecimento de diversas áreas, um critério para escolha do material que irá compor esta liga.

2.1.1 Tipos de codeposição

Brenner (1963) classificou as ligas eletrodepositadas em cinco classes distintas de codeposição, levando em consideração a composição do depósito, sendo estas:

- **Codeposição Regular:** ocorre quando o processo está sendo controlado por difusão. A difusão ocorre devido à diferença de concentração da espécie a ser depositada em função da posição (gradiente). Para eletrólitos não muito concentrados, o crescimento do depósito na superfície do eletrodo é controlado pelo transporte de massa difusivo (regime difusivo). Para eletrólitos muito concentrados, o crescimento da camada depositada é controlado pela taxa das reações de oxirredução (regime cinético) (ZOLDAN, 2007). Os efeitos das variáveis do processo na composição dos depósitos são determinados pelas mudanças na concentração dos íons metálicos na camada de difusão catódica e são, conseqüentemente, previstos pela teoria de difusão. A porcentagem do metal mais nobre eletrodepositado é aumentada pela diminuição da densidade de corrente, elevação da temperatura, aumento

da concentração total do metal e agitação. Este tipo de codeposição ocorre geralmente em banhos contendo íons metálicos livres, mas pode ocorrer também com íons metálicos complexados. Nesta classe podem-se encontrar ligas de estanho-chumbo, bismuto-cobre etc.

- **Codeposição Irregular:** caracteriza-se por ser controlada em maior extensão pelo potencial de ativação do que pelo fenômeno de difusão. Os efeitos de algumas variáveis do processo influenciam na composição dos eletrodepósitos de acordo com a teoria de difusão, entretanto outras variáveis podem ter comportamento contrário a esta teoria. Também se observa um efeito menor das variáveis do processo na composição dos eletrodepósitos em relação a um sistema regular. A codeposição ocorre geralmente em soluções contendo íons complexos. Nesta classe, podem ser incluídas ligas de cobre-zinco e cobre-estanho em soluções de cianeto.
- **Codeposição de Equilíbrio:** caracteriza-se pela deposição a partir de uma solução que está em equilíbrio químico com os metais eletrodepositados. Este sistema é o único em que a razão molar dos íons metálicos no banho é igual à razão dos metais no eletrodepósito. Poucas ligas que pertencem a este grupo são conhecidas. Dentre elas pode-se citar: cobre-níquel, eletrodepositada a partir de banhos de tiosulfato; estanho-chumbo e cobre-bismuto eletrodepositadas a partir de banhos ácidos.
- **Codeposição Anômala:** é o tipo de deposição onde o metal menos nobre é depositado preferencialmente. Esta característica ocorre somente sob condições bem determinadas de concentração e variáveis de operação. Pode ocorrer com íons livres ou complexados e está frequentemente associada à eletrodeposição de ligas contendo um dos três metais do grupo do ferro (cobalto, níquel e ferro).
- **Codeposição Induzida:** caracteriza-se pela deposição de ligas contendo metais como molibdênio, tungstênio ou germânio. Estes metais não podem ser eletrodepositados na forma metálica individualmente, mas se depositam formando ligas com metais do grupo do ferro.

Os três primeiros são denominados de codeposição normal, pois se caracterizam por apresentarem a deposição preferencial do metal mais nobre. Os dois últimos são denominados de codeposição anormal porque há deposição preferencial do metal menos nobre.

2.2 Variáveis que afetam a Eletrodeposição

As teorias e métodos utilizados para a obtenção das ligas eletrodepositadas são quase que totalmente baseados no empirismo. Cada variável tem influência independente ou dependente com uma ou mais variáveis dependendo de cada liga estudada, daí a dificuldade de se conseguir resultados satisfatórios acerca desse assunto.

As variáveis que influenciam este sistema são distribuídas em variáveis do banho e variáveis operacionais. As variáveis do banho são representadas pela composição do banho eletrolítico e pelo seu pH; as variáveis de operação englobam a temperatura do sistema, a densidade de corrente e relações geométricas dos eletrodos (PRASAD, 2000; SANTANA, 2003).

Essas variáveis determinam a qualidade dos depósitos obtidos. Assim, podem conseguir-se depósitos de alta qualidade ou de baixa. Os depósitos de alta qualidade são caracterizados por serem contínuos, uniformes, não porosos, terem boa aderência ao substrato, devem ser finamente granulados, brilhantes e lustrosos, além de serem duros e dúcteis. (GADAG e SHETTY, 2007).

2.2.1 Composição do Banho Eletrolítico

As soluções eletrolíticas consistem em um conjunto de componentes adicionados a concentrações específicas para cada tipo de banho, os quais em conjunto ou isoladamente exercem funções chave no desempenho geral durante a eletrodeposição. De forma geral, os principais componentes de um banho e sua função são mostrados no quadro 1.

Quadro 1 - Funções específicas dos componentes de um banho eletrolítico.

Componentes do banho eletrolítico	Função específica dos componentes
Sais simples	O íon do metal que se quer depositar é o componente essencial de um banho.
Complexantes	Em meio alcalino, os íons dos metais eletrodepositáveis, são soluções somente complexados. Denomina-se complexo, os compostos formados pela união, em proporções estequiométricas, de moléculas capazes de

	existirem independentemente, mas que juntas formam uma nova substância, com outras propriedades. A necessidade do uso de complexantes está ligada à necessidade de uso de banhos alcalinos.
Tampões de pH	São eletrólitos com baixa capacidade de dissociação, que tendem a estabilizar o pH de uma solução dentro de uma certa faixa. Uma solução normalmente usada como solução tampão é o ácido bórico (H_3BO_3).
Tensoativos	São substâncias orgânicas que devido à elevada adsorção, baixam a tensão interfacial entre o eletrodo e a solução, aumentando a “molhabilidade” do eletrodo pela solução.
Agentes de corrosão anódica	São substâncias usadas com a finalidade de dissolver filmes anódicos, especialmente os maus condutores elétricos, que se formam em alta densidade de corrente. A presença destes filmes polariza o anodo, baixam o potencial anódico a um valor capaz de passivá-lo, sendo que a reação predominante passa a ser a descarga de oxigênio.
Íons bom condutores	São íons de alta molhabilidade obtidos de eletrólitos com elevada dissociação. Quando se formam filmes de produtos insolúveis sobre o anodo, a polarização cresce e a densidade de corrente cai acentuadamente. Por isso, a adição de íons corrosivos como cloretos ou complexantes, que ao solubilizarem filmes, aumentam a condutividade da solução.
Aditivos para brilho	São espécies químicas adicionadas em pequenas quantidades aos banhos, com a finalidade de obter eletrodepósitos com brilho especular, pela formação de cristais pequenos. Em geral estes aditivos foram descobertos empiricamente e são muito específicos, variando com o tipo de metal e de banho e atuando sob condições operacionais definidas (temperatura, densidade

	de corrente).
--	---------------

Fonte: MALLETT, 2000.

2.2.2 Influência do pH

O pH do banho eletrolítico influencia o potencial da descarga do hidrogênio, a precipitação das inclusões básicas no resíduo, a composição dos complexos com os metais a serem depositados e o grau de adsorção dos agentes de adição. Como é inviável prever estes fatores, não é possível prognosticar o melhor intervalo de pH para uma determinada eletrodeposição, se não, pelo empirismo (SANTANA *et al.*, 2010).

Os depósitos são afetados por dois motivos principais causados pela variação do pH. Um deles é a evolução de hidrogênio que ocorre no cátodo para valores muito baixos de pH. O outro é a precipitação de hidróxidos ou formação de óxidos dos metais em um pH alto. Sendo assim, para um bom depósito o pH do banho deve ser prontamente mantido em uma faixa definida. Para tanto, tampões são usados.

Durante as eletrólises de soluções aquosas os íons de hidrogênio podem ser descarregados juntamente com os íons metálicos que estão sendo depositados. O hidrogênio liberado pode prejudicar além da taxa de deposição e da eficiência de corrente catódica, a estrutura e as propriedades do revestimento, produzindo depósitos esponjosos ou pulverulentos, com rachaduras ou outros defeitos (MARINHO *et al.*, 2002).

2.2.3 Efeito da Temperatura

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

Com o aumento da temperatura, os potenciais de deposição dos metais usualmente tornam-se mais nobres, porque diminui a polarização. Se a deposição do metal mais ou menos nobre for favorecida, ela irá depender da deposição que apresente maior intensidade na diminuição da polarização. Tais efeitos são específicos e, portanto, o efeito da temperatura via polarização, não poderá ser predito sem a medição atual do potencial de deposição de cada um dos metais.

Um aumento da temperatura aumenta a concentração dos metais na camada de difusão do cátodo, porque as taxas de difusão e de convecção crescem com a temperatura. Esse é o mecanismo mais importante pelo qual a temperatura afeta a composição das ligas eletrodepositadas. Uma vez que nos sistemas de deposição regular das ligas, o metal mais nobre sempre se deposita preferencialmente, o efeito da temperatura corresponderá sempre a um aumento do conteúdo do metal mais nobre do depósito.

A composição da liga eletrodepositada poderá ser afetada pela temperatura, isso ocorre indiretamente através dos seus efeitos sobre a eficiência da corrente catódica da deposição dos metais, particularmente aquelas ligas depositadas de íons complexos. Na codeposição do estanho ou do cobre, cujas eficiências de deposição não são afetadas pela temperatura, os teores de estanho ou do cobre do depósito aumentam com a temperatura, independente de se saber se o estanho ou o cobre seja mais ou menos nobre do par (SANTANA, 2007).

Uma elevação da temperatura sempre motiva um aumento da concentração do metal mais nobre na liga depositada nos sistemas de codeposição regular. Dos tipos de codeposição, a regular exhibe a maior variação de composição da liga com a temperatura do banho de deposição. O efeito da temperatura sobre a composição das ligas depositadas nas codeposições irregular e anômala, respectivamente, não é consistente, ao contrário do que ocorre nos sistemas de deposição regular de ligas. Muitas vezes já foram observadas tendências indeterminadas de composição de ligas com a temperatura (GLASSTONE e SPEAKMAN, 1930). O efeito da temperatura sobre a composição da liga depositada na codeposição anômala é geralmente determinada por duas influências opostas – polarização e difusão – cujo efeito é relativo, não podendo ser preditivo, a menos que seja precedido de um estudo prático. O efeito da temperatura sobre a composição das ligas na codeposição induzida não é inconsistente, como no caso das codeposições irregulares e anômalas, respectivamente. Uma elevação da temperatura do banho habitualmente provoca um pequeno aumento no conteúdo do metal relutante no depósito (BRENNER, 1963).

2.2.4 Efeito da Densidade de Corrente

Densidade de corrente em eletrodeposição é a razão entre a corrente elétrica fornecida ao sistema e a área do eletrodo em questão, devendo-se distinguir densidade de corrente no cátodo e no ânodo.

O efeito da densidade de corrente pode ser examinado sob o aspecto de controle da difusão e do potencial do cátodo; este último efeito é particularmente elevado quando o

potencial do cátodo é grandemente modificado. Um aumento na densidade de corrente torna mais negativo o potencial do cátodo e, portanto, as condições de deposição aproximam-se do potencial do metal menos nobre, aumentando a proporção do metal menos nobre no depósito. De acordo com a teoria da difusão simples, a taxa de deposição de um metal tem um valor limite superior, que está determinado pela taxa em que os íons podem mover-se através da camada de difusão do cátodo. A uma determinada densidade de corrente, a taxa de deposição do metal mais nobre está relativamente muito mais próxima do seu valor limite do que aquela do metal menos nobre. Um aumento na densidade de corrente, portanto, será seguido principalmente por um aumento na taxa de deposição do metal nobre (SANTANA, 2003)

No tipo regular de codeposição, o conteúdo do metal menos nobre no depósito aumenta com o aumento da densidade de corrente. Todavia, nos outros tipos de codeposição a relação oposta ocorre com frequência e, em alguns exemplos, o conteúdo de um dos metais atingiu um máximo ou um mínimo, conforme varie a densidade de corrente. São difíceis de explicar estas discrepâncias das relações qualitativas esperadas (GLASSTONE e SPEAKMAN, 1930).

As grandezas das modificações na composição de uma liga resultante da variação da densidade de corrente são maiores no tipo de codeposição regular do que nos outros tipos. Contudo não poderá ser formulada nenhuma regra geral, uma vez que os citados efeitos dependem das propriedades específicas de cada sistema de deposição de liga (GLASSTONE e SPEAKMAN, 1930).

Em eletrodeposição, para cada tipo de banho e condições de operação são fixadas faixas de densidade de corrente, tanto catódica, quanto anódica. Na deposição com densidade de corrente catódica, com valores acima ou abaixo da faixa fixada, os depósitos não apresentam qualidades desejáveis podendo ser rugosos, escuros, pulverulentos ou frágeis. Aqui, se poderia imaginar que a densidade de corrente mais adequada fosse a de maior valor permitido, pois o tempo de deposição seria mínimo e, conseqüentemente o rendimento do ponto de vista comercial seria maior. Porém, cabe lembrar que, na prática as peças que serão revestidas possuem geometrias diversas, existindo muitas vezes dificuldades em se realizar o cálculo da área para fixação de uma corrente adequada. Além disso, a distribuição de corrente na peça não é uniforme, o que faz com que as densidades de corrente, nas várias regiões da peça, sejam diferentes. Caso este parâmetro não seja levado em consideração, ao se aplicar uma determinada densidade de corrente, poderão existir regiões na peça cuja densidade de corrente seja inferior ao limite mínimo. Como resultado, será obtido uma deposição com regiões revestidas de qualidade desejada e outras com qualidade não-desejada. Assim, na

prática, em especial para peças de geometria complexa, é aconselhável a adoção do valor médio da faixa de densidades de correntes recomendadas pelo fornecedor do processo de eletrodeposição em questão (TICIANELLI e GONZALEZ, 2005).

O aumento da densidade de corrente favorece o aumento da redução de hidrogênio que é considerada uma das reações mais importantes que ocorre no cátodo. A quantidade de hidrogênio reduzido é função da eficiência de corrente catódica ou de deposição, sendo tanto maior quanto menor for esta eficiência. Quando houver um apreciável desprendimento de hidrogênio, o depósito provavelmente será quebradiço e irregular, sob estas condições, os depósitos obtidos geralmente são esponjosos e pouco aderentes. Outra desvantagem da produção de hidrogênio no cátodo é que contribui para a formação da corrosão localizada. De acordo com a literatura as moléculas de hidrogênio formadas na superfície do cátodo devem se desprender da superfície metálica para borbulhar no banho e, finalmente, escapar para a atmosfera. A facilidade deste desprendimento é função da tensão interfacial metal/banho. Em casos de alta tensão interfacial, bolhas de hidrogênio ficam aprisionadas na superfície do cátodo. A redução do íon metálico para formação do revestimento não pode ocorrer no local de aderência da bolha. A deposição ocorre, então, em todo o restante da superfície catódica ficando um “buraco” na região de contato bolha/substrato, obtendo-se como resultado revestimentos com pites circulares (PRASAD, 2000).

Outra possibilidade quando a densidade de corrente está acima do seu valor limite é a formação de um depósito queimado e esponjoso que é causada por fatores como descarga de hidrogênio no cátodo, aumento da concentração de hidroxila no eletrólito na vizinha imediata do cátodo e com isso hidróxidos do metal são precipitados. Quando hidróxidos estão incluídos nos eletrodepósitos em quantidade adequada, o depósito tem aparência queimada, esponjosa e escura. Portanto, para obter-se depósito de boa qualidade a partir de determinado banho, uma densidade de corrente ótima deve ser aplicada (GADAG e SHETTY, 2007).

2.3 Ligas de Zn-Ni-Cu

O zinco é um dos metais mais utilizados industrialmente como revestimento anticorrosivo, pois possui bom desempenho na maioria das condições atmosféricas e oferece proteção galvânica ao aço nas discontinuidades do revestimento (ROQUE, 2010; DUTRA; SILVA; NAKAZATO, 2013 e SILVA, 2016). Adicionalmente, o processo de obtenção da camada é de baixo custo quando comparado a outros tipos de revestimentos. Até a década de 70, a maioria das eletrodeposições era obtida através de banhos à base de cianetos.

Atualmente, está ocorrendo uma substituição dos banhos de eletrodeposição de zinco à base de cianetos por banhos à base de cloretos e sulfatos, devido ao seu desempenho e menor toxicidade (ALMEIDA, DE *et al.*, 2015).

A eletrodeposição de zinco com metais do oitavo grupo da tabela periódica (Ni, Co e Fe) é, geralmente, do tipo anômala. Essa consiste na deposição preferencial do metal menos nobre, segundo a classificação de Brenner (1963). No cátodo, o metal menos nobre é preferencialmente reduzido, neste caso, o zinco.

O níquel é um metal dotado de qualidades significativas à utilização industrial, como por exemplo, a ductilidade (propriedade física de um material de suportar deformação plástica sob a ação de uma determinada carga, sem o risco de fratura ou rompimento), ou então a maleabilidade (capacidade de ser moldado por deformação). É um metal de grande resistência mecânica à corrosão e à oxidação (YOU *et al.*, 2012). É bastante usado sob sua forma pura, para a produção de protetores de peças metálicas. É aplicado principalmente em ligas ferrosas e não-ferrosas para consumo no setor industrial, em material bélico, em moedas, na área de transporte, nas aeronaves, na área de construção civil, aços inoxidáveis, ou ainda na produção do ímã artificial.

O cobre é um metal mole, maleável, dúctil, tenaz com alta condutividade elétrica, alta condutividade térmica, boa resistência mecânica, boa trabalhabilidade e boa resistência à corrosão (SILVA, 2006). Por esses motivos, o cobre tem sido cada vez mais utilizado em escala industrial e, principalmente na indústria de eletroeletrônicos. O cobre, como elemento principal, com a adição de outros elementos, apresenta-se como liga para fins específicos (SPIEGELBERG, 1991). Devido à crescente necessidade de ligas com características especiais, novos desenvolvimentos foram obtidos visando o mercado cativo da indústria microeletrônica e de telecomunicações.

Devido às propriedades dos metais Zn, Ni e Cu, a proposta deste trabalho é a obtenção de novos materiais (ligas eletrodepositadas) que apresentem características próprias para uma determinada aplicação. Como por exemplo, ter alta resistência à corrosão para ser utilizado em recobrimento de superfícies, apresentar resposta magnética para ser utilizado em dispositivos eletrônicos ou ainda como cátodo de eletrolisadores na reação de desprendimento de hidrogênio (DRH).

Com base na revisão bibliográfica realizada foi possível observar que há poucos trabalhos sobre as ligas ternárias de Zn-Ni-Cu, entretanto as ligas binárias de Cu ou Zn têm se mostrado promissoras (ÇELĐK; ALDIRMAZ; AKSOY, 2012). Assim, com base nesses estudos e nos resultados prévios obtidos em nosso laboratório com a liga Zn-Ni (COSTA *et*

al., 2014) e Cu-Zn-Ni (SOUSA, 2015), concluiu-se que um estudo de ligas Zn-Ni-Cu seria de grande interesse, tanto na aplicação quanto no conhecimento do processo de eletrodeposição desta liga.

2.4 Incorporação de Fósforo

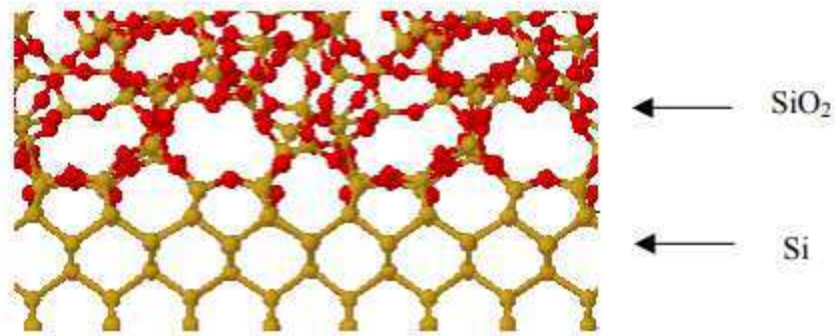
A incorporação de fósforo (P) nos revestimentos metálicos obtidos por eletrodeposição é um campo de estudo que carece de muita investigação, tanto no que diz respeito ao mecanismo de deposição do P, quanto em relação às propriedades anticorrosivas das ligas.

A presença do elemento não metálico influencia fortemente a estrutura e morfologia dos revestimentos, determinando as suas propriedades (FUNDO, 2006). Uma das principais aplicações deste tipo de revestimentos deve-se ao seu comportamento anticorrosivo. Ligas com elevado teor de fósforo têm sido aplicadas, como forma de proteção dos substratos das condições ambientais, sendo considerada, por alguns autores, uma barreira contra a corrosão (CARDOSO, 2006). Um dos fatores que contribuem para o melhor comportamento demonstrado pelos revestimentos com elevados teores de fósforo é a microestrutura amorfa mais homogênea, não existindo fronteiras de grão ou fronteiras de fase (HOMMA, KITA e OSAKA, 2000).

A rigor, são desconhecidos todos os fatores que permitem obter uma liga amorfa eletroquimicamente. Em princípio, parece que a presença dos metalóides (como P, B etc.) que podem ser codepositados com alguns metais de transição, gera uma série muito grande de defeitos, os quais podem provocar distorções na rede, suficientes para conferir o caráter amorfo ao material (SANTANA, 2003). Diversos estudos mostram que essa amorfização traz propriedades anticorrosivas ao material (MELO, 2009).

Materiais amorfos ou não cristalinos são materiais cuja estrutura atômica (ou molecular) não apresenta periodicidade ou ordem espacial de longo alcance, apresentando apenas ordem estrutural de curto alcance. A figura 1 compara de maneira simplificada um material cristalino, no caso Si onde é fácil visualizar a periodicidade dos átomos, com um material amorfo o SiO₂ que nesse caso apresenta uma estrutura desordenada tanto entre os átomos de Si quanto para os átomos de O (SILVA, 2004).

Figura 1 - Comparação representativa entre um material amorfo (SiO_2) e um material cristalino (Si).



Fonte: SILVA, 2004.

As ligas amorfas possuem uma deformidade considerável no processo de cristalização. Esse tipo de deformação aumenta a capacidade mecânica, magnética, elétrica e de resistência à corrosão, constituindo assim uma nova classe de materiais (HOLT, 1956; NAGEL, 1982; SEARSON *et al.*, 1990). Os metais amorfos são extremamente duros de ordem quatro vezes maior que os aços usados como materiais elétricos convencionais. A desordenação em estruturas amorfas de ligas metálicas aumenta a dureza, durabilidade e alta resistência à corrosão, formando assim novos materiais eficazes no tratamento de revestimentos dos metais. Admitem uma espessura em suas lâminas dez vezes menor que os materiais comerciais, sua combinação de dureza e espessura muito baixa com superfície rugosa contribui para um fator de empilhamento baixo de ordem de 80% comparado a 95% do aço usado em materiais elétricos (BODY e BORST, 1984).

O elemento fósforo pode ser incorporado com o auxílio de processos paralelos como a evolução de H_2 (gás hidrogênio), a formação de óxidos, a redução e oxidação de aditivos orgânicos e inorgânicos e por eletrodeposição. Em geral, quando se diminui a concentração de H^+ na solução de eletrodeposição (aumento do pH), observa-se a diminuição dos teores de P nas camadas de liga. Dependendo do teor depositado, as inclusões não metálicas levam à estrutura amorfa, em geral conferindo excelente resistência à corrosão e ao desgaste mecânico (ORDINE *et al.*, 2004).

Segundo Brenner (1963), o fósforo não pode ser depositado individualmente a partir de uma solução e somente metais do grupo do ferro (Fe, Ni e Co) se mostram capazes de promover a deposição do fósforo. O que de fato acontece é uma codeposição induzida de fósforo com os metais do grupo do ferro. Um fato particular da eletrodeposição de ligas de zinco com adição de fósforo é a mútua inibição entre as deposições de Zn e P.

Zhao (2001) ao estudar a eletrodeposição de ligas Zn-P, observou que a taxa de redução de Zn^{2+} diminuiu com o aumento da concentração de H_3PO_3 na solução. Ao se depositar ligas Zn-Ni-P e Zn-Fe-P, a mútua inibição de Zn e P é observada pela queda no teor de P no depósito quando o teor de Zn aumenta, e vice-versa. Valova *et al.* (2001) estudaram a incorporação de Zn em depósitos de Ni-P. O depósito de Ni-P amorfo ao incorporar Zn tornou-se cristalino, fenômeno que foi associado à diminuição do teor de P na liga com o aumento do teor de Zn. Testes para avaliar propriedades magnéticas dos revestimentos confirmaram que a presença de Zn no banho impediu a amorfização da estrutura (atribuída à presença de P), dando origem à estrutura cristalina. Adicionalmente, em algumas condições foi obtida uma pré-camada de Ni-P abaixo da camada de Ni-Zn-P e observou-se que na interface dessas duas camadas o aumento do teor de Zn foi acompanhado pelo decréscimo do teor de P (VALOVA *et al.* 2001).

Depósitos de ligas Zn-Ni e Zn-Fe modificados pela incorporação de P, e revestidos com uma pintura à base de epóxi, foram estudados através de eletrodeposição, em um substrato de aço para avaliação da morfologia, composição e estrutura do depósito (ORDINE *et al.*, 2004). Observou-se que as ligas Zn-Ni-P apresentaram um desempenho notável, devido a mudanças de morfologia na liga como resultado dos efeitos de combinações de P no eletrólito. Esta liga evitou propagação de corrosão eficazmente ao redor de um defeito intencional na camada de pintura. A propagação de corrosão ao redor do defeito de pintura pode ser melhorada por Zn-Fe-P amorfo, devido a uma melhor aderência entre a pintura e a camada da liga depositada. A presença de P em ligas de Zn pode melhorar as propriedades anticorrosivas efetivamente. Porém, este fenômeno parece estar além do amorfismo simples do depósito.

2.5 Corrosão

O fato de a corrosão ser geralmente uma reação de superfície faz supor que ela possa ser controlada pelas propriedades do produto de corrosão. O composto metálico formado pode agir como uma barreira entre o meio corrosivo e o metal, diminuindo assim, a velocidade de corrosão do metal. Esse fato é frequentemente observado na reação entre metais e meios gasosos. Por ser uma reação de superfície, os processos corrosivos se referem às reações de oxidação dos metais, isto é, o metal age como redutor, cedendo elétrons que são recebidos pelo agente oxidante existente no meio corrosivo. A corrosão pode, então, ser tratada como

um modo de destruição ou inutilização para uso do metal, que ocorre em sua superfície, já que o metal se oxida, se reduzindo (AZEVEDO *et al.*, 2015).

Os processos de corrosão são considerados reações químicas heterogêneas ou reações eletroquímicas que se passam geralmente da superfície de separação entre o metal e o meio corrosivo. Considerando-se como oxidação-redução todas as reações químicas que consistem em ceder ou receber elétrons, podem-se considerar os processos de corrosão como processos de oxidação dos metais, isto é, o metal age como redutor, cedendo elétrons que são recebidos por uma substância, o oxidante, existente no meio corrosivo. Logo a corrosão é um método de dissolução do metal, progredindo através da superfície (GENTIL, 2017).

A formação de uma célula de corrosão é essencial para que a corrosão ocorra. Ela é composta por quatro componentes: ânodo, cátodo, eletrólito (caminho iônico da corrente) e metal (caminho eletrônico). O ânodo é um dos dois diferentes eletrodos de metal em uma célula eletrolítica, representado como o terminal negativo da célula e é, geralmente, onde a corrosão ocorre. Nele os elétrons são liberados. O cátodo é o eletrodo que é representado em uma célula eletrolítica com o terminal positivo. Nele ocorrem reações catódicas ou de redução e os elétrons são consumidos. O eletrólito é uma solução eletricamente condutora (por exemplo, solução de sal) que deve estar presente para que ocorra a corrosão, ou seja, ele permitirá o fluxo de corrente entre o cátodo e o ânodo fechando o circuito elétrico. Dessa forma, o cátodo e ânodo estarão conectados através do eletrólito por um caminho de corrente iônica e através do metal por elétrons. A reação eletroquímica ocorrerá à medida que houver a transferência de elétrons de uma espécie para a outra promovendo o fluxo de corrente direta através da célula de corrosão. A corrente direta na célula de corrosão se moverá através da solução por um caminho iônico, enquanto o metal se moverá por um caminho eletrônico. Na solução da célula de corrosão a corrente flui do ânodo para o cátodo pelo movimento de íons carregados na solução, podendo ser ânions ou cátions. Os íons carregados positivamente (cátions) movem-se do ânodo para o cátodo e os íons carregados negativamente (ânions) movem-se do cátodo para o ânodo. Esse movimento de íons carregados permite o fluxo de corrente através da solução, ou seja, eles são o veículo para o fluxo de corrente através dessa porção da célula de corrosão. No metal da célula de corrosão, a corrente direta move-se através de um caminho eletrônico (elétrons). Os elétrons, gerados no ânodo por uma reação de oxidação, movem-se para o cátodo onde são consumidos por reações de redução. A corrosão só ocorrerá se todos esses componentes estiverem presentes e sua taxa será controlada pelo equilíbrio líquido entre todos eles. Isso significa que se uma reação de redução é reduzida, em contrapartida a reação de dissolução diminuirá. Uma resistência no caminho iônico ou

eletrônico minimizará a reação de corrosão pelo limite da quantidade de corrente que poderá fluir pela célula de corrosão. A eliminação de quaisquer desses componentes da célula de corrosão suspende a reação de corrosão.

2.5.1 Potencial de eletrodo

O exame de uma dupla camada elétrica mostra claramente que na interface metal-solução há uma distribuição de cargas elétricas tal que uma diferença de potencial se estabelece entre o metal e a solução. A magnitude dessa diferença de potencial é dependente do sistema em consideração e a sua determinação apresenta interesse tanto de ordem científica como técnica.

A medida do valor absoluto dessa diferença de potencial é inviável, pois qualquer que seja o sistema de medida adotado, o mesmo implicará a imersão dentro da solução de um terminal metálico que irá dar origem a outro eletrodo. Assim, o que se faz é medir uma diferença de potencial relativa com relação a um eletrodo de referência (WOLYNEC, 2003).

Convencionou-se, assim, definir um eletrodo de referência padrão, de potencial “zero”, com relação ao qual todas as medidas de potencial seriam referidas, porém não necessariamente medidas. Trata-se do eletrodo padrão de hidrogênio, que consiste em uma barra de platina platinizada imersa numa solução ácida padrão (1,2M HCl (ácido clorídrico), para a qual a *atividade* do íon H^+ é unitária), mantida a 25 °C e através da qual se borbulha hidrogênio purificado a 1 atm de pressão.

Nas medidas com eletrodo padrão de hidrogênio é essencial o emprego de uma ponte salina entre o recipiente que contém a solução ácida padrão e aquele em que se encontra o eletrodo cujo potencial se deseja medir. Na prática, devido à sua complexidade, o eletrodo padrão de hidrogênio raramente é utilizado. Utilizam-se, em seu lugar, eletrodos de referência secundários, tais como:

- **Eletrodo de calomelano:** o qual consiste de mercúrio, coberto por uma pasta de Hg_2Cl_2 (cloreto de mercúrio), imerso num eletrólito contendo íons cloreto, normalmente KCl (cloreto de potássio). No eletrodo de calomelano saturado (ECS), o eletrólito está saturado com KCl e o seu potencial com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio é igual a + 0,242 V a 25 °C. É o eletrodo preferido em ensaios de laboratório.

- **Eletrodo de prata-cloreto de prata:** o qual consiste de prata revestida de AgCl (cloreto de prata). Este eletrodo pode dispensar a ponte salina desde que existam pelo menos traços de íons cloreto na solução. Outra vantagem é a possibilidade de se utilizar um eletrodo de dimensões reduzidas (p. ex., um fio fino de prata). O seu potencial com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio é igual a + 0,2225 V a 25 °C.
- **Eletrodo de cobre-sulfato de cobre:** o qual consiste numa barra de cobre eletrolítico imersa numa solução saturada de sulfato de cobre (CuSO₄). É muito utilizado na medição do potencial de eletrodo de estruturas enterradas, tais como os oleodutos, os aquedutos e outras. O contato do eletrodo com o solo se faz através de uma tampa de madeira suficientemente porosa. O seu potencial com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio é igual a + 0,316 V a 25 °C.

2.5.2 Polarização

Quando um eletrodo metálico se encontra em equilíbrio eletroquímico estabelece-se um potencial de equilíbrio (E_e) através da dupla camada elétrica, no qual a velocidade da reação de oxidação é igual à de redução. Entretanto, quando se impõe a esse sistema um potencial externo que altera esse potencial, diz-se que o eletrodo está polarizado. A extensão da polarização, medida em relação ao potencial de equilíbrio é chamada de sobretensão ou sobrepotencial e é normalmente designada por η . Assim, se o potencial resultante da polarização for E_x , tem-se então:

$$\eta = E_x - E_e \quad (1)$$

Quando η é positivo diz-se que a polarização é anódica e são criadas condições para a remoção dos elétrons produzidos na reação, a qual procederá no sentido de dissolução anódica, com uma densidade de corrente anódica (i_a). Quando η é negativo a polarização é dita catódica, tem-se um suprimento de elétrons e a reação ocorre no sentido de deposição catódica, com uma densidade de corrente catódica (i_c) (WOLYNEC, 2003).

Sendo o potencial inicial diferente do potencial de equilíbrio termodinâmico, que é o que ocorre em corrosão, o valor é conhecido como potencial de corrosão (E_{Corr}). Da mesma forma, ao circular uma corrente pelo eletrodo, o potencial de corrosão sofrerá uma polarização (GENTIL, 2017). Esse potencial é dado pela intersecção da curva de polarização anódica com

a de polarização catódica ou, no caso de existir mais de uma curva de uma dada espécie, pela intersecção das curvas-soma.

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

Entre os numerosos métodos utilizados para se estudar a corrosão, a polarização é fundamental. O método experimental consiste em realizar uma eletrólise, onde o eletrodo e o eletrólito são respectivamente o metal e o meio cuja interação se deseja estudar. O ensaio pode ser conduzido a potenciais de eletrodo controlados (medindo-se os valores de corrente em função do potencial aplicado), ou então à corrente de eletrólise controlada (anotando-se os valores de potencial em função da corrente).

A polarização pode ocorrer de três formas:

- Polarização por concentração ($\eta_{\text{conc.}}$): é causada pela variação da concentração que ocorre entre a área do eletrodo que está em contato com eletrólito e o resto da solução;
- Polarização por ativação ($\eta_{\text{ativ.}}$): é decorrente de uma barreira energética existente para que a transferência eletrônica possa ocorrer (energia de ativação);
- Polarização ôhmica (η_{Ω}): resulta de uma queda de $I R$, onde I é a densidade de corrente que circula em uma célula eletroquímica e R representa a resistência existente entre eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho (GENTIL, 2017).

2.5.3 Passivação

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

Passivação é a modificação do potencial de um eletrodo no sentido de menor atividade (mais catódico ou mais nobre), devido à formação de uma película de produto de corrosão. Esta película é denominada película passivante. A resistência à corrosão de uma liga em uma dada situação é maior, quanto mais extensa for à região de passivação e menor a densidade de corrente da região ativo-passivo (de passivação) (COSTA, 2008).

Os metais que se passivam são os formadores de películas protetoras. Como por exemplo: cromo, níquel, titânio, aço inoxidável que se passivam na presença dos meios corrosivos, especialmente na atmosfera etc. (SILVA, 2006).

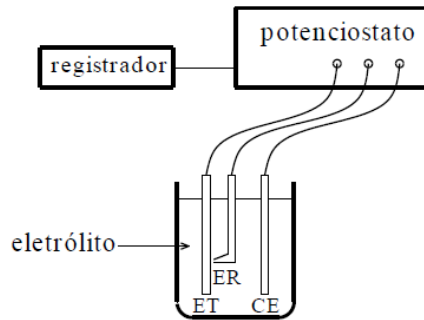
2.5.4 Potencial de corrosão

O potencial de corrosão é um dos parâmetros eletroquímicos de mais fácil determinação experimental. De fato, como se trata de um potencial assumido pelo metal, é suficiente proceder a medida direta desse potencial com relação a um eletrodo de referência. Essa medida é também designada como medida de potencial em circuito aberto.

O conhecimento do comportamento eletroquímico de um metal num potencial de eletrodo diferente do potencial de corrosão (ou de equilíbrio) apresenta interesse tanto prático como teórico. Para impor experimentalmente a um eletrodo um potencial de eletrodo diferente do de corrosão é preciso lançar mão de fontes externas de potencial como, por exemplo, uma bateria. Neste caso, no entanto, não se consegue manter um controle desse potencial. Um controle adequado do potencial de eletrodo é conseguido com um potenciostato, através do qual é possível, além de impor ao eletrodo o potencial desejado com relação ao eletrodo de referência, também medir a corrente de polarização. Pode-se, assim, obter as curvas de polarização experimentais, que representam a relação entre o potencial de eletrodo aplicado e a correspondente corrente medida no potenciostato (WOLYNEC, 2003).

A figura 2 ilustra esquematicamente um arranjo para o levantamento dessas curvas de polarização por meio de um potenciostato. Na figura 2 o metal, cujo potencial de corrosão vai ser medido, é designado por eletrodo de trabalho (ET). As extremidades do eletrodo de trabalho e do eletrodo de referência (ER) são conectadas diretamente aos terminais de um potenciostato, e com isso se torna possível medir diretamente o potencial de corrosão.

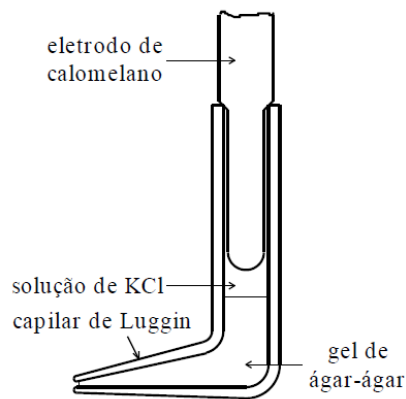
Figura 2 - Arranjo experimental para a determinação do potencial de corrosão.



Fonte: WOLYNEC, 2003.

O eletrodo de calomelano tem ampla aplicação em ensaios de laboratório, no entanto, ele exige, quase sempre, o emprego de uma ponte salina. Nos ensaios de corrosão é muito utilizado o capilar de Luggin, que é uma ponte salina com o formato e características indicadas na figura 3.

Figura 3 - Disposição de um eletrodo de calomelano num capilar de Luggin.



Fonte: WOLYNEC, 2003.

O capilar de Luggin pode ser facilmente obtido a partir de um tubo de vidro cujo diâmetro interno seja suficiente para permitir a entrada da extremidade do eletrodo de calomelano. A configuração mostrada na Figura é obtida mediante estiramento a quente de uma das extremidades do tubo, e com isso se consegue produzir o capilar, seguido de dobramento do tubo. Preenche-se, em seguida, esse capilar até um pouco acima da dobra do tubo, com uma suspensão de ágar-ágar em água e espera-se até ela transformar-se num gel. Nessas condições obtém-se uma barreira entre a solução de trabalho do eletrodo de calomelano, que é a solução de KCl (cloreto de potássio), e a solução em que se encontra o

eletrodo de trabalho, impedindo que as duas se misturem, mas não impedindo que ocorra transferência de cargas elétricas. A função do capilar é a de reter o gel dentro do tubo. A extremidade do capilar é sempre virada para o lado do eletrodo de trabalho e é, normalmente, mantida bem próxima da sua superfície (1 a 2 mm).

Na figura 3 o eletrodo de referência localiza-se dentro de um capilar de Luggin, cuja extremidade capilar é mantida o mais próximo possível da superfície do eletrodo de trabalho (1 a 2 mm). Isto é importante, já que durante o levantamento das curvas de polarização se tem um fluxo de corrente entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo, e se estabelece um gradiente de potencial entre ambos e o valor do potencial de eletrodo passa a ser afetado pela posição da extremidade do capilar (WOLYNEC, 2003).

2.6 Preparação do Substrato

A preparação da superfície dos substratos sobre os quais se deseja efetuar a eletrodeposição é extremamente importante para a obtenção de depósitos aderentes, compactos e homogêneos. Inicialmente é fundamental para o êxito da deposição que a superfície do substrato esteja perfeitamente limpa (SANTANA, 2007).

A preparação envolve todas as etapas que antecipam o processo eletroquímico. Para que o material esteja próprio para um revestimento eletrolítico, deve estar limpo, isento de graxa, gordura, de óxidos, de restos de tintas e outras impurezas quaisquer, tais como areia, e não deverá ter falha (riscos, manchas, zonas requeimadas), nem apresentar porosidade e lacunas, sendo estes últimos os mais perigosos. Nestas lacunas se acumula sujeira de massa da politriz ou de outra espécie qualquer, a qual evitará a deposição da camada de revestimento.

Essa preparação pode ser um processo físico/mecânico ou químico. Entre os processos mecânicos, temos o lixamento e o polimento. O processo químico é bem mais complexo. Antes de o material receber a eletrodeposição, ele deve passar por esse processo, também conhecido como pré-tratamento. O pré-tratamento consiste geralmente num sistema onde as peças são submersas em soluções que irão remover a sujeira, essas soluções são chamadas de desengraxantes e também em soluções que ativem a superfície para o processo de eletrodeposição (LISBOA; BARIN, 2009).

Os desengraxantes são utilizados de acordo com a superfície a ser limpa, sujeira a ser removida, grau de limpeza desejado, qualidade da água, custo da limpeza e o método de aplicação.

D'Amaro (2006) afirma que a preparação do substrato é um dos fatores essenciais do processo de eletrodeposição e que interfere diretamente no resultado final da peça. Além disto, segundo o autor, substratos tratados para melhorar a resistência à corrosão podem não atingir as expectativas ou especificações devido ao substrato não haver sido preparado de forma adequada.

As sujeiras encontradas na superfície são variadas. Podem ser sólidas como pigmentos, abrasivos, partículas metálicas entre outras, mas geralmente são de natureza oleosa, como graxa, óleos protetivos e lubrificantes utilizados nos processos de estamparia, além dos compostos utilizados para evitar oxidação do material e pastas utilizadas no polimento.

De modo generalizado os desengraxantes são soluções constituídas por substâncias que atuarão na superfície metálica promovendo as seguintes reações (D'AMARO, 2006):

- **Dissolução:** dissolve a sujeira no desengraxante;
- **Molhagem:** adição de produtos que reduzem a tensão superficial, facilitando a penetração da solução na sujeira, permitindo a ação dos componentes do desengraxante;
- **Saponificação:** reações entre os compostos alcalinos (presentes nos desengraxantes) e os óleos animais e vegetais presentes na superfície metálica;
- **Emulsificação:** solubilização de óleos minerais em meio aquoso por produtos orgânicos que contêm em uma extremidade um radical hidrofílico e em outra um hidrofóbico, ligando assim parte da molécula na água e outra parte no óleo, promovendo a limpeza da superfície;
- **Sequestrantes ou quelantes:** são produtos que atraem e formam complexos com os metais dissolvidos, a fim de que eles não interfiram no processo de desengraxe, depositando-se na superfície limpa;
- **Defloculação:** partículas coloidais carregadas eletricamente em suspensão. Na solução atraem partículas de sujeira de carga elétrica oposta. Quando a força de atração entre as partículas coloidais e a sujeira for maior que a força de atração entre a sujeira e a superfície, estas serão removidas da superfície e irão ficar em suspensão na solução do desengraxante.

Substâncias orgânicas e sujeiras podem ser removidas por solventes orgânicos (geralmente derivados de petróleo, hidrocarbonetos aromáticos e hidrocarbonetos clorados),

detergentes e soluções alcalinas (soluções aquosas de NaOH (hidróxido de sódio) ou sais de sódio de ácidos fracos). Depois dessa limpeza resta ainda sobre a superfície uma camada de óxido metálico. Sua remoção pode ser feita por abrasão mecânica (jatos de areia, abrasivos, escova de aço) ou por decapagem química com soluções ácidas (TICIANELLI e GONZALEZ, 2005).

O substrato empregado neste estudo foi o aço, que é uma liga cujos principais elementos são o ferro e o carbono, porém, sempre contém elementos secundários presentes, devido aos processos de fabricação ou para fornecer alguma característica a ele, de maneira a formar as grandes famílias de aço, dos mais rígidos aos mais estampáveis. O carbono é o principal elemento endurecedor em relação ao ferro, mas outros elementos, como o manganês, o silício e o fósforo participam igualmente do ajuste do nível de resistência do aço (RODRIGUES *et al.*, 2014).

O aço contém, geralmente, de 0,008 a 2,0% de carbono, definindo sua classificação quanto à quantidade desse último. O aço classificado como baixo carbono possui, no máximo, 0,3% do elemento, com baixa resistência e dureza e alta tenacidade e ductilidade, sendo usinável e soldável, além de apresentar baixo custo de produção, pois, geralmente, esse tipo de aço não é tratado termicamente. O de médio carbono apresenta de 0,3 a 0,6%, possui maior resistência e dureza e menor tenacidade e ductilidade, em relação ao de baixo carbono e apresenta quantidade de carbono suficiente para receber tratamento térmico de têmpera e revenimento, embora o tratamento, para ser efetivo, exija taxas de resfriamento elevadas e em seções finas. Por último, o de alto carbono possui acima de 0,6% desse elemento, sendo o de maior resistência e dureza. Porém, apresentam menor ductilidade entre os aços carbono. Geralmente, são utilizados temperados ou revenidos, possuindo propriedades de manutenção de um bom fio de corte (DOLABELLA, 2016).

O aço utilizado foi o SAE 1020 que é um dos aços ao carbono mais comum utilizado como aço para cementação com excelente relação custo benefício comparado com aços mais ligados para o mesmo propósito (CARDONA *et al.*, 2017). A especificação do aço 1020 é classificada de acordo com as Normas ABNT/SAE (Society of Automotive Engineers – EUA). A classificação se baseia na composição química do aço, sendo os dois primeiros algarismos, a classe do aço (10) e os dois últimos (20), o teor médio de carbono, por exemplo o aço 1020 indica que possui 0,2% de carbono, sendo assim um aço de baixo carbono.

As principais aplicações do aço 1020 são na indústria ferroviária, automobilística, naval e aeronáutica, na fabricação de chapas, placas para produção de tubos, na construção civil, latas de folhas de flandres (BRANCO, 2007). Entre os materiais de construção, o aço

tem uma posição de relevo, pois combina resistência mecânica, trabalhabilidade, disponibilidade e baixo custo. É utilizado em componentes mecânicos como engrenagens, eixos, virabrequins, pinos guia, anéis de engrenagem, colunas, catracas, capas, tubos entre outros. Assim sendo, é fácil compreender a importância e a extensão da aplicação dos aços em todos os campos da engenharia.

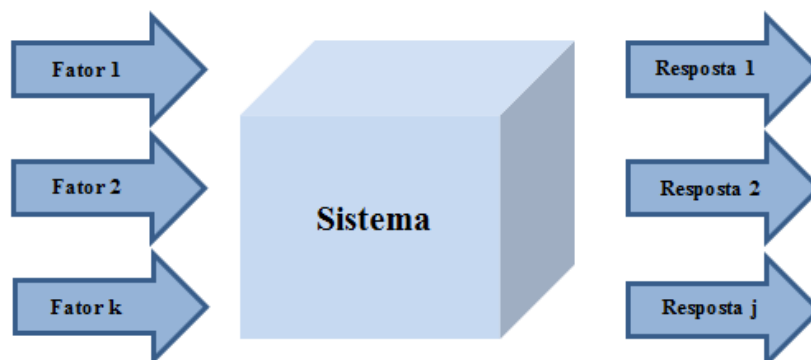
2.7 Planejamento Experimental

A essência de um bom planejamento consiste em projetar um experimento de forma que ele seja capaz de fornecer exatamente o tipo de informação que se procura (MARINHO e CASTRO, 2005).

Mas, para isso, devem-se saber quais são as variáveis que se quer estudar. Assim, selecionadas as variáveis importantes, o próximo passo é avaliar quantitativamente sua influência sobre a resposta de interesse, bem como suas possíveis interações. Para fazer isso com o mínimo de experimentos o pesquisador pode empregar planejamentos fatoriais completos. Mas quando o objetivo do experimentador é otimizar o sistema (isto é, maximizar ou minimizar algum tipo de resposta), ele deve fazer uso de técnicas de otimização como, por exemplo, a metodologia de superfícies de respostas (MSR) (BARROS NETO *et al.*, 2005).

A primeira coisa a fazer, no planejamento experimental, é determinar quais são os fatores e as respostas de interesse para o sistema que se deseja estudar. O sistema é considerado como uma função que atua sobre as variáveis de entrada (os fatores) e produz como saída as respostas observadas (figura 4). Os fatores são as variáveis controladas pelo experimentador, que tanto podem ser qualitativos como quantitativos.

Figura 4 - Esquema do sistema ligando os fatores (variáveis de entrada) às respostas (variáveis de saída).



Fonte: BARROS NETO *et al.*, 2001- Adaptado.

O planejamento experimental ou planejamento fatorial é uma ferramenta usada em estudos estatísticos para realizar este tipo de análise. O principal objetivo deste método é de utilizar a estatística para otimizar um estudo experimental, no sentido de obter as respostas mais confiáveis, varrendo o maior espaço experimental possível e realizando o menor número de experimentos (VICENTINI *et al.*, 2011).

O planejamento de experimentos, isto é, a especificação detalhada das operações experimentais que devem ser realizadas, dependerá do objetivo particular que ele queira atingir. Dessa forma, cada objetivo irá requerer um planejamento diferente, para que possa ser alcançado de forma eficaz.

Para executar um planejamento fatorial é preciso primeiramente especificar os níveis em que cada fator será estudado, isto é, os valores dos fatores que serão empregados nos experimentos. Através do planejamento experimental é possível executar todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores. Assim, para estudar o efeito de qualquer fator sobre a resposta é preciso fazê-lo variar e observar o resultado dessa variação; e isso implica na realização de ensaios em pelo menos dois níveis desse fator (SPEED, 2006).

Um planejamento fatorial em que todas as variáveis são estudadas em apenas dois níveis é considerado o mais simples de todos eles. Portanto, havendo k fatores, isto é, k variáveis controladas pelo experimentador, o planejamento de dois níveis irá requerer a realização de $2 \times 2 \times \dots \times 2 = 2^k$ ensaios diferentes, sendo chamado por isso de planejamento fatorial 2^k . Mas se o experimentador quiser ter uma estimativa do erro experimental, ele pode realizar os ensaios em duplicata ou triplicata e, nesse caso, o número de experimentos será maior. Dessa forma, o planejamento fatorial pode ser do tipo 2^k , 3^k , etc., dependendo do número de fatores (k) e dos níveis (base dos expoentes) em que se pretende avaliar a relação funcional existente entre a resposta e os fatores (CUNICO *et al.*, 2008).

O planejamento fatorial apresenta uma série de vantagens sobre outros métodos experimentais. A principal delas é de permitir a análise de vários fatores influenciando simultaneamente uma determinada resposta, e assim possibilitar a observação dos efeitos sinérgicos dos fatores estudados. Outras vantagens listadas são:

- requer um número relativamente menor de experimentos;
- a interpretação dos resultados produzidos pode ser realizada usando aritmética elementar e gráficos computacionais;
- no caso de fatores quantitativos, se não for possível explorar completamente uma região muito ampla do espaço fatorial, o método geralmente determina uma direção promissora para realização de novos experimentos;

- particularmente os modelos 2^k , onde apenas dois valores de cada fator são estudados, são bastante úteis para determinar quais fatores são mais importantes para o processo ou fenômeno.

Para a execução do planejamento fatorial é comum utilizar uma tabela contendo a combinação de todos os fatores e os níveis usados. Esta tabela é chamada matriz de planejamento. Quando é utilizado um modelo fatorial 2^k os níveis são classificados como superior e inferior, e são representados por (+1) e (-1), respectivamente. Eles apresentam uma vantagem incontestável: fornecem o maior número possível de graus de liberdade para o resíduo.

A realização de ensaios no ponto central permite o cálculo de resíduos e do erro padrão e podem fornecer informações muito úteis sobre o comportamento das respostas entre os níveis inicialmente atribuídos aos fatores, além de evidenciar a qualidade da repetitividade do fenômeno (RODRIGUES e IEMMA, 2013). Os pontos centrais equivalem à média aritmética dos níveis (+1) e (-1) e sua representação é feita com um 0 (zero) na matriz de planejamento. Esta representação é útil para ordenar os experimentos na matriz de planejamento.

No planejamento fatorial, após a seleção das variáveis importantes para o fenômeno e da escolha dos níveis de cada variável, são realizados $N = 3k$ experimentos onde todas as combinações de fatores e níveis são realizadas. Neste caso o planejamento fatorial é dito completo. Em outros casos, quando o número de fatores estudados cresce muito, e consequentemente o número de ensaios aumenta rapidamente, é interessante fazer planejamentos fatoriais fracionados. Isto é, é possível selecionar uma parcela mais significativa do planejamento, otimizando a análise. Além dos N ensaios realizados é interessante e recomendado realizar ensaios no ponto central.

Finalmente, para o desenvolvimento de um planejamento experimental é necessário cumprir algumas etapas importantes (RODRIGUES e IEMMA, 2013):

- Caracterização do problema: reconhecimento preliminar do fenômeno e das variáveis que o influenciam;
- Escolha dos fatores de influência, seus níveis e as respostas desejadas: definir as variáveis independentes (fatores) que influenciam significativamente o fenômeno e as variáveis dependentes (respostas desejadas), assim como uma faixa de interesse para o estudo dos fatores (níveis);

- Determinação de um modelo de planejamento de experimento: para $k \leq 3$ deve-se optar por um planejamento fatorial completo. Acima de 3 fatores deve-se considerar um fatorial fracionado ou outra técnica de planejamento.
- Realização dos experimentos;
- Análise dos dados obtidos: realizar a ANOVA para verificar a qualidade de ajuste do modelo e utilizar superfícies de resposta e curvas de contorno para definição de faixas ótimas, quando o objetivo do planejamento for a otimização;
- Conclusões e recomendações.

2.8 Metodologia de Superfícies de Respostas (MSR)

No planejamento de experimentos, onde o principal objetivo é caracterizar a relação entre uma ou mais variáveis resposta e um conjunto de fatores de interesse, procura-se construir um modelo que descreva a variável resposta em função dos intervalos estudados desses fatores. Então, por meio da metodologia de superfícies de respostas (MSR), é possível aproximar um modelo empírico a uma relação (inicialmente desconhecida ou conhecida) entre os fatores e a resposta do processo. Essa função que relaciona tais variáveis é chamada de superfície de resposta (MENDONÇA, 2012).

A metodologia de superfícies de respostas é uma técnica estatística utilizada para a modelagem e análise de problemas nos quais a variável resposta é influenciada por vários fatores, cujo objetivo é a otimização dessa resposta.

A MSR é constituída de duas etapas distintas: modelagem e deslocamento, que são repetidas tantas vezes quantas forem necessárias, com o objetivo de atingir uma região ótima da superfície investigada. A modelagem normalmente é feita ajustando-se modelos simples (em geral, lineares ou quadráticos) a respostas obtidas com planejamentos fatoriais. Se a resposta for bem modelada por uma função linear, tem-se, portanto, um modelo de primeira ordem, o qual pode apresentar ou não interações entre os fatores. O deslocamento se dá sempre ao longo do caminho de máxima inclinação de um determinado modelo, que é a trajetória na qual a resposta varia de forma mais pronunciada. No entanto, se o sistema apresentar curvatura, então, deve-se partir para um polinômio de ordem maior, com adição de termos quadráticos, tendo assim um modelo de segunda ordem (MENDONÇA, 2012).

Dentre as vantagens da MSR, a principal é que seus resultados são resistentes aos impactos de condições não ideais, como erros aleatórios e pontos influentes, porque a

metodologia é robusta (PERÁZIO, 2010). Também se pode citar a simplicidade analítica obtida, pois a metodologia gera polinômios. Em geral, polinômios de duas ou mais variáveis são funções contínuas. Assim, torna-se absolutamente fácil o uso de métodos tradicionais de otimização em processos ou sistemas modelados por superfícies de respostas, até mesmo quando o sistema possui muitos fatores que influenciam a resposta estudada.

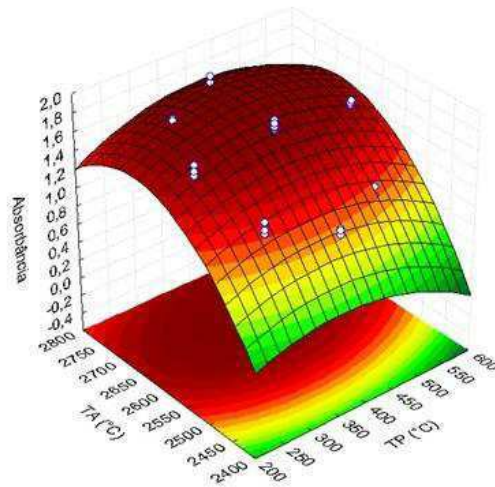
Uma questão muito importante na MSR é a escolha da faixa inicial de variação dos fatores, que determinará o tamanho do planejamento e conseqüentemente a escala de codificação e a velocidade relativa com que os experimentos seguintes se deslocarão ao longo da superfície de resposta.

Os métodos de superfície de resposta são empregados nas fases de delineamento e análise dos dados. A fase do delineamento é importante porque define as combinações entre os níveis dos diversos fatores estudados, de forma mais econômica possível, e permite estimar a superfície de resposta com qualidade, que deve conter apenas a influência dos fatores significativos. Na análise dos dados, o objetivo é fornecer explicações plausíveis da evidência experimental. Assim, o delineamento experimental e a análise dos dados em conjunto, ajudam o pesquisador a descobrir quais fatores são importantes, qual é a função que cada um representa no sistema e porque eles são importantes ou não.

De acordo com Myers e Montgomery (2002), o delineamento deve resultar em um bom ajuste do modelo aos dados, ou seja, as estimativas dos parâmetros devem ser semelhantes aos seus verdadeiros valores, sendo assim um modelo que se aproxima da realidade. Além disso, ele deve fornecer uma estimativa do erro “puro” experimental, ou seja, permitir que haja repetições de tratamentos. Dessa maneira, o delineamento dará informações suficientes para permitir um teste para a falta de ajustamento. Desse modo, tem-se uma boa opção para verificar a adequação do modelo.

Na metodologia de superfícies de respostas o número de fatores não é uma restrição, nem o número de respostas. A MSR pode ser aplicada a qualquer número de fatores, assim como pode modelar várias respostas ao mesmo tempo. Esta é uma característica importante, porque muitas vezes um produto ou processo tem de satisfazer mais de um critério, como, por exemplo, apresentar o máximo de rendimento com o mínimo de impurezas, ou ter custo mínimo, porém mantendo os parâmetros de qualidade dentro das especificações (BARROS NETO *et al.*, 2001).

Figura 5 - Modelo de superfície de resposta.



Fonte: REZENDE e COELHO, 2013.

2.9 ANOVA

A ANOVA (Análise de Variância – do inglês *ANalysis Of VAriance*) é uma técnica estatística que avalia informações sobre médias de populações. O método se preocupa não em testar diferenças entre as médias obtidas, mas com a variabilidade das médias observadas e se a variação é fruto do acaso ou de um efeito real do fenômeno.

O princípio utilizado pela ANOVA é o de decompor a variância total observada, ou seja, a variação de todos os experimentos, atribuindo uma parte a fatores conhecidos e controláveis (variáveis independentes usadas no planejamento fatorial) e outra parte a fatores desconhecidos e incontroláveis (resíduos), de natureza aleatória (BANZATTO e KRONKA, 2006).

A ANOVA parte do princípio que uma hipótese H_0 , denominada *hipótese nula*, é verdadeira. Esta hipótese assume que os efeitos observados nos experimentos em um conjunto de dados são devidos unicamente aos fatores não controlados. Assim, o objetivo da ANOVA é de provar que a hipótese nula está errada. Isto é equivalente a dizer que a ANOVA busca provar correta a *hipótese alternativa* (H_1), ou seja, que os efeitos observados são de fato devido a causas conhecidas e controladas. Deste modo esta técnica valida ou não o ajuste de um modelo obtido.

A seguir serão apresentados alguns conceitos da teoria da estatística usados na ANOVA, que servirão de base para avaliar os resultados deste trabalho. A exposição que

segue busca a compreensão do significado de cada conceito e o cálculo de cada medida apresentada não é objetivo desta seção.

- **Variância:** a variância é uma medida de dispersão que mede o quão espalhado um conjunto de dados estão em relação a um valor esperado, que no caso da ANOVA é a média. Uma variância sempre terá um valor positivo e quanto menor, mais próximo o conjunto de dados estará da média. A variância é calculada como o quadrado do desvio padrão;
- **Grau de liberdade:** na estatística, o grau de liberdade de uma variável pode ser entendido como o número mínimo de dados necessário para avaliar a quantidade de informação contida na análise estatística. Uma maneira simples para compreender este conceito é entendê-lo como o número de dados independentes disponível para estimar dados dependentes;
- **R² (Coeficiente de Determinação):** O coeficiente de determinação é uma medida de ajustamento dos valores observados a um modelo estatístico. O R² varia entre 0 e 1, indicando o quanto o modelo consegue explicar os valores observados. Quanto maior o R², mais explicativo é o modelo, melhor ele se ajusta à amostra;
- **Valor-p:** é um valor utilizado para tirar conclusões sobre um resultado de um teste estatístico. O procedimento consiste em comparar o valor-p de um fator a um valor pré-definido (geralmente 0,05). Se o valor-p da variável em questão for menor que o valor pré-definido, a hipótese nula é rejeitada em detrimento da hipótese alternativa. Assim, o resultado é declarado estatisticamente significativo. No caso contrário a hipótese nula não é rejeitada e os efeitos aleatórios são considerados predominantes, e assim, nada se pode concluir. O valor-p pode ser entendido como a probabilidade de erro em se admitir que um dado fator tenha influência sobre determinada resposta e seu valor considerado máximo é geralmente de 5%;
- **Teste F:** o teste F tem a finalidade de comparar as parcelas das estimativas de variâncias (ou graus de liberdade) calculados pela ANOVA. Como já discutido, esta técnica decompõe as variâncias (ou graus de liberdade) em duas parcelas: uma devido a causas conhecidas e controladas (fatores) e outra devido a causas desconhecidas e incontroláveis (resíduos). O teste F consiste em calcular a razão entre estas duas parcelas, onde no denominador sempre estará a variância (ou graus de liberdade) dos resíduos. Calculado o valor de F para a variável em questão, buscam-se em tabelas de distribuição F (disponíveis

nos níveis 1%, 5% e 10% de rejeição) os valores limites de F. Prossegue-se então com a comparação do valor de F calculado e F tabelado. Se $F_{\text{calc}} \geq F_{\text{tab}}$, o teste é significativo no nível testado (1%, 5% ou 10%, dependendo da tabela de F usada). Conclui-se então que os efeitos dos tratamentos diferem de forma não aleatória, mas devido às diferenças entre os níveis usados. Se $F_{\text{calc}} \leq F_{\text{tab}}$ o teste não é significativo no nível testado e neste caso não é possível comprovar diferenças entre os efeitos dos níveis dos fatores neste nível de probabilidade. Assim, o teste F é usado para determinar a aceitação ou rejeição de um modelo obtido pelo planejamento experimental.

2.10 Caracterização das Ligas Metálicas

Um revestimento metálico pode ser caracterizado quanto à sua resistência à corrosão, morfologia, amorficidade, dureza, ductilidade, fadiga entre outros. A seguir serão listadas algumas das técnicas utilizadas para caracterizar as ligas metálicas eletrodepositadas neste trabalho.

2.10.1 Energia Dispersiva de Raios-x

Um aspecto importante na caracterização de materiais é a determinação de sua composição química. A espectroscopia de raios-x por dispersão em energia (EDX ou EDS) é uma técnica analítica usada para a análise elementar ou caracterização química de uma amostra.

É uma das variantes da espectroscopia por fluorescência de raios-x que se baseia na investigação de uma amostra através de interações entre partículas ou radiação eletromagnética e matéria, analisando os raios-x emitidos pela matéria em resposta à incidência de partículas carregadas. Suas capacidades de caracterização são devidas em grande parte ao princípio fundamental que cada elemento tem uma estrutura atômica única, de modo que os raios-x emitidos são característicos desta estrutura, que identificam o elemento.

A energia dispersiva de raios-x é uma técnica não destrutiva que além de identificar os elementos presentes em uma amostra (análise qualitativa) também estabelece a proporção (concentração) em que cada elemento se encontra presente na amostra. Na energia dispersiva de raios-x uma fonte de radiação de elevada energia (radiação gama ou radiação x) provoca a excitação dos átomos da substância que pretendemos analisar.

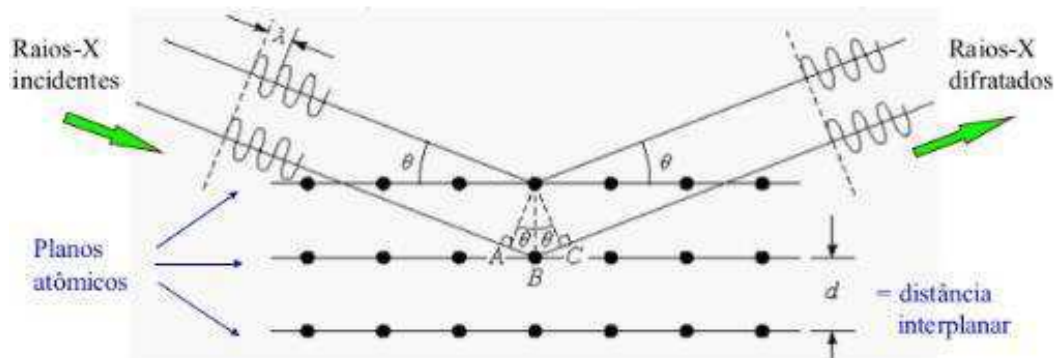
Quando um átomo no estado fundamental fica sob a ação de uma fonte externa de energia (raios-x), ele absorve esta energia, promovendo elétrons a níveis mais energéticos. Neste estado o átomo estará numa situação instável, chamada “estado excitado”. Na natureza tudo tende a buscar o estado de estabilidade, desta forma o átomo excitado tende naturalmente a retornar ao seu estado fundamental, ocorrendo uma emissão de energia. Esta energia envolvida na absorção é uma característica específica de cada elemento químico, permitindo a sua identificação e correspondente quantificação (BECKHOFF, 2006).

Na análise de energia dispersiva (EDX), a fluorescência de raios-x emitida pela amostra é direcionada para um detector de estado sólido que produz uma distribuição de pulsos “contínuos”, estas tensões são proporcionais à entrada de fótons de energia. Este sinal é processado por um analisador multicanal (MCA), que produz um espectro digital acumulado que pode ser processado para obtenção de dados analíticos. A fluorescência de raios-X emitida pela amostra é dirigida para um monocromador de grade de difração. A grade de difração utilizada normalmente é um cristal único. Ao variar o ângulo de incidência e partida do cristal, um único comprimento de onda de raios-X pode ser selecionado. O comprimento de onda obtido é dado pela equação de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2)$$

Onde, λ é o comprimento de onda da linha espectral (Angstroms), θ corresponde ao ângulo medido entre o feixe incidente e determinados planos do cristal (ângulo de Bragg (graus)), “d” é a distância entre os planos de átomos (Angstroms) e “n” a ordem de difração, como representado na figura 6.

Figura 6 - Esquema ilustrativo do fenômeno de difração de raios-x (Lei de Bragg).



Fonte: (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2016 - Adaptado).

2.10.2 Microdureza

A dureza de um material pode ser definida como a resistência à penetração da sua superfície. Devido ao reflexo da dureza no comportamento e nas aplicações possíveis de um dado material, e também porque se podem definir relações entre a dureza e outras propriedades mecânicas relevantes, desenvolveram-se diversos métodos confiáveis para a sua medição, métodos esses que obedecem todos ao mesmo princípio, segundo o qual é aplicado uma carga determinada a um penetrador bastante duro, o qual está em contato com a superfície do material a ser analisado. As dimensões da marca de penetração (indentação) assim deixada na superfície são então medidas. Obviamente, quanto menor for a indentação, maior será a dureza do material.

A principal diferença entre os principais ensaios de durezas refere-se à forma do penetrador e ao material que é feito, o que se reflete na escala de equivalência entre as dimensões da indentação e a dureza, por um lado, e na extensão da zona sobre a qual se faz a medição, por outro.

A dureza Vickers se baseia na resistência que o material oferece à penetração de uma pirâmide de diamante de base quadrada e ângulo entre faces de 136°, sob uma determinada carga. Por ter esta forma, o penetrador incide numa região muito pequena, pelo que a avaliação da dureza se refere a áreas muito restritas de material: precipitados, grãos de uma dada fase, películas de revestimentos muito delgadas. É por esta razão que este tipo de dureza é designado por microdureza (RATTICHERI, 2004).

A microdureza Vickers é representada pelo valor de microdureza, seguido do símbolo HV e de um número que indica o valor da carga aplicada.

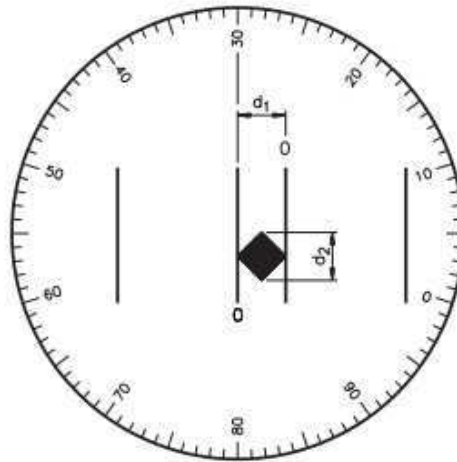
Neste método, as cargas podem ser de qualquer valor, pois as impressões são sempre proporcionais à carga, para um mesmo material. Deste modo, o valor de microdureza será o mesmo, independentemente da carga utilizada. Este ensaio aplica-se a materiais de qualquer espessura, e pode também ser usado para medir microdurezas superficiais.

O valor de microdureza Vickers (HV) é o quociente da carga aplicada (F) pela área de impressão (A) deixada no corpo ensaiado. Essa relação, expressa em linguagem matemática é a seguinte:

$$HV = \frac{F}{A} \quad (3)$$

A máquina que faz o ensaio de microdureza Vickers não fornece o valor da área de impressão da pirâmide, mas permite obter, por meio de um microscópio acoplado, as medidas das diagonais (d_1 e d_2) formadas pelos vértices opostos da base da pirâmide.

Figura 7 - Diagonais (d_1 e d_2) formadas pelos vértices opostos da base da pirâmide.



Fonte: RATTICHERI, 2004.

Conhecendo as medidas das diagonais, é possível calcular a área da pirâmide de base quadrada (A), utilizando a fórmula:

$$A = \frac{d^2}{2 \operatorname{sen} \left(\frac{136^\circ}{2} \right)} \quad (4)$$

Voltando à fórmula para cálculo da HV, e substituindo A pela fórmula acima, temos:

$$HV = \frac{F}{\frac{d^2}{2 \operatorname{sen} 68^\circ}} \rightarrow HV = \frac{F \times 2 \operatorname{sen} 68^\circ}{d^2} \rightarrow HV = \frac{1,8544 F}{d^2} \quad (5)$$

Na fórmula anterior, a força deve ser expressa em quilograma-força (kgf) e o “ d ” corresponde à diagonal média, ou seja:

$$d = \frac{d_1 + d_2}{2} \quad (6)$$

e deve ser expresso em milímetro (mm). Se a máquina der o resultado em micron (μ), esse valor deve ser convertido em milímetro.

Por exemplo, para encontrar o valor de dureza Vickers de um material que apresentou 0,24 mm e 0,26 mm de medida de diagonal da impressão, após aplicação de uma força de 10 kgf, basta utilizar as fórmulas apresentadas.

Primeiro, é preciso calcular o valor da diagonal média, que corresponde a:

$$d = \frac{d_1 + d_2}{2} \rightarrow d = \frac{0,24 + 0,26}{2} \rightarrow d = 0,25 \text{ mm} \quad (7)$$

Agora, só falta substituir os termos da fórmula de cálculo de dureza pelos valores conhecidos e fazer os cálculos:

$$HV = \frac{1,8544 F}{d^2} \rightarrow HV = \frac{0,8544 \times 10}{0,25^2} \rightarrow HV = \frac{18,544}{0,0625} \rightarrow HV = 296,7 \quad (8)$$

Assim, ficamos sabendo que o valor de dureza Vickers (HV) para o material ensaiado é 296,7.

Outra forma de obter os planos de dureza Vickers é consultar tabelas montadas para determinadas cargas, em função da diagonal média.

2.10.3 Resistência à corrosão

As técnicas eletroquímicas podem ser utilizadas na avaliação, no controle e na investigação da corrosão de metais sofrendo diferentes tipos de ataque corrosivo, além de obter informações sobre a velocidade de corrosão controlada pela transferência de carga (polarização por ativação).

Quando um metal é colocado em uma solução corrosiva, ele se dissolverá a uma taxa finita, equivalente à sua taxa de corrosão ou corrente de corrosão, I_{Corr} , e exibe um potencial, chamado potencial de corrosão, E_{Corr} . O potencial de corrosão (E_{Corr}) pode ser medido simplesmente com relação a um eletrodo de referência. Por outro lado, a corrente de corrosão (I_{Corr}) não pode ser medida diretamente como um fluxo de corrente. Sendo assim, a corrente de corrosão só pode ser medida através de métodos indiretos como, por exemplo, técnicas eletroquímicas tais como extrapolação das retas de Tafel, medida da resistência à polarização

e espectroscopia de impedância eletroquímica (WOLYNEC, 2003) que são realizadas em sistema de célula de três eletrodos formado pelo metal que será corroído como o eletrodo de trabalho, um eletrodo de referência e um eletrodo auxiliar, todos imersos em uma solução de teste. Estas técnicas fornecem informações sobre a velocidade de corrosão controlada pela transferência de carga (polarização por ativação) (SILVA, Liana, 2006).

- **Curvas de Polarização Potenciodinâmica**

Através da dupla camada elétrica, nas condições de equilíbrio de um eletrodo se estabelece um potencial de equilíbrio que caracteriza a reação que ocorre na interface eletrodo/eletrólito. No equilíbrio, a velocidade da reação de oxidação é igual à de redução tendo a denominação especial densidade de corrente de troca, sendo este também um parâmetro que caracteriza a reação.

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

Sendo a corrente anódica igual à corrente de corrosão que circula no metal no potencial de corrosão (E_{Corr}), o valor da corrente neste ponto será sempre zero, embora esteja ocorrendo um processo corrosivo e, portanto, nele circule uma corrente. Neste caso a corrente de corrosão só poderá ser determinada por métodos indiretos. Um método que pode ser aplicado está baseado na extrapolação das curvas de Tafel (SANTANA, 2007).

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

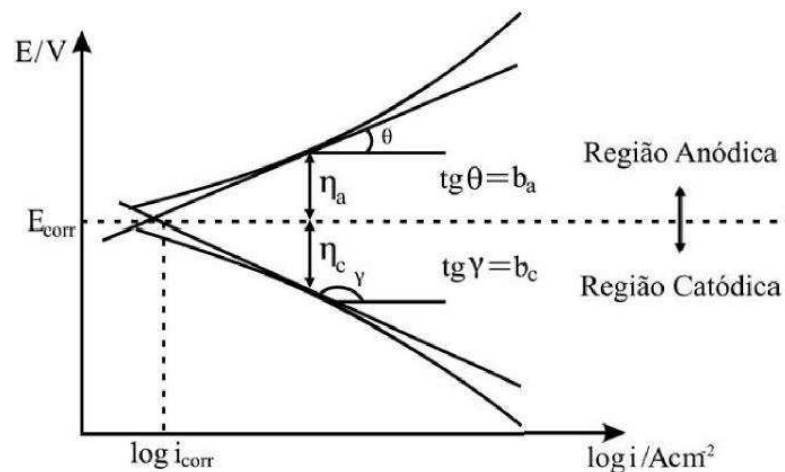
$$\eta = a + b \log i \quad (\text{Lei de Tafel}) \quad (9)$$

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

Extrapolando as retas de Tafel à resistência de polarização será obtida a corrente de corrosão. Os coeficientes a e b são chamados de declives de Tafel. Estes parâmetros podem ser determinados experimentalmente, sendo de grande valia nos estudos fundamentais para elucidação dos mecanismos de corrosão.

A figura 8 mostra a representação esquemática das curvas de polarização para um processo hipotético. Nesta, observa-se que a curva anódica e catódica interceptam-se em um potencial (E_{Corr}) chamado de potencial de corrosão, isto significa que neste potencial a velocidade das reações catódicas é igual ao das reações anódicas representando um equilíbrio cinético em que a corrente total do sistema é igual a zero.

Figura 8 - Curva de polarização esquemática mostrando a extrapolação de Tafel.



Fonte: (WOLYNEC, 2003).

Nesta Figura, η_a , η_c , b_a e b_c são os sobrepotenciais anódico e catódico e os coeficientes de Tafel anódico e catódico, respectivamente.

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

A partir das curvas de polarização obtidas, dois conceitos podem ser tirados que são correlacionados com corrosão:

- **Potencial de corrosão:** Potencial que define um equilíbrio cinético entre as reações catódicas e anódicas que estão ocorrendo durante a polarização, ou seja, neste potencial a

velocidade das reações anódicas que estão ocorrendo é igual à velocidade das reações catódicas, com isso, tem-se, neste potencial, corrente aplicada igual a zero.

- **Resistência à polarização:** Este parâmetro é inversamente proporcional à corrente de corrosão, com isso, está relacionada com a velocidade do processo de corrosão, sendo, por isso, um importante fator a ser analisado.

- **Espectroscopia de Impedância Eletroquímica**

A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) fornece uma visão abrangente das características elétricas da interface eletrodo/solução e permite estudar o comportamento geral de um sistema quando um número grande de processos intercorrelacionados ocorre em diferentes velocidades (CARVALHO, ANDRADE e BUENO, 2006). A EIE tem sido empregada para estudar a interface metal/solução, películas de óxido e avaliar a eficiência de revestimentos orgânicos de metais frente à corrosão (MCCAFFERTY, 2010). Um sinal alternado de potencial, de pequena amplitude, aplicado num sistema constituído de uma interface eletrodo/solução origina um sinal alternado de corrente como resposta. A razão entre a perturbação e a resposta corresponde à impedância do sistema.

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

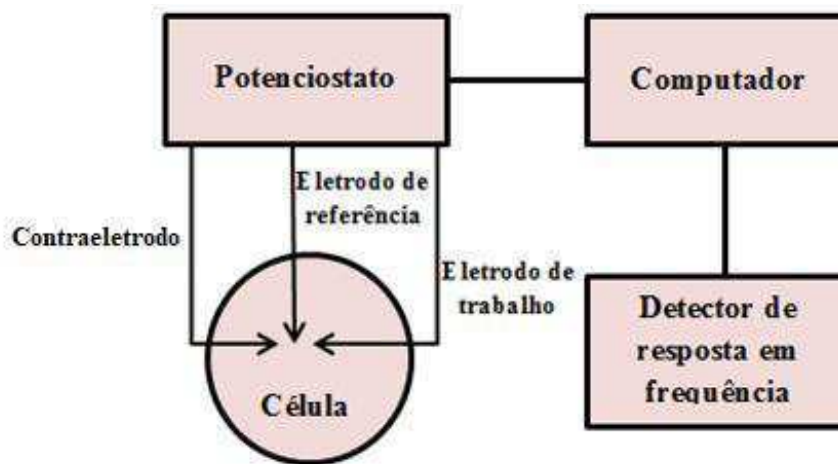
O método de impedância eletroquímica apresenta diversas vantagens com relação às técnicas de corrente contínua, destacando-se as seguintes:

- Utilização de sinais muito pequenos que não perturbam as propriedades do eletrodo.
- Possibilidade de estudar reações de corrosão e medir taxas de corrosão em meios de baixa condutividade.
- A resistência de polarização e a capacitância da dupla camada podem ser determinadas numa mesma medida.

As medidas de impedância em sistemas eletroquímicos podem ser realizadas de acordo com o arranjo experimental mostrado na figura 9. Conforme se pode observar, a aplicação de

corrente alternada à célula eletroquímica é feita através de um potenciostato. A corrente alternada, com uma dada frequência, é programada pelo computador e aplicada no eletrodo de trabalho através do potenciostato. A resposta do eletrodo é recebida pelo detector de resposta em frequência que encaminha os dados ao computador para processamento. A aplicação da corrente alternada pode ser feita tanto no modo potenciostático como no galvanostático. No primeiro caso, o microcomputador manda à célula um potencial alternado, e a resposta recebida pelo detector é a corrente, enquanto no segundo caso é o contrário.

Figura 9 - Arranjo experimental típico para a realização das medidas de impedância em sistemas eletroquímicos.



Fonte: WOLYNEC, 2003 – Adaptado.

Os resultados de medida de impedância eletroquímica podem ser interpretados em termos de circuitos elétricos equivalentes que fornecem respostas iguais às fornecidas pelo sistema eletroquímico em estudo. A análise da resposta do sistema contém informações sobre os mecanismos de corrosão e os valores das resistências envolvidas no processo (BRETT, 1994; WOLYNEC, 2003).

Em um circuito de corrente alternada o potencial elétrico (E) varia com o tempo t , de acordo com a equação 10:

$$E = A \cos \omega t \quad (10)$$

Onde A é a amplitude do sinal de potencial e ω a frequência angular medida em (rad/s), sendo $\omega = 2\pi f$ e f a frequência na qual a corrente alternada oscila, usualmente medida em Hertz (Hz) (WOLYNEC, 2003).

A resposta da corrente $I(t)$ em função da oscilação do potencial é dada pela equação 11:

$$I(t) = B \text{ sen}(\omega t + \varphi) \quad (11)$$

Onde B é a amplitude do sinal de corrente e φ é a defasagem da corrente em relação ao potencial e é conhecido como ângulo de fase (WOLYNEC, 2003).

A relação entre o potencial e a corrente pode ser dada por uma expressão semelhante à da lei de Ohm, representada pela equação 12:

$$E(t) = ZI(t) \quad (12)$$

Onde Z é chamado de impedância, expressa em unidades de resistência, Ω (LASIA, 2002; WOLYNEC, 2003).

A impedância também pode ser representada pela equação 13.

$$Z = Z_r + jZ_i \quad (13)$$

Onde Z_r e Z_i são as componentes real e imaginária (respectivamente) da impedância e j é o número complexo $j = \sqrt{-1}$ (WOLYNEC, 2003).

As definições de módulo e ângulo de fase da impedância complexa são as equações básicas dos diagramas de representações gráficas, representadas pelas equações 14 e 17 respectivamente:

$$|Z|^2 = (Z_r)^2 + (Z_i)^2 = \left(\frac{A}{B}\right)^2 \quad (14)$$

$$Z_r = |Z| \cos \varphi \quad (15)$$

$$Z_i = |Z| \text{ sen} \varphi \quad (16)$$

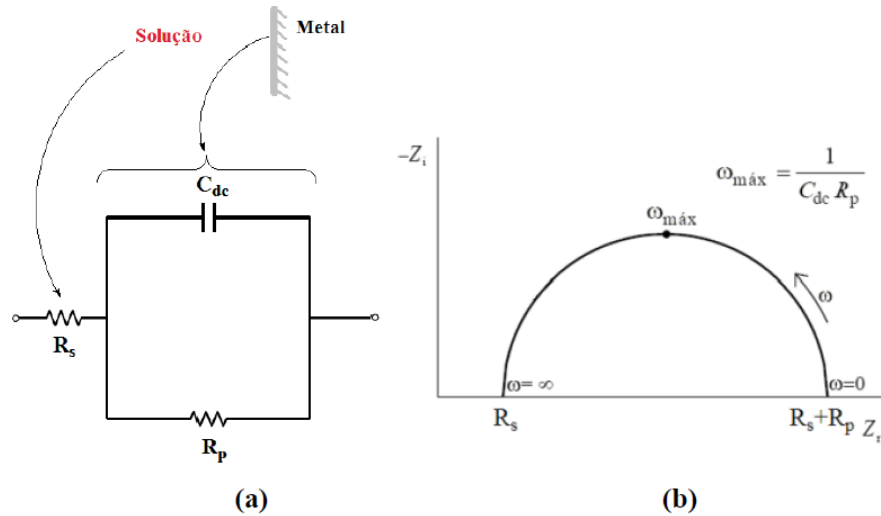
$$\varphi = \arctan \frac{Z_i}{Z_r} \quad (17)$$

Uma melhor visualização e análise dos resultados experimentais podem ser conseguidas através de representações gráficas. As representações mais utilizadas são as de *Nyquist* e *Bode*. Uma desvantagem do formato *Nyquist* é a de que a dependência da frequência não é visível. A funcionalidade no que diz respeito à frequência é vista com mais clareza na representação de *Bode*, onde a frequência é geralmente apresentada em uma escala logarítmica para revelar o comportamento importante visto em frequências mais baixas (ORAZEM e TRIBOLLET 2008; WOLYNEC, 2003)

O diagrama de *Nyquist* é a forma mais usada para expressar os resultados obtidos através da técnica de impedância, é formado representando-se os valores experimentais dos componentes $Z_r(\omega)$ e $Z_i(\omega)$ de um sistema eletroquímico, num gráfico de $-Z_i$ em função de Z_r . A figura 10 representa o circuito equivalente de uma interface em corrosão metal/solução e o diagrama de *Nyquist* (com grandezas associadas) correspondente a este circuito, onde R_s e R_p são a resistência da solução e a resistência à polarização respectivamente e C_{dc} é a capacitância de dupla camada associada com a interface metal/solução (MCCAFFERTY, 2010; WOLYNEC, 2003). Este diagrama é um plano complexo (real-imaginário) de coordenadas cartesianas, onde se tem nas abscissas a parte real (termos resistivos) e nas ordenadas a parte imaginária (termos capacitivos ou indutivos). Tanto a mudança de fase quanto a amplitude são dependentes da frequência e os dados de impedância para uma determinada amostra são obtidos sob uma larga variação de frequência (100 kHz a 10 mHz) dessa forma produzindo o diagrama de Nyquist (ALTUBE *et al.*, 2003).

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

Figura 10 - Representação do (a) circuito equivalente de uma interface em corrosão metal/solução e (b) Diagrama de Nyquist correspondente.



Fonte: (a) MCCAFFERTY 2010 (b) WOLYNEC 2003.

Assim, verifica-se pela figura 10 que em altas frequências a impedância do sistema é dada pela resistência da solução (R_s) e para frequências mais baixas, a impedância é obtida pela soma das resistências da solução e de polarização ($R_s + R_p$) (WOLYNEC, 2003).

2.10.4 Difração de Raios-x

A difratometria de raios-x corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural (BONADIO *et al.*, 2011). Os raios-x ao atingirem um material podem ser espalhados elasticamente, sem perda de energia pelos elétrons de um átomo (dispersão ou espalhamento coerente). O fóton de raios-x após a colisão com o elétron muda sua trajetória, mantendo, porém, a mesma fase e energia do fóton incidente. Sob o ponto de vista da física ondulatória, pode-se dizer que a onda eletromagnética é instantaneamente absorvida pelo elétron e reemitida; cada elétron atua, portanto, como centro de emissão de raios-x.

Se os átomos que geram este espalhamento estiverem arranjados de maneira sistemática, como em uma estrutura cristalina, apresentando entre eles distâncias próximas ao do comprimento de onda da radiação incidente, pode-se verificar que as relações de fase entre os espalhamentos tornam-se periódicas e que efeitos de difração dos raios-x podem ser observados em vários ângulos.

Considerando-se dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, as condições para que ocorra a difração de raios-x (interferência construtiva ou numa mesma fase) vão depender

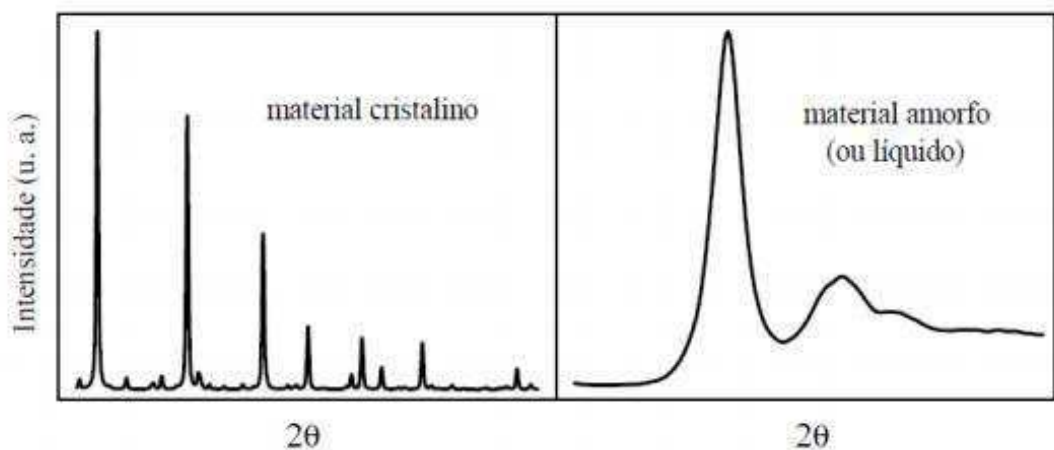
da diferença de caminho percorrida pelos raios-x e o comprimento de onda da radiação incidente. Esta condição é expressa pela lei de Bragg, ou seja, $n\lambda = 2d\sin\theta$, onde λ corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente, “n” a um número inteiro (ordem de difração), “d” à distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índice de Miller) da estrutura cristalina e θ ao ângulo de incidência dos raios-x (medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos).

A intensidade difratada, dentre outros fatores, é dependente do número de elétrons no átomo; adicionalmente, os átomos são distribuídos no espaço, de tal forma que os vários planos de uma estrutura cristalina possuem densidades de átomos ou elétrons, fazendo com que as intensidades difratadas sejam, por consequência, distintas para os diversos planos cristalinos.

Os materiais sólidos podem ser classificados de acordo com a regularidade pela qual seus átomos ou íons estão arranjados uns em relação aos outros. Classificam-se em cristalinos e amorfos. Um material de estrutura cristalina é um material no qual os átomos estão posicionados em um arranjo periódico ou repetitivo ao longo de grandes distâncias atômicas; isto é, existe uma ordem de longo alcance, tal que quando ocorre solidificação, os átomos se posicionarão em um padrão tridimensional repetitivo, no qual cada átomo está ligado aos seus átomos vizinhos mais próximos (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2016).

Os materiais de estrutura amorfa, por sua vez, são formados por arranjos aleatórios e sem simetria ou ordenação de longo alcance (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2016). A figura 11 mostra qualitativamente a diferença entre os difratogramas para materiais cristalinos e amorfos.

Figura 11 - Difratogramas de raios-x para um material cristalino e para um material amorfo.



Fonte: PEZARINI, 2011.

Embora os metais amorfos apresentem estrutura semelhante à dos vidros tradicionais, eles exibem, algumas características bastante diferenciadas destes. Como os metais amorfos são constituídos por elementos metálicos, ligados entre si por ligações metálicas, eles apresentam elevada condutibilidade térmica e elétrica, assim como são dúcteis. Por outro lado, os metais amorfos não são transparentes como os vidros à base de óxidos, nem são frágeis. Geralmente, os metais vítreos mostram qualidades peculiares como a facilidade de magnetização, elevada dureza, alta tenacidade, resistência à corrosão e expansão térmica reduzida (IBACH e LUTH, 2009).

Os metais amorfos apresentam propriedades mecânicas bastante interessantes, como elevada resistência mecânica, podendo ser empregados como elemento de reforço em concreto, plástico e borracha. A estrutura amorfa apresenta um arranjo estrutural em que, a rigor, não exibe as mesmas imperfeições observadas em metais cristalinos. Assim, os mecanismos de deformação plástica em cristais não são observados nos vidros metálicos. A resistência mecânica destes materiais é bastante elevada, chegando próximos do valor teórico (monocristais em discordância) (DOWLING, 2017).

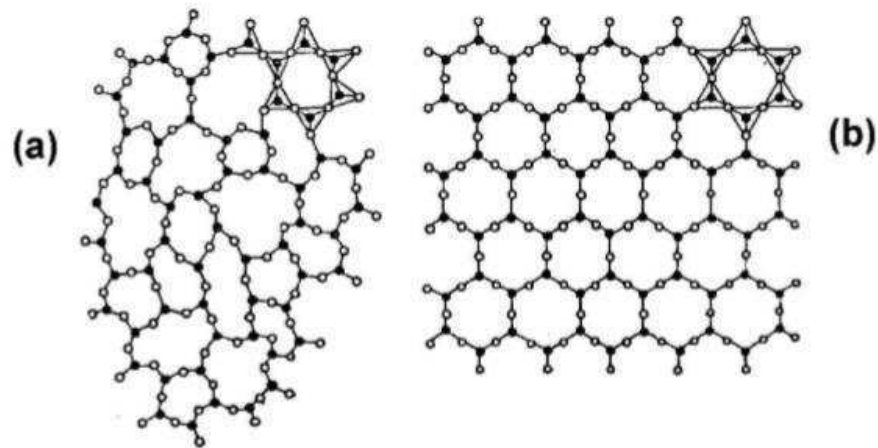
Com relação às propriedades químicas vale destacar que a isenção de defeitos estruturais, como contornos de grão, discordâncias, precipitados e segregações, resultam em um material com comportamento químico bastante diferenciado dos metais cristalinos. Quando constituídos por elementos adequados, como níquel, cobalto, cromo, molibdênio ou fósforo, os metais apresentam resistência à corrosão ideal. Dentre as possíveis aplicações dos materiais amorfos, com relação a características químicas, pode-se destacar o uso em lâminas de barbear, cutelaria, bioimplantes, eletrodo para células eletrolíticas e vasos de reatores químicos (ASM INTERNATIONAL, 2000).

Como a resistividade elétrica de um material está relacionada com a desordem de seus átomos, em metais amorfos este parâmetro é elevado quando comparado aos cristalinos e pouco dependente da temperatura. Isto significa que os metais amorfos exibem baixo valor do coeficiente de variação de resistividade com a temperatura, podendo ser usados como resistências de precisão, ou ainda como sensores de campos magnéticos (IBACH e LUTH, 2009).

Em uma estrutura amorfa, a desordem está nas posições dos átomos e não necessariamente em sua composição química. Um exemplo esquemático de um sólido amorfo em duas dimensões está mostrado na figura 12. Note que não há ordem de longo alcance. Porém, um sólido amorfo está longe de ser uma estrutura totalmente aleatória.

Existe uma correlação entre as posições de átomos próximos, que se manifesta de diferentes formas. Por exemplo, note que, na figura 12, todas as ligações químicas são praticamente do mesmo tamanho e cada “átomo” branco tem dois vizinhos pretos, e cada preto tem três vizinhos brancos. Este tipo de ordem que permanece nos amorfos é conhecida como ordem de curto alcance (NELSON, 1986).

Figura 12 - Estruturas atômicas de sólido amorfo (à esquerda (a)) e um cristalino (à direita (b)).



Fonte: KITTEL, 2006.

Como os metais amorfos possuem alta permeabilidade magnética, alta resistividade elétrica em relação aos cristalinos, eles podem ser utilizados na fabricação de transformadores elétricos, cabeçotes de gravadores e transdutores magnéticos (NELSON, 1986).

2.10.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia é usada como uma técnica de caracterização de materiais. Basicamente, as técnicas de microscopia têm como objetivo a construção de imagens ampliadas dos objetos e sistemas observados. Tanto os microscópios quanto os olhos humanos podem observar objetos até certo limite de detalhes. A partir deste limite, denominado resolução, teremos “ampliação vazia”. Portanto, nenhum equipamento de microscopia poderá cobrir todas as escalas de observação, na faixa de macroestrutura até nanoestrutura (MANSUR, ORÉFICE e PEREIRA, 2012).

A microscopia eletrônica de varredura (Scanning Electron Microscopy - SEM) tem sido amplamente empregada na caracterização de materiais. Sua grande vantagem consiste na observação direta de bordas ou contornos de grãos e, também, em seções polidas, e na

caracterização de porosidade inter e intragranular. Bordas de grãos são locais onde se concentram um grande número de defeitos cristalinos. Nessas regiões estão presentes grandes números de poros e estruturas resultantes da atuação de diversos processos no agregado policristalino, incluindo diagênese (deformação e metamorfismo) e processos resultantes da exposição do material aos agentes atmosféricos (intemperismo). Determinar as feições, atribuindo-as a cada processo específico, ou seja, caracterizar as microestruturas e identificar seus mecanismos formadores é um passo fundamental para se conhecer um determinado material, bem como prever seu comportamento nas diversas etapas do seu beneficiamento e processamento industrial.

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação (até 300.000 x) e resolução. As imagens fornecidas pelo MEV possuem um caráter virtual, pois o que é visualizado no monitor do aparelho é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons, ao contrário da radiação de luz a qual estamos habitualmente acostumados.

O princípio de funcionamento do MEV consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 KV. Essa variação de voltagem permite a variação da aceleração dos elétrons, e também provoca o aquecimento do filamento. A parte positiva em relação ao filamento do microscópio (eletrodo positivo) atrai fortemente os elétrons gerados, resultando numa aceleração em direção ao eletrodo positivo. A correção do percurso dos feixes é realizada pelas lentes condensadoras que alinham os feixes em direção à abertura da objetiva. A objetiva ajusta o foco dos feixes de elétrons antes dos elétrons atingirem a amostra analisada.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados todos os procedimentos realizados no processo de obtenção dos revestimentos da liga Zn-Ni-Cu-P através da eletrodeposição e a posterior caracterização desses revestimentos utilizando métodos como a microscopia eletrônica de varredura (MEV), a difração de raios-x (DRX), a microdureza e a energia dispersiva de raios-x (EDX).

É mostrado também como ocorreram os ensaios de corrosão através da polarização potenciodinâmica e da espectroscopia de impedância eletroquímica nos revestimentos obtidos pela eletrodeposição e é exibido o planejamento fatorial utilizado como ferramenta de otimização deste processo, avaliando-se a influência da sinergia entre as variáveis estudadas (densidade de corrente (mA/cm^2), temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e concentração de fósforo (M)).

3.1 Preparação do Banho Eletrolítico

O banho eletrolítico utilizado para a obtenção da liga quaternária de Zn-Ni-Cu-P foi desenvolvido no Laboratório de Corrosão (LC) da Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica (UAEM) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), especialmente para o estudo.

Na preparação das soluções foram empregados reagentes com elevado grau de pureza analítico e as mesmas foram preparadas com água destilada. Os reagentes foram pesados em vidro de relógio em uma balança analítica Shimadzu Mod Auy-220 com precisão de 0,0001 g. A solução foi mantida sob agitação em um agitador magnético 752A da Fisatom, enquanto os reagentes eram misturados.

O banho eletrolítico empregado na eletrodeposição da liga Zn-Ni-Cu-P foi constituído dos seguintes reagentes: sulfato de zinco, sulfato de níquel, sulfato de cobre, citrato de sódio e hipofosfito de sódio. A tabela 1 apresenta a concentração utilizada dos reagentes. Para se chegar a essas concentrações, foram realizados vários testes variando-se as concentrações dos reagentes para encontrar um banho que produzisse revestimentos que tivessem aderência, através da eletrodeposição, partindo da concentração utilizada em trabalhos anteriores realizados pelo Laboratório de Corrosão da UFCG, campus Campina Grande.

Tabela 1 - Composição do banho eletrolítico da liga Zn-Ni-Cu-P.

Componente	Concentração (M)	Função
Sulfato de cobre II pentahidratado $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,0025	Fonte de cobre
Sulfato de zinco heptahidratado $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	0,0050	Fonte de zinco
Sulfato de níquel II hexahidratado $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,0100	Fonte de níquel
Citrato de sódio dihidratado $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,1000	Agente complexante
Hipofosfito de sódio puríssimo monohidratado $\text{NaPH}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,0100 - 0,1200	Fonte de fósforo e agente amorfizante

3.2 Preparação do Substrato

Os eletrodos de trabalho utilizados foram substratos de aço 1020, cortados na forma de um quadrado 2 x 2 cm com área superficial total de 4 cm². Antes da eletrodeposição, os substratos de aço passaram por processo de embutimento em resina acrílica autopolimerizável da marca Vipiflash, visando expor apenas a face de interesse ao processo de eletrodeposição.

A preparação superficial do eletrodo de aço 1020 foi dividida em duas etapas: tratamento mecânico e tratamento químico. Para o tratamento mecânico foi realizado um polimento com lixas de carbetto de silício com várias granulometrias: 100, 220, 400, 600 e 1200 mesh para a retirada de impurezas e homogeneização da superfície. O tratamento químico consistiu em mergulhar o eletrodo numa solução de 10% de hidróxido de sódio (NaOH), para a retirada de graxas e superfícies orgânicas solúveis, lavá-lo com água destilada e logo depois mergulhá-lo em uma solução de 1% de ácido sulfúrico (H₂SO₄) para ativar a superfície do eletrodo para o processo de eletrodeposição, lavando em seguida com água destilada, secando em estufa e pesando antes de cada processo de eletrodeposição.

3.3 Planejamento Experimental

Para a otimização do processo de eletrodeposição da liga de Zn-Ni-Cu-P, foi utilizado um planejamento fatorial do tipo 2^3 , com adição de três experimentos no ponto central, totalizando 11 experimentos.

A tabela 2 apresenta as variáveis utilizadas no planejamento fatorial e suas codificações para a realização da eletrodeposição dos revestimentos de Zn-Ni-Cu-P. Cada variável independente foi investigada para um nível alto (+1), um intermediário (0) e um baixo (-1). Os experimentos do ponto central (0) foram incluídos na matriz e na análise estatística para identificar o efeito de cada variável em função do potencial de corrosão, da corrente de corrosão e da resistência de polarização.

No presente trabalho foram selecionados três fatores: a densidade de corrente, a temperatura e a concentração de hipofosfito de sódio, tendo dois níveis para cada fator: densidade de corrente 40 mA/cm² (-1) e 70 mA/cm² (+1), temperatura 40° (-1) e 60° (+1), concentração de hipofosfito de sódio 0,03M (-1) e 0,10M (+1), respectivamente. Assim, temos um modelo fatorial 2^3 , onde cada efeito tem uma componente linear. Os pontos centrais equivalem à média aritmética dos níveis (+1) e (-1) e sua representação é feita com um 0 (zero) na matriz de planejamento. Os pontos centrais utilizados foram: densidade de corrente 55 mA/cm² (0), temperatura 50° (0) e concentração de hipofosfito de sódio 0,07M (0).

Tabela 2 - Níveis reais e codificados das variáveis do planejamento fatorial 2^3 .

Variáveis	Níveis		
	-1	0	+1
Densidade de corrente (mA/cm ²)	40	55	70
Temperatura (°C)	40	50	60
Concentração de hipofosfito de sódio (M)	0,03	0,07	0,10

O *software* STATISTICA 14.0 foi utilizado para geração e avaliação do planejamento experimental fatorial e análise da regressão dos dados experimentais. Para a otimização, os efeitos das variáveis independentes sobre as respostas medidas foram modelados usando a

equação matemática (18) que envolve as variáveis independentes e suas interações para várias respostas medidas geradas pelo planejamento fatorial 2^3 .

$$Y = b_0 + b_1X + b_2Y + b_3Z + b_4XY + b_5XZ + b_6YZ + b_7 XYZ \quad (18)$$

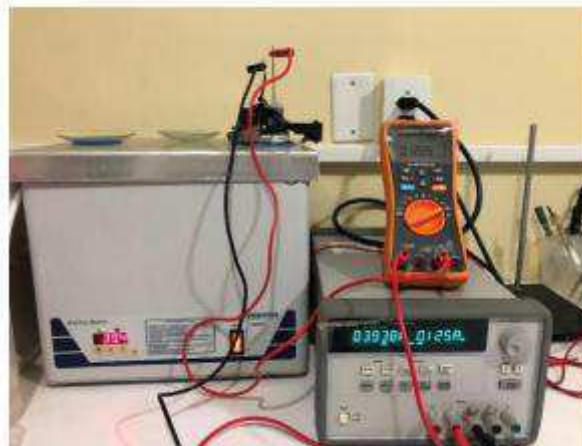
onde Y é a variável independente (resposta), enquanto b_0 é a interseção, b_1 , b_2 , b_3 , b_4 , b_5 , b_6 , b_7 são coeficientes de regressão; X, Y e Z são as variáveis independentes; XY, YZ, YZ e XYZ são as interações entre as variáveis (MALAKAR *et al.*, 2012). A análise de variância (ANOVA) foi aplicada para estimar a significância do modelo ($p < 0,05$) e os parâmetros de resposta individual.

3.4 Eletrodeposição

A eletrodeposição foi realizada sobre a superfície do substrato de aço 1020. O sistema de eletrodeposição utilizado consistiu em colocar o cátodo (substrato) em frente ao ânodo (folha de platina), sem que houvesse contato entre ambos para depois disso, mergulhá-los no banho eletrolítico. O pH foi ajustado em 6,0 adicionando ácido sulfúrico (H_2SO_4) e hidróxido de amônio (NH_4OH) para reduzir e elevar o pH, respectivamente, utilizando um pHmetro de bancada da marca Quimis para realizar as medições de pH.

O ajuste da densidade de corrente foi realizado por uma fonte de corrente contínua modelo E3633A da marca Agilent e o controle da temperatura foi feito através de um banho maria digital médio modelo NT245 Novatecnica. Depois de terminado o processo de eletrodeposição, o substrato revestido foi enxaguado, em seguida foi seco em estufa e resfriado em dessecador. O esquema utilizado na eletrodeposição pode ser observado através da figura 13.

Figura 13 - Equipamentos utilizados na eletrodeposição.



Fonte: Elaboração própria.

Para se obter uma igualdade teórica nas espessuras dos revestimentos fixou-se uma carga de 500 C para cada revestimento, modificando, durante a eletrodeposição, a densidade de corrente, a temperatura e a concentração de hipofosfito de sódio da solução eletrolítica. O tempo para cada eletrodeposição foi estimado por meio da lei de Faraday:

$$Q = i \cdot t \quad (19)$$

na qual Q é a carga em Coulomb (C), i é a corrente em Ampère (A) e t o tempo em segundos (s). A relação entre os parâmetros de densidade de corrente, temperatura, concentração de hipofosfito de sódio para cada experimento são mostrados na tabela 3.

Tabela 3 - Parâmetros utilizados na eletrodeposição.

Experimento	Densidade de corrente (mA/cm²)	Temperatura (°C)	Concentração de hipofosfito de sódio (M)
1	40 (-1)	40 (-1)	0,03 (-1)
2	70 (+1)	40 (-1)	0,03 (-1)
3	40 (-1)	60 (+1)	0,03 (-1)
4	70 (+1)	60 (+1)	0,03 (-1)
5	40 (-1)	40 (-1)	0,10 (+1)
6	70 (+1)	40 (-1)	0,10 (+1)
7	40 (-1)	60 (+1)	0,10 (+1)

8	70 (+1)	60 (+1)	0,10 (+1)
9	55 (0)	50 (0)	0,07 (0)
10	55 (0)	50 (0)	0,07 (0)
11	55 (0)	50 (0)	0,07 (0)

3.5 Energia Dispersiva de Raios-x

Os revestimentos foram submetidos à análise de composição química utilizando um espectrômetro de energia dispersiva de raios-x (figura 14) (EDX - Energy Dispersive X-Ray), utilizando-se um espectrômetro digital SHIMADZU, modelo 720. Nestes testes foram utilizadas as seguintes condições de operação do equipamento: tensão do tubo de 15 keV (Na a Sc) e 50 keV (Ti a U) e com um colimador de 10 mm, com um detector de estado-sólido tipo Si(Li) com resfriamento por nitrogênio líquido.

Figura 14 - Espectrômetro de energia dispersiva de raios-x da Shimadzu.



Fonte: Elaboração própria.

3.6 Microdureza

Para realização dos ensaios de microdureza utilizou-se um ultra-microdurômetro de dureza dinâmica modelo DUH – 211/DUH – 211S da marca SHIMADZU (figura 15), com penetrador Berkovitch (Módulo Young: 1141Gpa, coeficiente de Poisson: 0.07).

Figura 15 - Ultra-microdurômetro da marca Shimadzu modelo DUH-211.



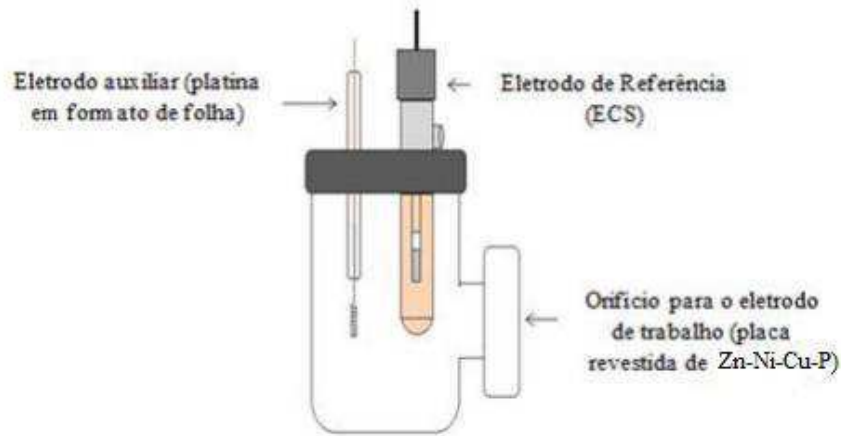
Fonte: Elaboração própria.

O ensaio acontece da seguinte forma: no computador é armazenada a profundidade de força e recuo de teste como valores de referência para detecção da superfície da amostra. Depois disso, o testador prossegue com o processo de carregamento próximo, aumentando a força de teste para a força máxima a uma velocidade constante. Depois que a força do teste atinge a força máxima, o testador mantém a força do teste por um tempo especificado e em seguida, executa o processo de descarga. Ao concluir o ensaio o “software” gera um arquivo com os dados força máxima (mN), altura máxima (μm) e microdureza (HV) para cada indentação realizada.

3.8 Ensaio de Corrosão

Para realização dos ensaios de corrosão, utilizou-se uma célula eletroquímica composta de três eletrodos como mostra a figura 16. O eletrodo de calomelano saturado (ECS) foi utilizado como eletrodo de referência, um eletrodo de folha de platina como contra-eletrodo e um eletrodo de aço 1020 revestido com a liga Zn-Ni-Cu-P como eletrodo de trabalho, com uma área exposta de 4 cm^2 . A distância entre os eletrodos foi fixada durante todos os experimentos. Todos os potenciais são referidos ao eletrodo de calomelano saturado.

Figura 16 - Esquema de montagem da célula de corrosão.



Fonte: SANTOS (2014 - Adaptado).

A técnica de polarização potenciodinâmica foi utilizada para determinar os potenciais de corrosão, as correntes de corrosão e as resistências de polarização dos revestimentos de Zn-Ni-Cu-P.

As curvas de polarização foram obtidas com uma taxa de varredura de 1 mV s^{-1} através de um potenciostato/galvanostato Autolab PG STATE 302 N (figura 17) conectado a um computador pelo *software* Nova 1.11. Todos os testes de corrosão eletroquímica foram realizados em meio corrosivo contendo NaCl (cloreto de sódio) 3,5 % em solução a temperatura ambiente, simulando a água do mar.

Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizados no mesmo equipamento utilizado para a polarização potenciodinâmica, com um intervalo de frequência de 100 kHz a 10 mHz e amplitude de 0,01V. Os dados de entrada utilizados nesta análise consistiram nos potenciais de corrosão calculados através das curvas de PPL.

O procedimento adotado consistiu em ensaios de imersão contínua da área interna da célula, em solução aquosa de NaCl 3,5 %, sob efeito da polarização nos potenciais selecionados. Antes das medidas de EIS, os experimentos de OCP foram monitorados por 3600 segundos até atingir um valor estável.

Os dados de impedância foram exibidos como diagramas de *Nyquist*. A partir desse diagrama o valor para resistência da solução é obtida em alta frequência, enquanto em baixa frequência a resistência à transferência de carga é deduzida (BALARAJU *et al.*, 2006).

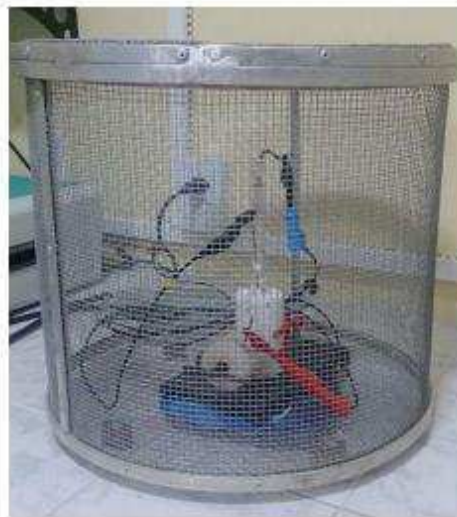
Figura 17 - Potenciostato Autolab PG STATE 302 N.



Fonte: METROHM, 2019.

As medidas eletroquímicas foram realizadas com a célula eletroquímica dentro de uma gaiola de Faraday (figura 18), com o intuito de reduzir tanto quanto possível o efeito de distúrbios causados por quaisquer sinais eletromagnéticos externos no sistema sob estudo.

Figura 18 - Gaiola de Faraday utilizada nos ensaios de corrosão.



Fonte: Elaboração própria.

3.9 Difração de Raios-x

Para avaliar os tipos de estruturas dos revestimentos formados pela liga Zn-Ni-Cu-P foram realizados ensaios de difração de raios-x (DRX). Para isso, utilizou-se um difratômetro de raios-x XRD-6100 da Shimadzu (figura 19). Os padrões de DRX foram obtidos no modo contínuo na região de 2θ compreendida entre $20 - 80^\circ$, usando radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), operando a 30 kV e 30 mA e velocidade de $2^\circ/\text{min}$.

Figura 19 - Difratorômetro de raios-x modelo XDR-6100 da Shimadzu.



Fonte: SHIMADZU, 2019.

3.10 Microscopia

O estudo superficial dos revestimentos foi realizado por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um microscópio eletrônico de varredura Shimadzu Tescan VEGA3 SBH equipado com Detector de EDS a seco da Oxford modelo X-ACT IE150 (figura 20). As micrografias superficiais foram feitas sem que as amostras sofressem qualquer tipo de tratamento anterior, como polimento ou ataque químico superficial.

Esta análise mostra o comportamento da superfície do revestimento em forma de imagem. As imagens fornecidas pelo MEV possuem um caráter virtual, pois o que é visualizado no monitor do aparelho é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons, ao contrário da radiação de luz a qual estamos habitualmente acostumados. Tem como principal objetivo avaliar a presença ou ausência de microrachaduras e/ou nódulos nos depósitos (GAO *et al.*, 2004; GAMBOA *et al.*, 2006).

Figura 20 - Microscópio eletrônico de varredura Shimadzu Tescan VEGA3.



Fonte: Elaboração própria.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos no processo de obtenção e caracterização da liga Zn-Ni-Cu-P revestida sobre o aço SAE 1020 analisando-se a sua composição química, microdureza, resistência à corrosão (polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica), amorficidade e morfologia da superfície.

Em qualquer área de pesquisa, sempre se está interessado em saber quais variáveis são importantes em algum estudo que se esteja realizando, assim como os limites inferior e superior dos valores destas variáveis. O estudo dos efeitos principais e de interação sobre as variáveis estudadas do sistema foi realizado por meio da metodologia de superfícies de respostas (MSR). Através das superfícies de respostas, fez-se uma busca para encontrar o ponto ótimo de deposição da liga de Zn-Ni-Cu-P.

4.1 Caracterização dos Revestimentos

4.1.1 Composição química

Durante o processo de eletrodeposição foi avaliado o efeito da densidade de corrente, da temperatura do banho e da concentração de hipofosfito de sódio na composição química dos revestimentos obtidos. A espectroscopia de energia dispersiva de raios-x (EDX) foi feita para identificar os metais presentes nos revestimentos.

A tabela 4 apresenta os resultados obtidos através do EDX para os experimentos realizados. Todos os ensaios foram realizados em triplicata. Os resultados de composição química apresentados correspondem à média aritmética nas análises realizadas. Pode-se comprovar que houve a formação da liga Zn-Ni-Cu-P, pois houve a deposição dos quatro metais em todas as condições avaliadas.

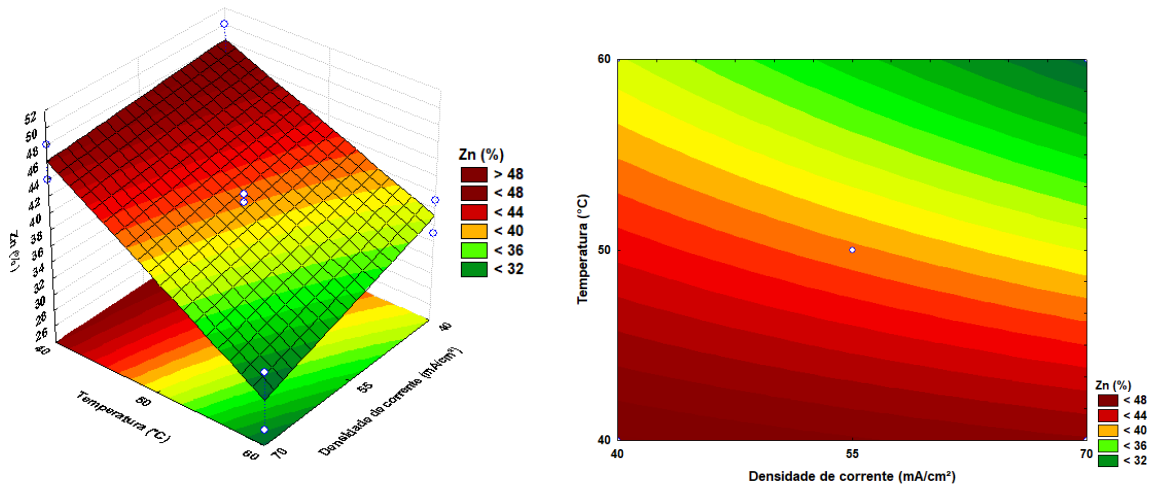
Tabela 4 - Resultados de composição química da liga Zn-Ni-Cu-P.

Experimento	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Zn	Ni	Cu	P
	Densidade de corrente (mA/cm²)	Temperatura (°C)	Concentração de hipofosfito de sódio (M)	at%	at%	at%	at%
1	40 (-1)	40 (-1)	0,03 (-1)	46	26	23	2
2	70 (+1)	40 (-1)	0,03 (-1)	48	27	22	3
3	40 (-1)	60 (+1)	0,03 (-1)	35	36	26	3
4	70 (+1)	60 (+1)	0,03 (-1)	26	36	35	3
5	40 (-1)	40 (-1)	0,10 (+1)	50	23	24	3
6	70 (+1)	40 (-1)	0,10 (+1)	44	27	27	4
7	40 (-1)	60 (+1)	0,10 (+1)	39	36	21	4
8	70 (+1)	60 (+1)	0,10 (+1)	33	31	31	4
9	55 (0)	50 (0)	0,07 (0)	41	30	26	3
10	55 (0)	50 (0)	0,07 (0)	40	31	26	3
11	55 (0)	50 (0)	0,07 (0)	41	30	26	3

Através das variáveis utilizadas no planejamento fatorial para a realização da eletrodeposição dos revestimentos de Zn-Ni-Cu-P e dos resultados obtidos, foi feita a análise dos efeitos principais e de interação sobre a composição química dos revestimentos através da metodologia de superfícies de respostas (MSR), utilizando o *software* STATISTICA 14 para estimar as respostas das variáveis dependentes.

Na figura 21 é apresentada a superfície de resposta do comportamento do teor de zinco (at%) nos revestimentos como a variação da densidade de corrente (mA/cm²) e da temperatura (°C). Foi observado que o Zn foi o metal em maior quantidade em todos os revestimentos. Esse comportamento pode ser associado ao tipo de deposição do Zn que é anômala, onde o metal menos nobre reduz preferencialmente em relação aos metais mais nobres.

Figura 21 - Superfície de resposta do efeito da densidade de corrente versus a temperatura tendo como resposta o teor de zinco (at%) nos revestimentos.

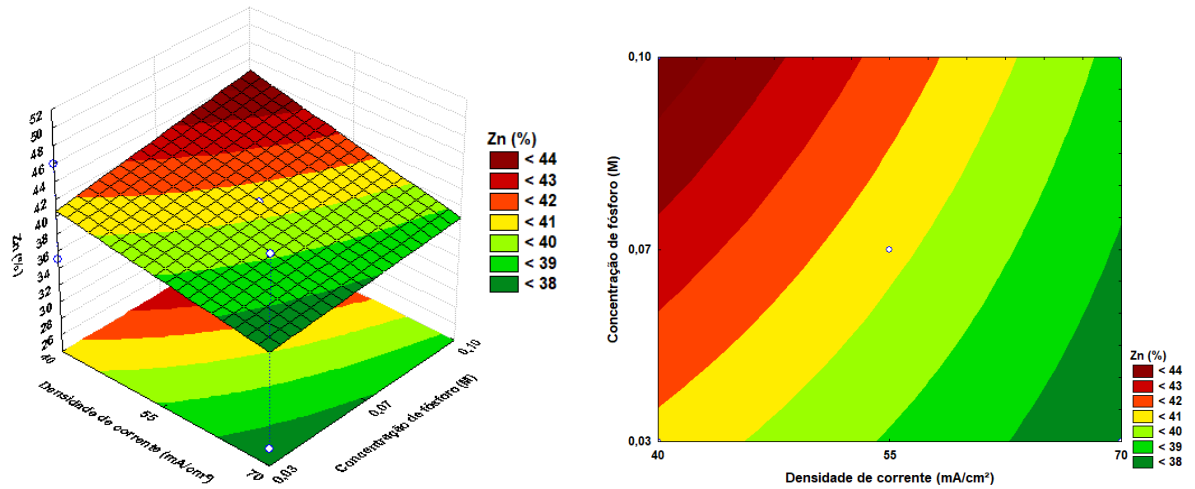


Pode-se observar através da figura 21 que o teor de zinco na liga é fortemente influenciado pela temperatura, sendo maior em temperaturas mais baixas e também é influenciado pela densidade de corrente, sendo um pouco maior em densidades de corrente mais baixas. A diminuição da temperatura do banho e da densidade de corrente favoreceram a redução do maior teor de Zn nas ligas obtidas.

O aumento da temperatura resulta na diminuição dos depósitos de zinco, esse fenômeno está associado a um aumento na eficiência de deposição dos outros metais presentes na liga e uma dissolução do depósito de zinco na superfície dos revestimentos (ZHANG *et al.*, 2009; ABOU-KRISHA *et al.*, 2009). Os autores explicaram que a diminuição do conteúdo de zinco foi atribuída a evolução de hidrogênio sobre a superfície do cátodo devido ao revestimento metálico depositado.

A diminuição da densidade de corrente favoreceu a codeposição de zinco. Assim, em baixas densidades de corrente ocorre a deposição preferencial do metal menos nobre (codeposição anômala), neste caso o zinco e em altas densidades de corrente a dos metais mais nobres, neste caso, níquel, cobre e fósforo (ABOU-KRISHA *et al.*, 2012). Na figura 22 é apresentada a superfície de resposta do teor de zinco (at%) nos revestimentos como uma função da densidade de corrente (mA/cm²) e da concentração de fósforo (M).

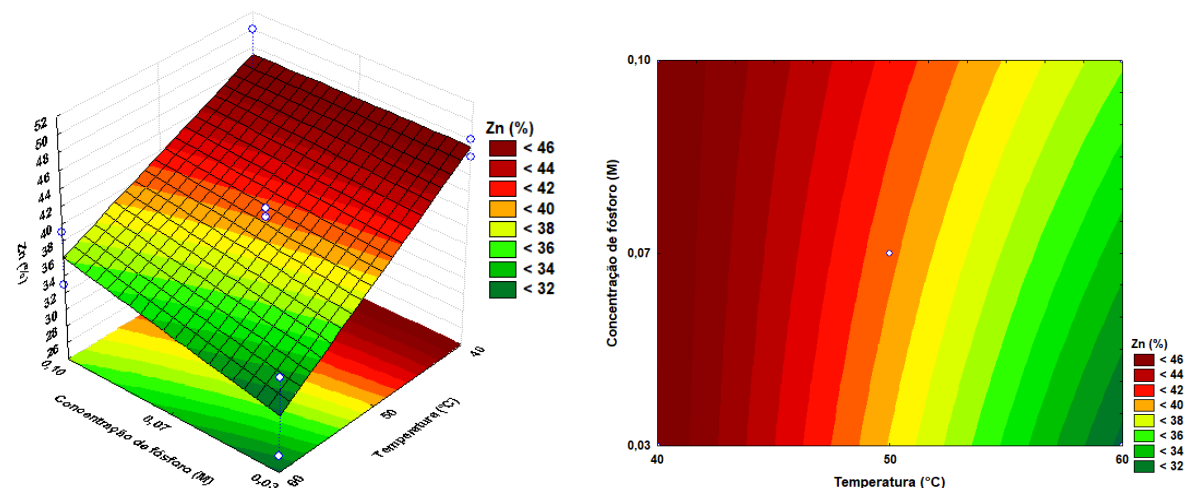
Figura 22 - Superfície de resposta do efeito da densidade de corrente versus a concentração de fósforo tendo como resposta o teor de zinco (at%) nos revestimentos.



Na figura 22 é possível observar mudanças significativas quando variada a concentração de fósforo. Já com relação à densidade de corrente, não houve influência significativa no teor de zinco se comparada à da concentração de fósforo. Constatou-se que o teor de zinco aumentou com a elevação da concentração de fósforo.

Na figura 23 é apresentada a superfície de resposta do teor de zinco (at%) nos revestimentos como uma função da temperatura (°C) e da concentração de fósforo (M).

Figura 23 - Superfície de resposta do efeito da temperatura versus a concentração de fósforo tendo como resposta o teor de zinco (at%) nos revestimentos.



Através da figura 23 nota-se que o teor zinco aumenta quando a concentração de fósforo também aumenta e a maior quantidade de zinco é verificada nas menores faixas de temperatura. Um fator importante constatado na deposição do metal zinco (Zn) é a

importância da temperatura, os experimentos que apresentaram maior quantidade desse metal foram os obtidos a temperaturas mais baixas. Com relação à temperatura, o teor de zinco aumenta com a diminuição da temperatura e com o aumento da temperatura de eletrodeposição ocorre a dissolução de zinco na superfície de revestimento. Este comportamento também foi observado por Silva (2016) e por Qiao *et al.* (2013).

Considerando que um valor de probabilidade de 95% de confiança é satisfatório, foi possível estabelecer modelos de segunda ordem, onde X é a densidade de corrente, Y é a temperatura e Z é a concentração de hipofosfito de sódio, cujos valores dos coeficientes foram obtidos pelo programa STATISTICA 14.0 e os valores em negrito correspondem aos valores significativos. A equação obtida para o teor de zinco (at%) nos revestimentos é mostrada a seguir:

$$\text{Zinco (at\%)} = \mathbf{40,2727} - \mathbf{2,37500 X} - \mathbf{6,87500 Y} + \mathbf{1,37500 Z} - \mathbf{1,37500 XY} - 0,62500 XZ + \mathbf{1,37500 YZ} + \mathbf{1,37500 XYZ} \quad (20)$$

As análises de variância (ANOVA) para os modelos foram realizadas com um nível de confiança de 95% para $p < 0,05$. As análises visam, fundamentalmente, verificar se existe uma diferença significativa entre as médias e se os fatores exercem influência em alguma variável dependente. As variáveis possuem correspondentes lineares, bem como as interações entre essas variáveis.

O coeficiente de determinação (R^2) é a porcentagem da variação da variável dependente explicada pela variável independente(s). O ajuste do modelo foi expresso pelo coeficiente de determinação (R^2), que foi igual a 0,99732 para o teor de zinco (at%) nos revestimentos, um R^2 de 0,99 indica que as variáveis independentes explicam 99% da variação da variável dependente. Segundo Barros Neto *et al.* 2005, os valores de R^2 devem ser próximos da unidade, isso indica que o modelo quadrático consegue explicar muito bem a relação entre os efeitos e a resposta do teor de zinco na liga.

Os resultados da ANOVA para o teor de zinco (at%) nos revestimentos listados na tabela 5 demonstram que o modelo estatístico é significativo e preditivo para todas as variáveis, considerando $p < 0,05$, exceto para a variável Interação entre densidade de corrente e concentração de fósforo.

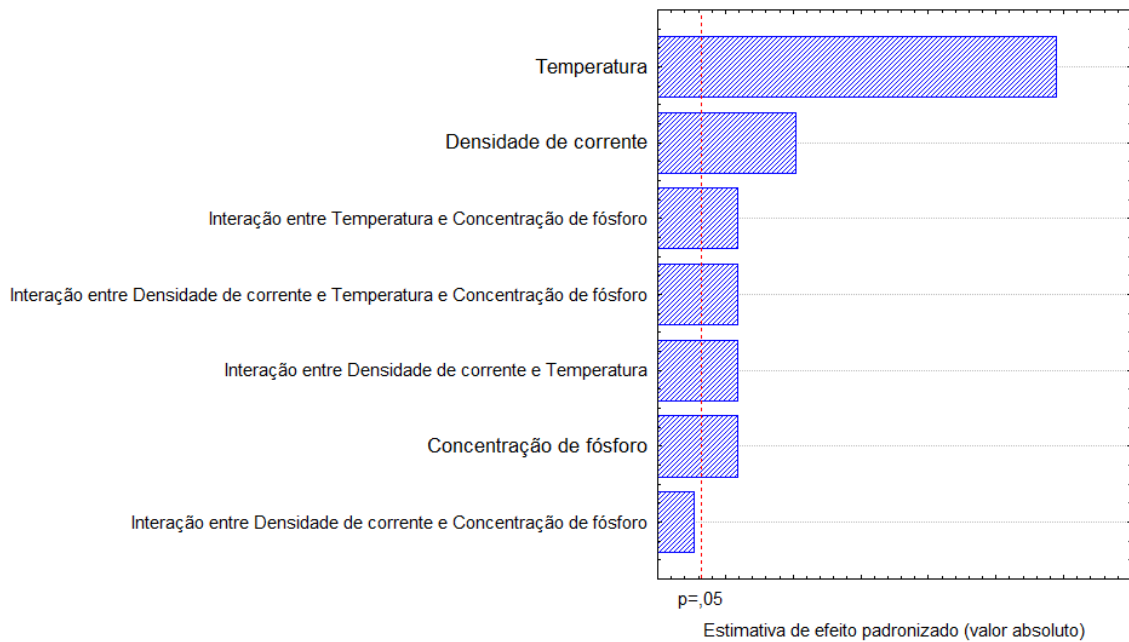
Tabela 5 - Resultados da ANOVA para a concentração de zinco (at%).

Fatores	Soma Quadrática	Grau de liberdade	Média Quadrática	F	P
Densidade de corrente	45,1250	1	45,1250	103,5913	0,002021
Temperatura	378,1250	1	378,1250	868,0435	0,000086
Concentração de fósforo	15,1250	1	15,1250	34,7217	0,009756
Interação entre densidade de corrente e Temperatura	15,1250	1	15,1250	34,7217	0,009756
Interação entre densidade de corrente e Concentração de fósforo	3,1250	1	3,1250	7,1739	0,075150
Interação entre Temperatura e Concentração de fósforo	15,1250	1	15,1250	34,7217	0,009756
Interação entre densidade de corrente, Temperatura e Concentração de fósforo	15,1250	1	15,1250	34,7217	0,009756
Erro residual	1,3068	3	0,4356		
Soma total	488,1818	10			

A figura 24 apresenta o gráfico de pareto, uma das formas de se avaliar visualmente a influência dos fatores estudados na resposta, com um nível de confiança de 95%. A magnitude de cada efeito é representada através das barras e uma linha tracejada corresponde ao valor de $p = 0,05$, que indica o quanto deve ser grande o efeito para ter significado estatístico.

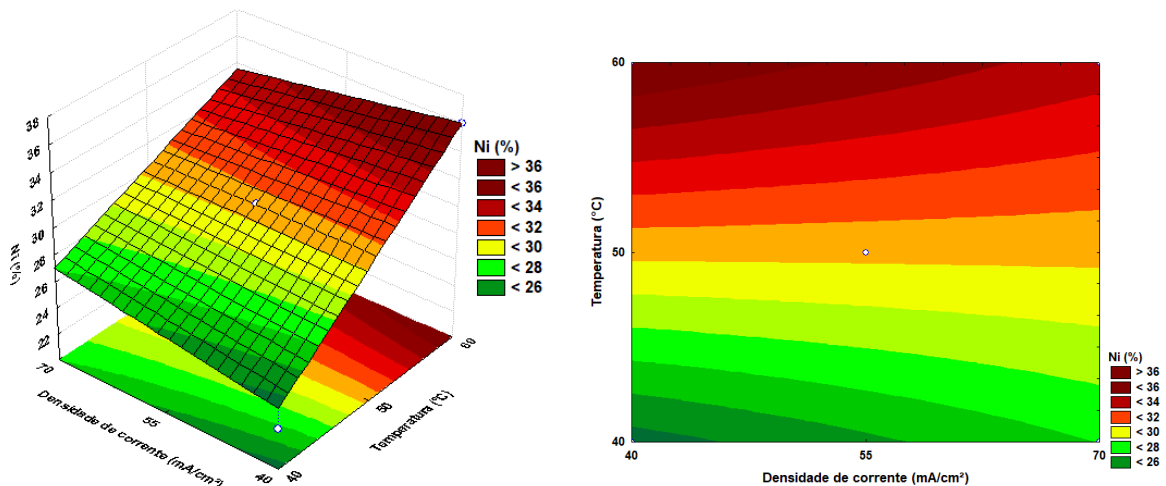
A figura 24 comprova que a maioria das variáveis tiveram significância estatística para o teor de zinco (at%) nos revestimentos, exceto a interação entre densidade de corrente e concentração de fósforo, considerando $p < 0,05$.

Figura 24 - Gráfico de pareto para o teor de zinco (at%) nos revestimentos.



Na figura 25 é apresentada a superfície de resposta do teor de níquel (at%) nos revestimentos como uma função da densidade de corrente (mA/cm²) e da temperatura (°C).

Figura 25 - Superfície de resposta do efeito da densidade de corrente versus a temperatura tendo como resposta o teor de níquel (at%) nos revestimentos.



A partir da figura 25 nota-se que o teor de níquel na liga aumenta quando a temperatura aumenta, enquanto não houve alterações expressivas com a variação da densidade de corrente. Sabemos que a eletrodeposição da liga obtida neste trabalho se dá de forma anômala, onde o metal menos nobre é depositado preferencialmente. Este tipo de

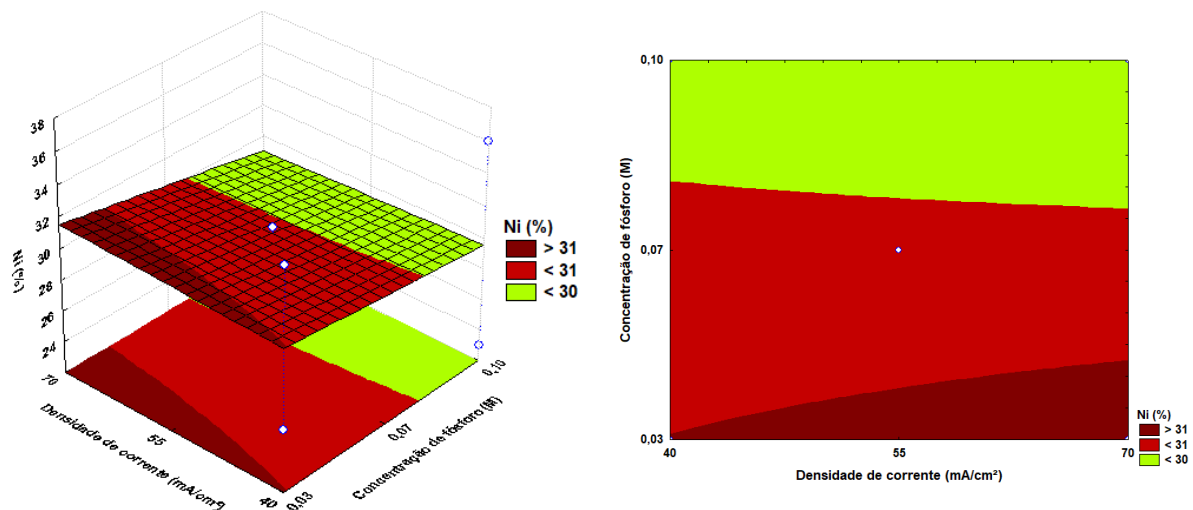
eletrodeposição está frequentemente associado à eletrodeposição de ligas contendo um dos três metais do grupo do ferro (cobalto, níquel e ferro), neste caso o níquel (OLIVEIRA, 2008).

O aumento do teor de níquel nos revestimentos pode ter uma estreita relação com a alteração do potencial catódico resultante da variação de temperatura. O aumento do níquel nos revestimentos resulta do aumento do potencial catódico durante a eletrodeposição que é induzido pelo aumento da temperatura. Qiao *et al.*, (2013) afirma que o ligeiro aumento do teor de níquel com o aumento da temperatura na eletrodeposição pode ser atribuído à dissolução de zinco na superfície de revestimento pelo eletrólito em níveis elevados temperatura.

Portanto, as observações sobre o aumento de potencial catódico para um valor mais positivo à medida que a temperatura se eleva durante a eletrodeposição indica que o potencial catódico de deposição está se aproximando do potencial de redução do níquel, favorecendo o processo de redução do níquel na superfície do substrato (BEHESHT *et al.*, 2018).

Na figura 26 é apresentada a superfície de resposta do teor de níquel (at%) nos revestimentos como uma função da densidade de corrente (mA/cm^2) e da concentração de fósforo (M).

Figura 26 - Superfície de resposta do efeito da densidade de corrente versus a concentração de fósforo tendo como resposta o teor de níquel (at%) nos revestimentos.

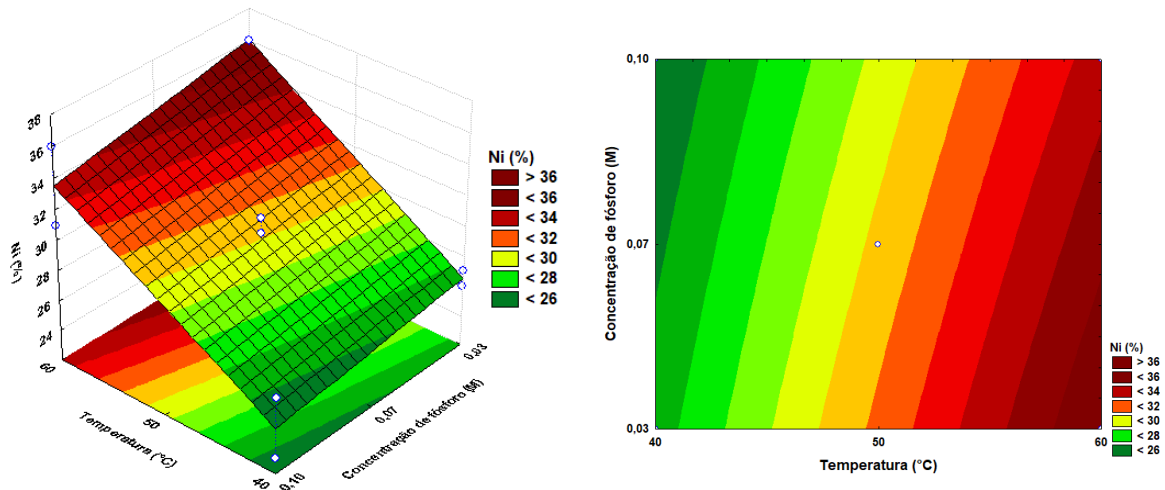


Pela figura 26 pode-se verificar que o teor de níquel aumenta com o crescimento da densidade de corrente e a diminuição da concentração de fósforo. De acordo com Lew *et al.*, 2008, o aumento da densidade de corrente leva a um aumento no potencial catódico, que

promove um aumento na reação de ativação no eletrodo, favorecendo assim a redução do níquel.

Na figura 27 é apresentada a superfície de resposta do teor de níquel (at%) nos revestimentos como uma função da temperatura (°C) e da concentração de fósforo (M).

Figura 27 - Superfície de resposta do efeito da temperatura versus a concentração de fósforo tendo como resposta o teor de níquel (at%) nos revestimentos.



Através da figura 27 é notado que o teor de níquel aumenta com o crescimento da temperatura e a concentração de fósforo não apresentou influência significativa sobre o teor de níquel nos revestimentos. Observa-se que o teor de níquel depositado foi maior nos experimentos 3, 4 e 7 que foram revestidos a temperatura de 60°C e o menor no experimento 5 que foi revestido na menor temperatura utilizada (40°C) e a variável concentração de fósforo não teve tanto domínio sobre a deposição do níquel. A variável temperatura apresentou uma maior influência na proporção percentual do metal níquel (Ni) e a temperatura de 60 °C favoreceu a deposição do níquel nessa liga.

O efeito da temperatura sobre a composição da liga codepositada anormalmente é determinada por dois fatores opostos: polarização e difusão. Aumentando-se a temperatura, o primeiro fator tende a aumentar o conteúdo do metal mais nobre no depósito, enquanto o segundo tende a favorecer a deposição do metal menos nobre (OLIVEIRA, 2008). Para a liga Zn-Ni-Cu-P o efeito da polarização predomina sobre a difusão, uma vez que o conteúdo de níquel na liga aumenta com a temperatura.

A equação para o teor de níquel na liga é mostrada a seguir e os valores em **negrito** correspondem aos valores significativos.

$$\text{Níquel (\%)} = 30,27273 - 0,00000 X + 9,00000 Y - 2,00000 Z - 2,50000 XY - 0,50000 XZ - 0,50000 YZ - 2,00000 XYZ \quad (21)$$

As análises de variância (ANOVA) foram realizadas com um nível de confiança de 95% para $p < 0,05$ e o coeficiente de determinação (R^2) encontrado foi 0,99645 para a concentração de níquel (at%), um R^2 de 0,99 indica um ótimo ajuste de dados em que as variáveis independentes explicam 99% da variação da variável dependente.

Os resultados da ANOVA para o teor de níquel (at%) estão listados na tabela 6 e demonstram que as variáveis significativas são temperatura, interação entre densidade de corrente e temperatura, interação entre densidade de corrente e temperatura e concentração de fósforo, considerando $p < 0,05$.

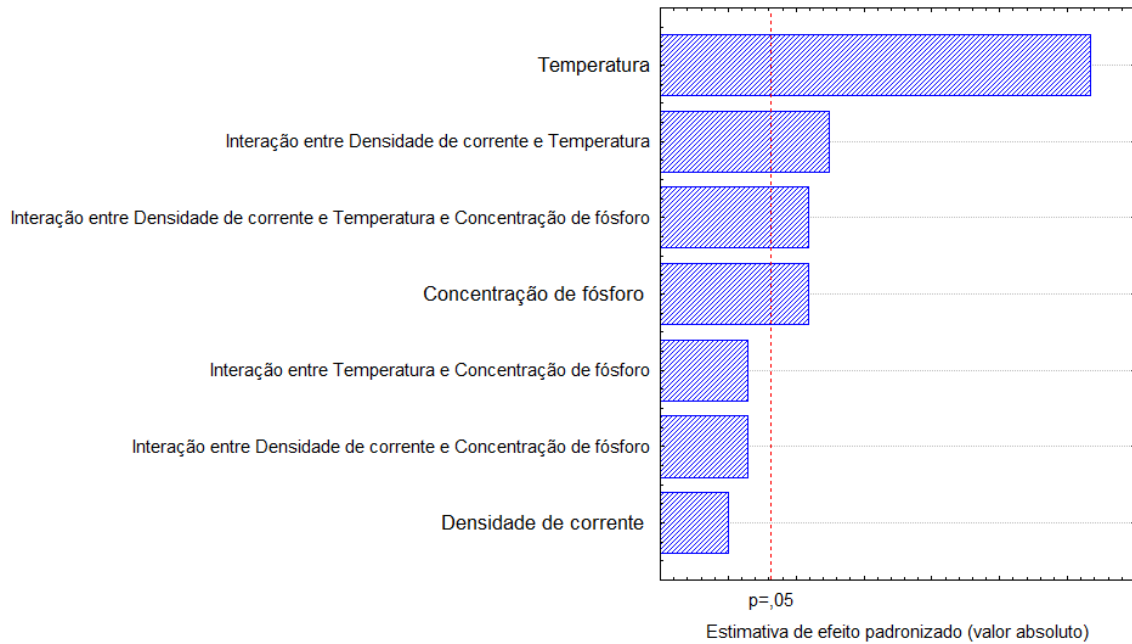
Tabela 6 - Resultados da ANOVA para o teor de níquel (at%) nos revestimentos.

Fatores	Soma Quadrática	Grau de liberdade	Média Quadrática	F	P
Densidade de corrente	0,0000	1	0,0000	0,0000	0,0000
Temperatura	162,0000	1	162,0000	712,8000	0,000115
Concentração de fósforo	8,0000	1	8,0000	35,2000	0,009570
Interação entre densidade de corrente e Temperatura	12,5000	1	12,5000	55,0000	0,005072
Interação entre densidade de corrente e Concentração de fósforo	0,5000	1	0,5000	2,2000	0,234646
Interação entre Temperatura e Concentração de fósforo	0,5000	1	0,5000	2,2000	0,234646
Interação entre densidade de corrente, Temperatura e Concentração de fósforo	8,0000	1	8,0000	35,2000	0,009570
Erro residual	0,6818	3	0,2273		
Soma total	192,1818	10			

A figura 28 apresenta o gráfico de pareto que comprova que as variáveis temperatura, interação entre densidade de corrente e temperatura, interação entre densidade de corrente e

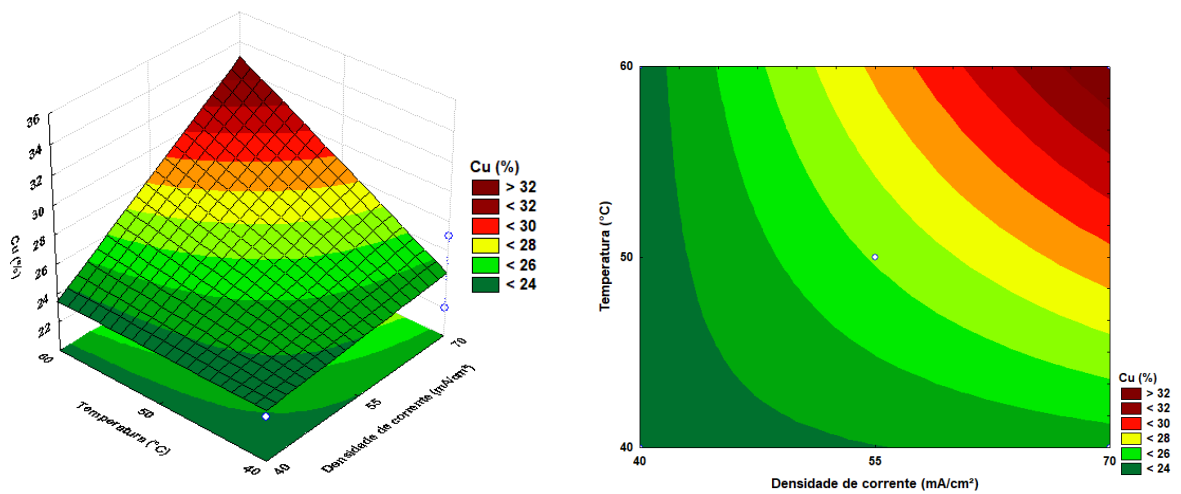
temperatura e concentração de fósforo tiveram significância estatística para o teor de níquel (at%), considerando $p < 0,05$.

Figura 28 - Gráfico de pareto para o teor de níquel (at%) nos revestimentos.



Na figura 29 é apresentada a superfície de resposta do teor de cobre (at%) na liga como função da densidade de corrente (mA/cm²) e da temperatura (°C).

Figura 29 - Superfície de resposta do efeito da densidade de corrente versus a temperatura tendo como resposta o teor de cobre (at%) nos revestimentos.

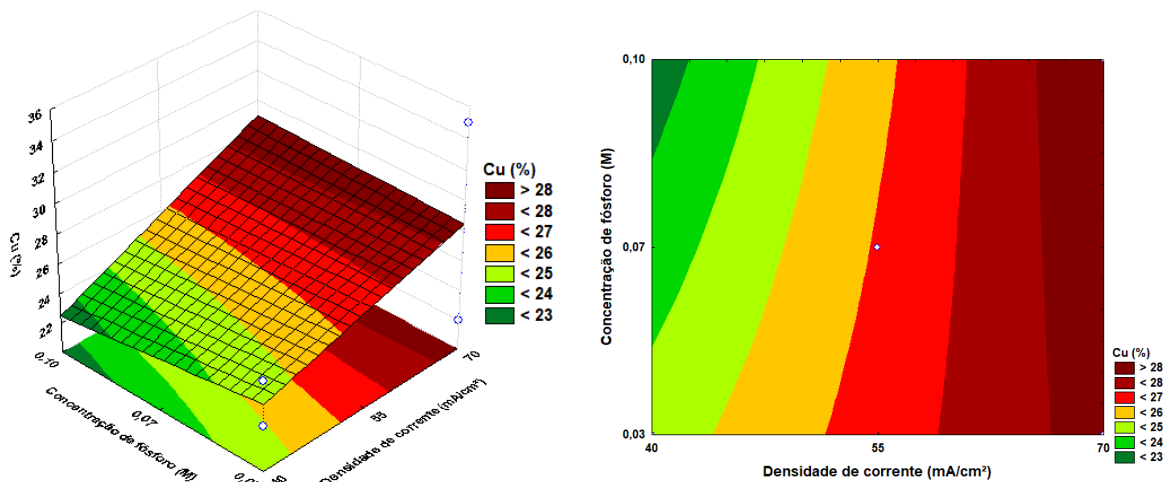


Através da figura 29 constata-se que o teor de cobre aumenta com a elevação da densidade de corrente. Densidades de corrente mais altas favorecem a deposição de cobre,

porque o fluxo de íons de cobre em direção ao cátodo é maior e isso promove mais nucleação e melhor cobertura da superfície. Isso dá margem para choque físico de nódulos em crescimento, produzindo um revestimento compacto e contínuo (AUGUSTIN *et al.*, 2016).

A figura 30 mostra a superfície de resposta do teor de cobre (at%) como função da densidade de corrente (mA/cm²) e da concentração de fósforo (M).

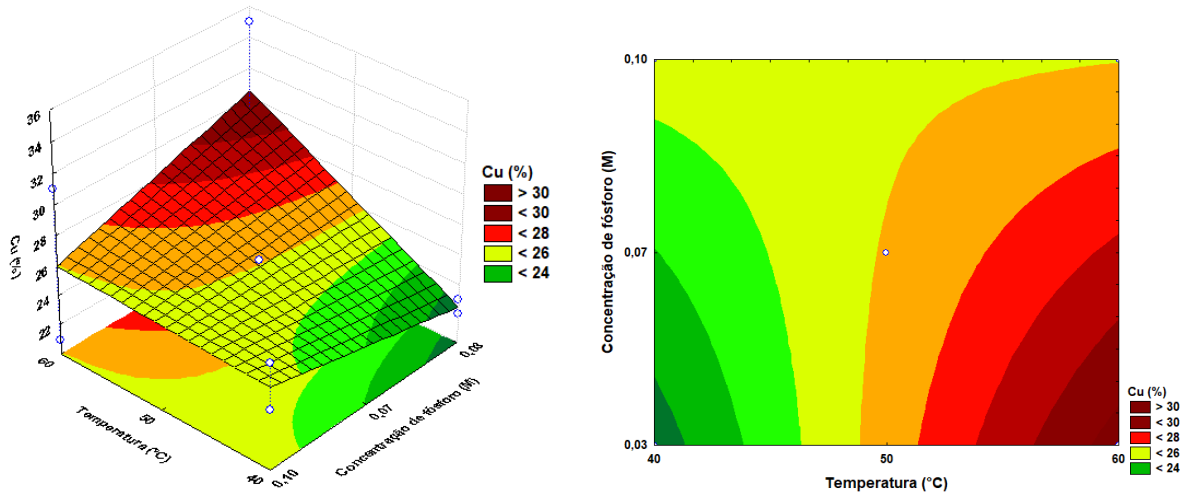
Figura 30 - Superfície de resposta do efeito da densidade de corrente versus a concentração de fósforo tendo como resposta o teor de cobre (at%) nos revestimentos.



A partir da figura 30 verificou-se que o teor de cobre aumentou com o aumento da densidade de corrente e a variação da concentração de fósforo não apresentou influência significativa sobre os resultados de composição química de cobre. Em geral, a deposição de cobre aumenta com a elevação da densidade de corrente, resultados semelhantes foram obtidos por Kubrusly *et al.*, (2012).

A figura 31 mostra a superfície de resposta do teor de cobre (at%) como função da temperatura (°C) e da concentração de fósforo (M).

Figura 31- Superfície de resposta do efeito da temperatura versus a concentração de fósforo tendo como resposta o teor de cobre (at%) nos revestimentos.



Através da figura 31 verifica-se que o teor de cobre aumenta com o aumento da temperatura e quando a concentração de fósforo é elevada o teor de cobre sofre um leve aumento. Os resultados mostram que a deposição do cobre ocorreu preferencialmente em temperaturas mais altas, isso acontece porque a elevação da temperatura provoca um acréscimo significativo na taxa de eletrodeposição de cobre, despolarizando expressivamente as reações catódicas e facilitando, portanto, a deposição do cobre, o mesmo comportamento foi observado por Dutra, Rocha e Pombo, (2007). Foi observado uma competição/inibição entre o cobre e o zinco, quando ocorre o aumento do teor de zinco no revestimento o teor de níquel diminui. Esse comportamento pode estar relacionado com as modificação do pH na interface eletrodo eletrólito do com o aumento da densidade de corrente e da temperatura do banho.

A equação para o teor de cobre na liga é mostrada a seguir e os valores em **negrito** correspondem aos valores significativos.

$$\text{Cobre (\%)} = \mathbf{26,09091} + \mathbf{2,62500 X} + \mathbf{2,12500 Y} - \mathbf{0,37500 Z} + \mathbf{2,12500 XY} + \mathbf{0,62500 XZ} - \mathbf{1,87500 YZ} - \mathbf{0,37500 XYZ} \quad (22)$$

As análises de variância (ANOVA) foram realizadas com um nível de confiança de 95% para $p < 0,05$ e o coeficiente de determinação (R^2) encontrado foi igual a 0,99979 para o teor de cobre (at%) nos revestimentos, que explicam 99% da variação da variável dependente.

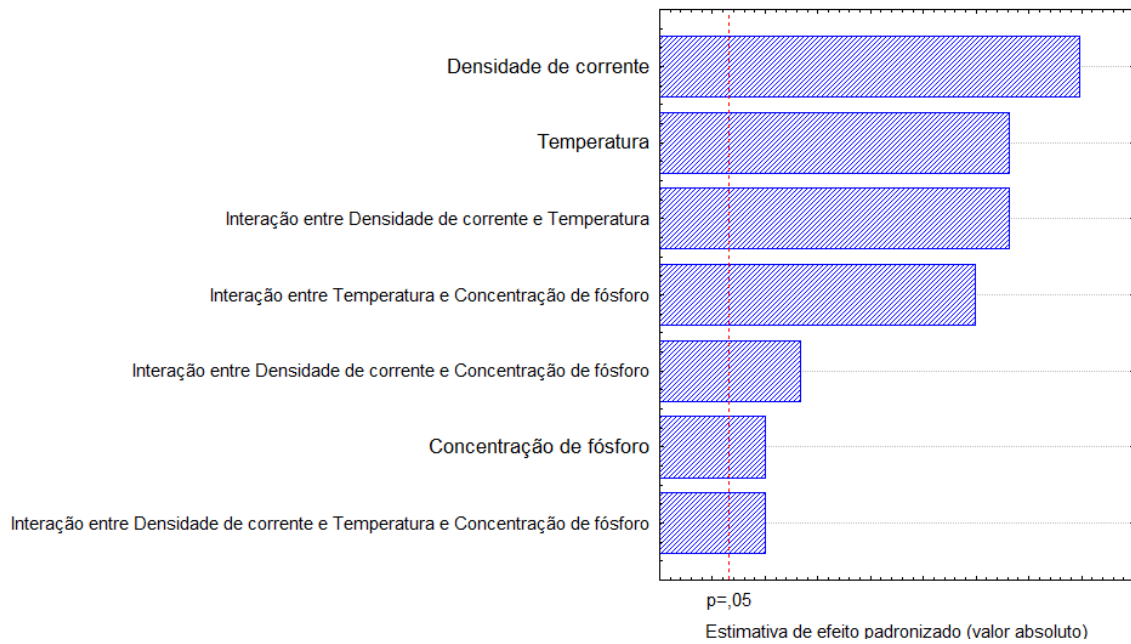
Os resultados da ANOVA para o teor de cobre (at%) listados na tabela 7 demonstram que o modelo estatístico é significativo e preditivo para todas as variáveis, considerando $p < 0,05$. A densidade de corrente e a temperatura apresentaram forte influência nos resultados de teor de cobre (at%).

Tabela 7 - Resultados da ANOVA para o teor de cobre (at%) nos revestimentos.

Fatores	Soma	Grau de	Média	F	P
	Quadrática	liberdade	Quadrática		
Densidade de corrente	55,1250	1	55,1250	4851,000	0,000007
Temperatura	36,1250	1	36,1250	3179,000	0,000012
Concentração de fósforo	1,1250	1	1,1250	99,000	0,002160
Interação entre densidade de corrente e Temperatura	36,1250	1	36,1250	3179,000	0,000012
Interação entre densidade de corrente e Concentração de fósforo	3,1250	1	3,1250	275,000	0,000477
Interação entre Temperatura e Concentração de fósforo	28,1250	1	28,1250	2475,000	0,000018
Interação entre Densidade de corrente e Temperatura e Concentração de fósforo	1,1250	1	1,1250	99,000	0,002160
Erro residual	0,0341	3	0,01136		
Soma total	160,9091	10			

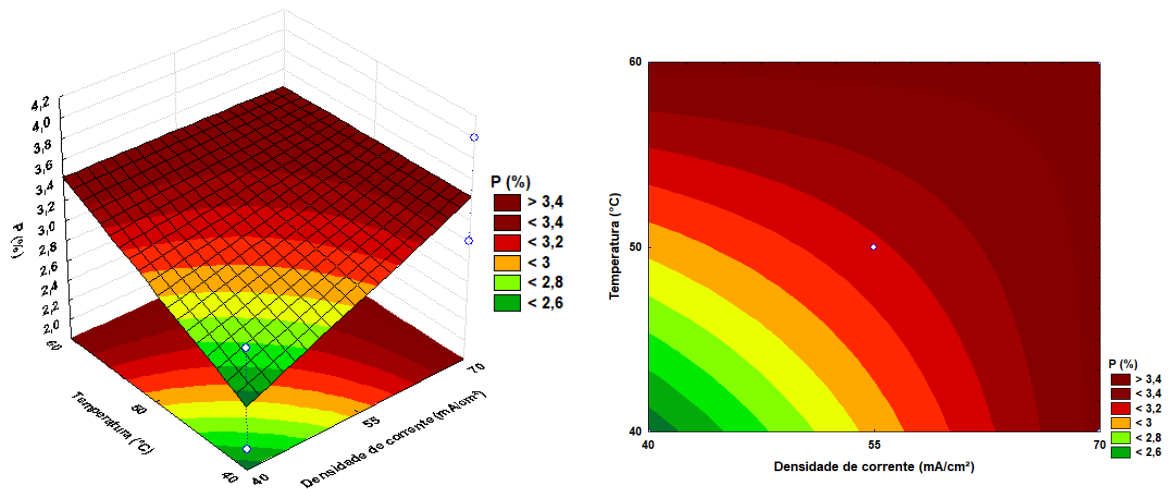
O gráfico de pareto permite uma fácil visualização e identificação das variáveis que mais afetam determinada resposta. Através do gráfico de pareto (figura 32) percebemos que todas as variáveis tiveram significância estatística para o teor de cobre (at%), considerando $p < 0,05$, confirmando que já havia sido verificado através da ANOVA.

Figura 32 - Gráfico de pareto para o teor de cobre (at%) nos revestimentos.



Na figura 33 é apresentada a superfície de resposta do teor de fósforo (at%) nos revestimentos como uma função da densidade de corrente (mA/cm²) e da temperatura (°C).

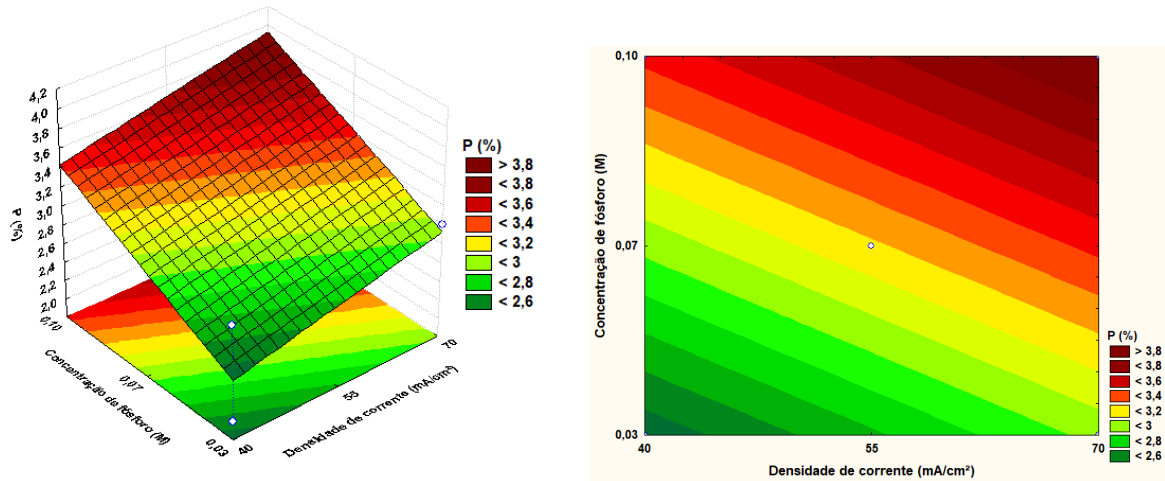
Figura 33 - Superfície de resposta do efeito da densidade de corrente versus a temperatura tendo como resposta o teor de fósforo (at%) nos revestimentos.



Através da figura 33 nota-se que o teor de fósforo na liga aumenta quando a temperatura aumenta e a densidade de corrente também aumenta. Considerando os resultados relatados, os mesmos foram encontrados na literatura, onde pode-se concluir que aumentando a densidade de corrente ocorre um aumento na quantidade de fósforo nos revestimentos (POULADI, SHARIAT E BAHROLOLOOM, 2012).

Na figura 34 é apresentada a superfície de resposta do teor de fósforo (at%) como uma função da densidade de corrente (mA/cm²) e da concentração de fósforo (M).

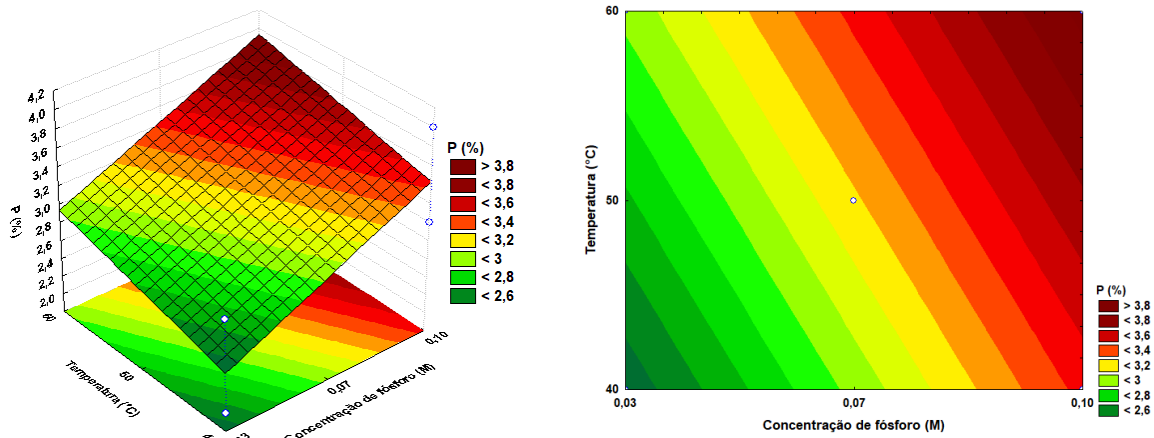
Figura 34 - Superfície de resposta do efeito da densidade de corrente versus a concentração de fósforo tendo como resposta o teor de fósforo (at%) nos revestimentos.



Pela figura 34 observa-se que o conteúdo de fósforo na liga aumenta com a elevação da densidade de corrente e da concentração de fósforo. A literatura diz que em baixas concentrações de fósforo no banho, a tendência do teor de fósforo crescer com o aumento da densidade de corrente é claramente evidente. A taxa de deposição do revestimento aumenta com o aumento da densidade de corrente empregada e diminui com o aumento da concentração de fósforo no banho. Em ligas com baixo teor de fósforo, este comportamento também foi observado por Pillai *et al.* (2012).

Na figura 35 é apresentada a superfície de resposta do teor de fósforo (at%) como uma função da temperatura (°C) e da concentração de fósforo (M).

Figura 35 - Superfície de resposta do efeito da temperatura versus a concentração de fósforo tendo como resposta o teor de fósforo (at%) nos revestimentos.



Ao analisarmos a figura 35 nota-se que o teor de fósforo na liga aumenta quando ocorre um aumento na concentração de fósforo e ocorre um leve aumento no conteúdo de fósforo também à medida que ocorre um aumento da temperatura. Um estudo do efeito da temperatura em liga contendo fósforo identificou que o conteúdo de fósforo aumenta em temperaturas próximas de 60 - 70 (°C). O aumento da deposição do fósforo com a elevação da temperatura ocorreu, em concordância com o observado na literatura (SEO, KIM e KIM, 2005).

A equação para o teor de fósforo na liga é mostrada a seguir e os valores em **negrito** correspondem aos valores significativos.

$$\text{Fósforo (\%)} = \mathbf{3,181818} + \mathbf{0,250000} X + \mathbf{0,250000} Y + \mathbf{0,500000} Z - \mathbf{0,250000} XY + 0,000000 XZ + 0,000000 YZ + 0,000000 XYZ \quad (23)$$

As análises de variância (ANOVA) para os modelos foram realizadas com um nível de confiança de 95% para $p < 0,05$ e o coeficiente de determinação (R^2) de 0,9625 para o teor de fósforo (at%) indica que as variáveis independentes explicam 96% da variação da variável dependente.

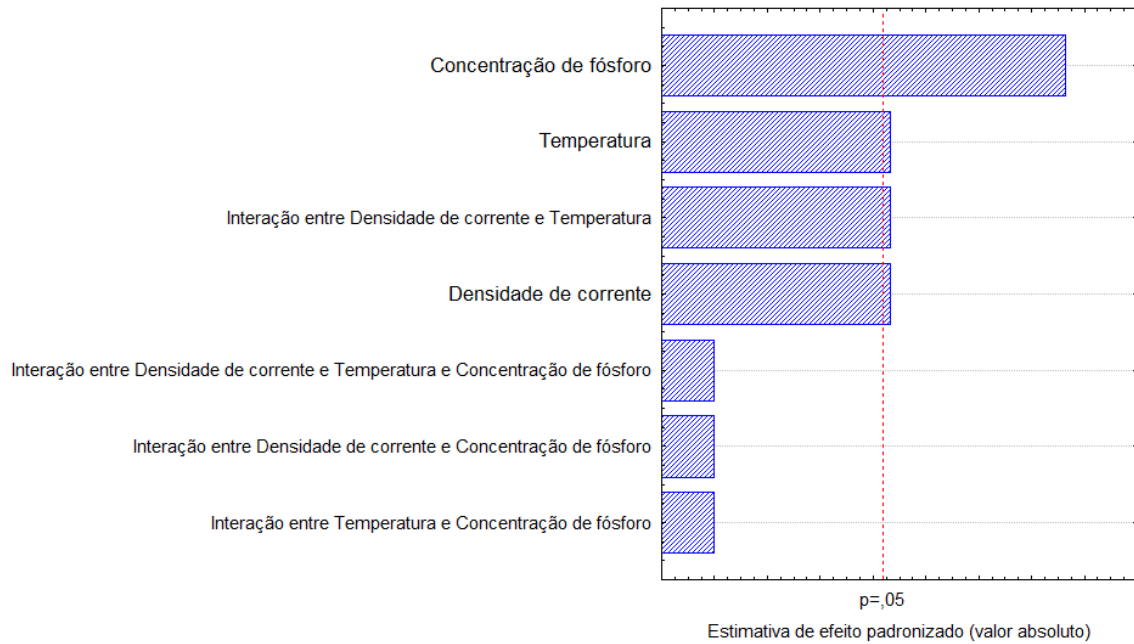
Os resultados da ANOVA para o teor de fósforo (at%) listados na tabela 8 demonstram que o modelo estatístico é significativo e preditivo para as variáveis concentração de fósforo, temperatura, interação entre densidade de corrente e temperatura e densidade de corrente, considerando $p < 0,05$.

Tabela 8 - Resultados da ANOVA para o teor de fósforo (at%) nos revestimentos.

Fatores	Soma Quadrática	Grau de liberdade	Média Quadrática	F	P
Densidade de corrente	0,500000	1	0,500000	11,00000	0,045168
Temperatura	0,500000	1	0,500000	11,00000	0,045168
Concentração de fósforo	2,000000	1	2,000000	44,00000	0,006980
Interação entre Densidade de corrente e Temperatura	0,500000	1	0,500000	11,00000	0,045168
Interação entre Densidade de corrente e Concentração de fósforo	0,000000	1	0,000000	0,000000	1,000000
Interação entre Temperatura e Concentração de fósforo	0,000000	1	0,000000	0,000000	1,000000
Interação entre Densidade de corrente e Temperatura e Concentração de fósforo	0,000000	1	0,000000	0,000000	1,000000
Erro residual	0,136364	3	0,045455		
Soma total	3,636364	10			

O gráfico de pareto mostrado na figura 36 comprova que as variáveis concentração de fósforo, temperatura, interação entre densidade de corrente e temperatura e densidade de corrente tiveram significância estatística para o teor de fósforo (at%) na liga, considerando $p < 0,05$.

Figura 36 - Gráfico de pareto para o teor de fósforo (at%) nos revestimentos.



4.1.2 Microdureza

Os efeitos da densidade de corrente, da temperatura e da concentração de fósforo sobre a microdureza dos revestimentos foram avaliados e na tabela 9 encontram-se os resultados obtidos para a liga Zn-Ni-Cu-P.

Tabela 9 - Resultados de microdureza da liga Zn-Ni-Cu-P.

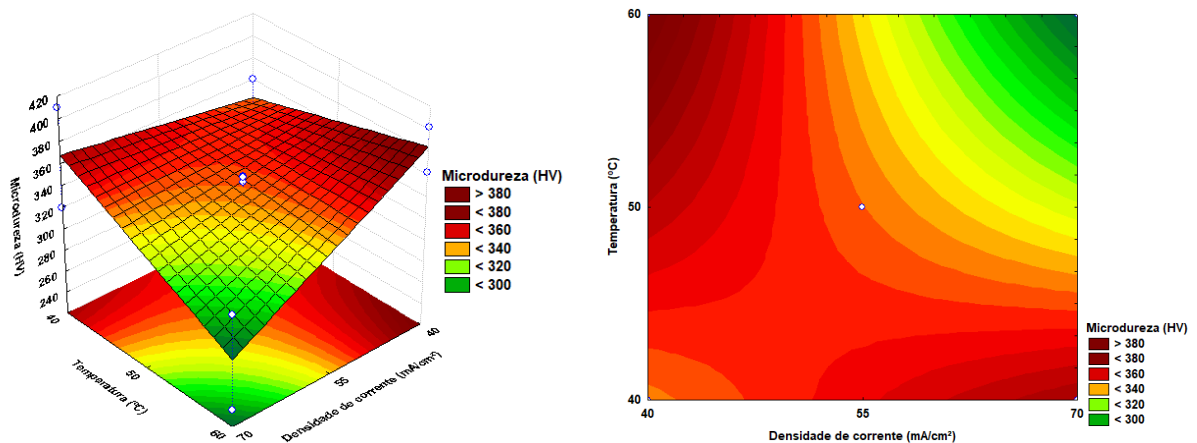
Experimento	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Microdureza
	Densidade de corrente (mA/cm²)	Temperatura (°C)	Concentração de hipofosfito de sódio (M)	(HV)
1	40 (-1)	40 (-1)	0,03 (-1)	319
2	70 (+1)	40 (-1)	0,03 (-1)	320
3	40 (-1)	60 (+1)	0,03 (-1)	402
4	70 (+1)	60 (+1)	0,03 (-1)	323
5	40 (-1)	40 (-1)	0,10 (+1)	360
6	70 (+1)	40 (-1)	0,10 (+1)	410
7	40 (-1)	60 (+1)	0,10 (+1)	362
8	70 (+1)	60 (+1)	0,10 (+1)	236

9	55 (0)	50 (0)	0,07 (0)	354
10	55 (0)	50 (0)	0,07 (0)	348
11	55 (0)	50 (0)	0,07 (0)	353

Através das variáveis utilizadas no planejamento fatorial para a realização da eletrodeposição dos revestimentos de Zn-Ni-Cu-P e dos resultados obtidos foi feita a análise dos efeitos principais e de interação sobre a microdureza dos revestimentos através da metodologia de superfícies de respostas (MSR) utilizando o *software* STATISTICA 14 para estimar as respostas das variáveis dependentes.

Na figura 37 é apresentada a superfície de resposta da microdureza (HV) como uma função da densidade de corrente (mA/cm^2) e da temperatura ($^{\circ}\text{C}$).

Figura 37 - Superfície de resposta do efeito da densidade de corrente versus a temperatura tendo como resposta a microdureza.



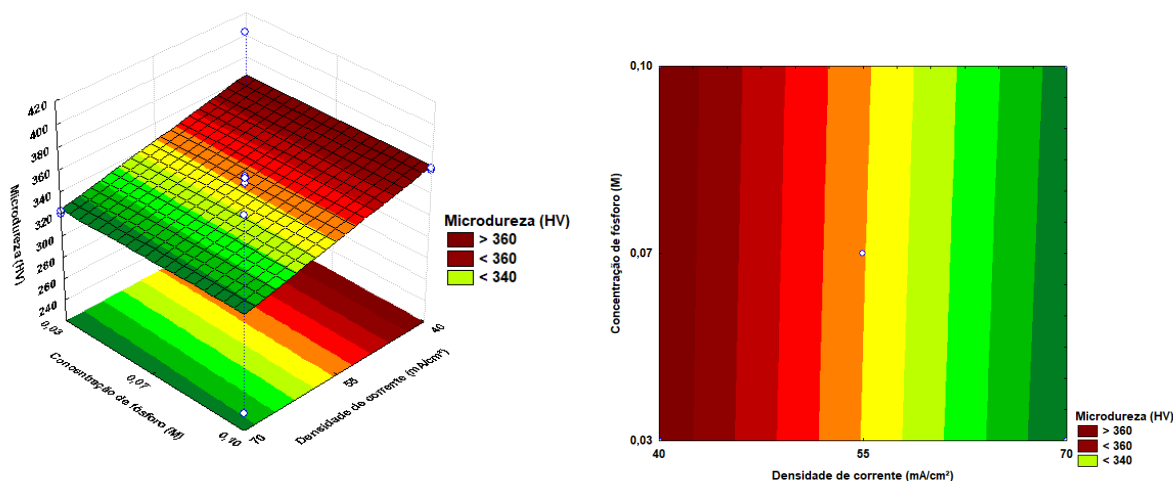
A partir da figura 37 observa-se que a microdureza se eleva quando a densidade de corrente e a temperatura também se elevam. A densidade de corrente e a temperatura provocaram variações significativas na microdureza dos revestimentos. A microdureza variou na faixa de 236 - 410 HV. Este comportamento está relacionado com o aumento do percentual atômico de níquel no revestimento, pois estas também foram as condições experimentais que favoreceram a deposição do níquel. Como o níquel possui maior microdureza do que os demais, o seu valor percentual de composição na liga depositada pode ter influenciado no aumento da microdureza dos revestimentos. Comportamento semelhante foi relatado por Ghaziof e Gao (2014) em seu trabalho.

Com relação à temperatura, estudos encontrados na literatura mostram que ligas contendo baixo teor de fósforo têm sua microdureza aumentada com a elevação da

temperatura. Este fenômeno se deve à incorporação de fósforo na matriz e o refinamento da estrutura do grão correspondente (PILLAI, RAJENDA E SHARMA, 2012).

A figura 38 mostra a superfície de resposta da microdureza (HV) como uma função da densidade de corrente (mA/cm^2) e da concentração de fósforo (M).

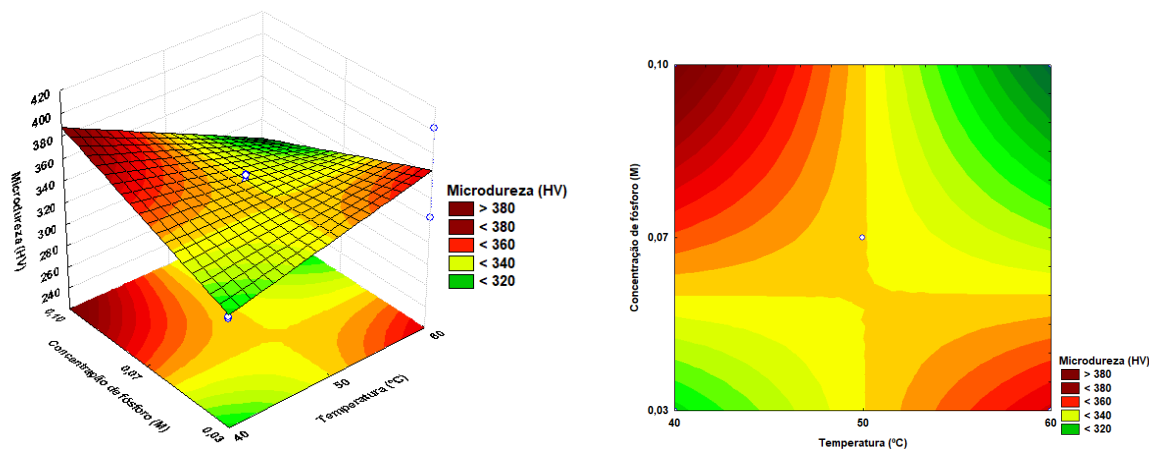
Figura 38 - Superfície de resposta do efeito da densidade de corrente versus a concentração de fósforo tendo como resposta a microdureza.



Pela figura 38 é possível notar que não houve variações expressivas em função da concentração de fósforo. Já a densidade de corrente provocou variações significativas na microdureza dos revestimentos com a microdureza aumentando com a diminuição da densidade de corrente. O aumento da microdureza com a diminuição da densidade de corrente pode estar relacionado ao refinamento do depósito devido à codeposição do zinco, como sugere Heshmati *et al.*, (2017). A presença de uma quantidade considerável de zinco gera um efeito positivo na microestrutura e nas características mecânicas em ligas contendo níquel e fósforo segundo Schlesinger, Meng e Snyder, 1991 e Fadl-allah *et al.*, 2016. Um número mais elevado de átomos de zinco na estrutura da liga metálica causa um aumento na deformação da estrutura e isso resulta num aumento da microdureza (SENNA *et al.*, 2005).

A figura 39 mostra a superfície de resposta da microdureza (HV) como uma função da temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e da concentração de fósforo (M).

Figura 39 - Superfície de resposta do efeito da temperatura versus a concentração de fósforo tendo como resposta a microdureza.



Através da figura 39 pode-se comprovar que a microdureza aumenta à medida que a temperatura é elevada e que também aumenta com concentrações de fósforo maiores.

A composição química dos eletrólitos parece ser o fator que mais afeta a microdureza dos revestimentos. Comparando o conteúdo de fósforo nos revestimentos produzidos, nota-se um aumento na microdureza à medida que o teor de fósforo aumenta nos revestimentos, o mesmo comportamento foi observado por Melo (2009) e Moreira (2013). Como esperado, a desordenação em estruturas amorfas, causada pela presença de fósforo na liga, aumenta a microdureza.

A equação para a microdureza é mostrada a seguir e os valores em **negrito** correspondem aos valores significativos:

$$\text{Microdureza} = \mathbf{344,2727} - \mathbf{19,2500 X} - \mathbf{10,7500 Y} + 0,5000 Z - \mathbf{32,0000 XY} + 0,2500 XZ - \mathbf{32,2500 YZ} - \mathbf{12,0000 XYZ} \quad (24)$$

As análises de variância (ANOVA) para os modelos foram realizadas com um nível de confiança de 95% para $p < 0,05$ e foi encontrado um coeficiente de determinação (R^2) igual a 0,98871 para a microdureza, um R^2 de 0,98 indica que as variáveis independentes explicam 98% da variação da variável dependente.

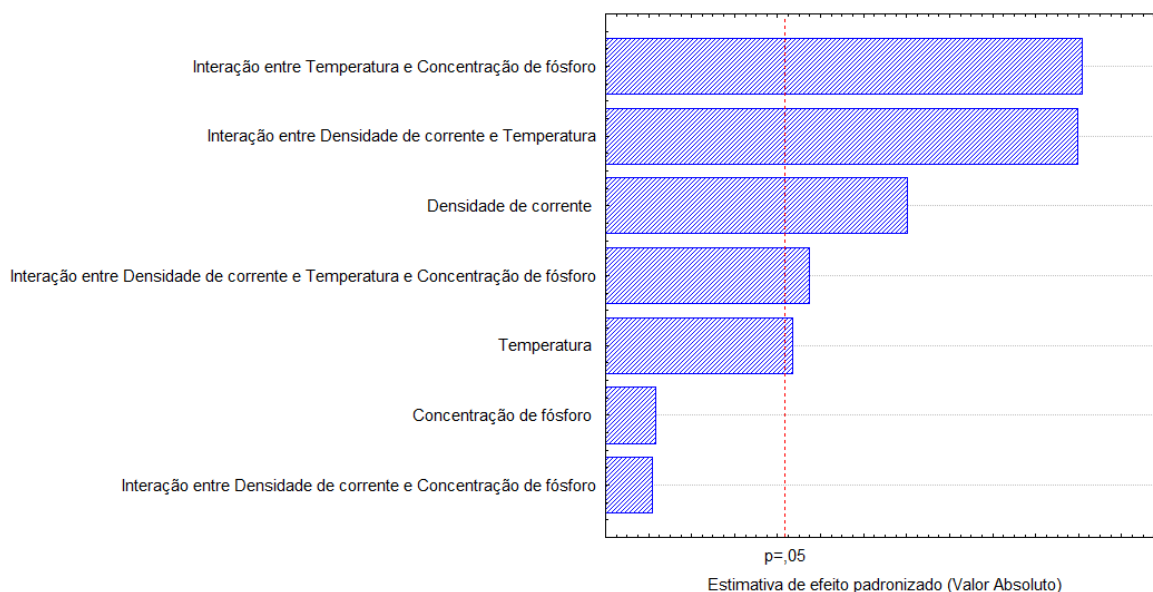
Os resultados da ANOVA para a microdureza listados na tabela 10 demonstram que o modelo estatístico é significativo e preditivo para as variáveis densidade de corrente, temperatura, interação entre densidade de corrente e temperatura, interação entre temperatura e concentração de fósforo e interação entre densidade de corrente e temperatura e concentração de fósforo, considerando $p < 0,05$.

Tabela 10 - Resultados da ANOVA para a microdureza.

Fatores	Soma Quadrática	Grau de liberdade	Média Quadrática	F	P
Densidade de corrente	2964,500	1	2964,500	36,1257	0,009227
Temperatura	924,500	1	925,500	11,2661	0,043847
Concentração de fósforo	2,000	1	2,000	0,0244	0,885855
Interação entre Densidade de corrente e Temperatura	8192,000	1	8192,000	99,8287	0,002134
Interação entre densidade de corrente e Concentração de fósforo	0,500	1	0,500	0,0061	0,942697
Interação entre Temperatura e Concentração de fósforo	8320,500	1	8320,500	101,3946	0,002086
Interação entre Densidade de corrente e Temperatura e Concentração de fósforo	1152,000	1	1152,000	14,0384	0,033189
Erro residual	246,18	3	82,061		
Soma total	21802,18	10			

A figura 40 apresenta o gráfico de pareto que comprova que as variáveis interação entre temperatura e concentração de fósforo, interação entre densidade de corrente e temperatura, densidade de corrente, interação entre densidade de corrente e temperatura e concentração de fósforo; e temperatura tiveram significância estatística para a microdureza, considerando $p < 0,05$.

Figura 40 - Gráfico de pareto para a microdureza.



4.1.3 Resistência à corrosão

A tabela 11 apresenta os resultados obtidos através da extrapolação das curvas de Tafel na realização das medidas de polarização potenciodinâmica (PP) que forneceram como respostas o potencial de corrosão (E_{Corr}), a corrente de corrosão (I_{Corr}) e a resistência à polarização (R_p). Os coeficientes b_a e b_c são chamados de declives de Tafel anódico e catódico, respectivamente.

Os valores de I_{Corr} foram calculados a partir do ponto de intersecção das curvas catódica e anódica usando o método da extrapolação das curvas de Tafel e utilizando a equação de Stern-Geary (Eq. 25).

$$I_{\text{Corr}} = \frac{b_a \cdot b_c}{2.3(b_a + b_c)R_p} \quad (25)$$

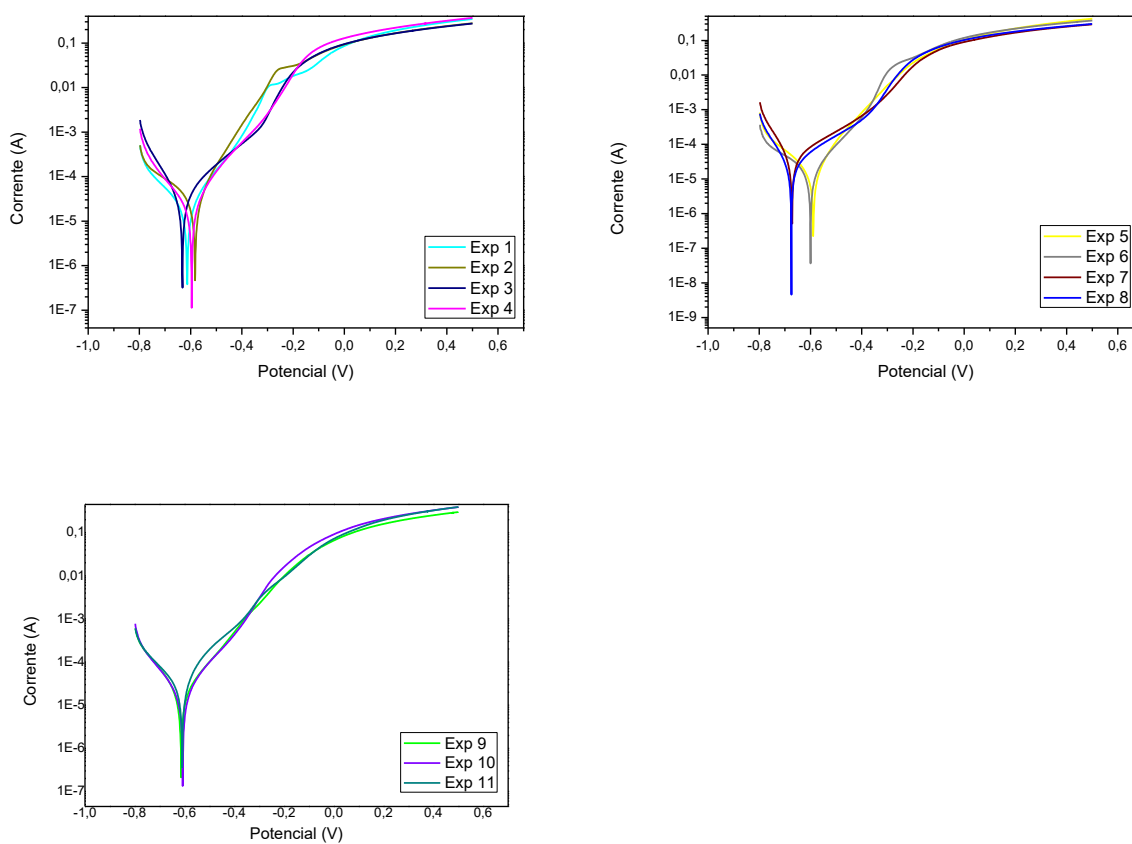
Tabela 11 - Resultados obtidos através da polarização potenciodinâmica.

Experimento	E_{Corr} (V)	I_{Corr} (μA)	R_p ($\text{k}\Omega$)	b_a (mV/dec)	b_c (mV/dec)
1	-0,614	26,123	1,48680	218,16	151,56
2	-0,583	39,238	0,94362	303,86	118,47
3	-0,633	44,928	0,79966	134,83	214,07
4	-0,597	38,932	1,06870	224,75	166,97

5	-0,590	19,780	1,57550	201,23	111,53
6	-0,601	23,942	1,81970	285,71	154,61
7	-0,673	39,043	0,72091	91,586	221,69
8	-0,676	28,267	1,08330	103,60	220,76
9	-0,614	18,645	1,73090	144,84	152,61
10	-0,608	19,387	1,75080	158,96	153,75
11	-0,610	37,574	1,01820	226,93	143,99

Para avaliar a capacidade de proteção do revestimento da liga Zn-Ni-Cu-P contra a corrosão, os testes de corrosão foram medidos em meio corrosivo contendo uma solução de cloreto de sódio (NaCl) 3,5 % que simulava a água do mar. A figura a seguir apresenta as curvas de polarização potenciodinâmica (PP) obtidas para os experimentos realizados.

Figura 41 - Curvas de polarização potenciodinâmica da liga Zn-Ni-Cu-P.



Através das curvas de polarização potenciodinâmica, pode-se observar que todos os experimentos apresentaram valores de potenciais de corrosão (E_{Corr}) em torno de - 0,6 V. Para um experimento ser mais resistente à corrosão que os outros o seu potencial de corrosão deve ser mais positivo, nesse caso a variável E_{Corr} não teve influência significativa nos resultados obtidos como os outros parâmetros. Com relação à corrente de corrosão (I_{Corr}) os resultados obtidos se mostram bem distintos e expressam a resistência à corrosão da liga revestida, pois quanto menor for o valor da corrente de corrosão mais resistente é o revestimento. Nesse caso, os experimentos 3 e 7 apresentaram os piores resultados considerando o I_{Corr} e os experimentos 5, 9 e 10 os melhores. A respeito da resistência de polarização (R_p) quanto maior o valor, mais alta é a sua resistência à corrosão, devido a isso os experimentos 3 e 7 possuem os piores resultados e o experimento 6 apresentou o melhor resultado de R_p , com os experimentos 9 e 10 tendo resultados bem próximos ao do experimento 6.

Diante disso, considerando os resultados de I_{Corr} e R_p , pode-se afirmar que o experimento 3 obteve o pior resultado quanto à resistência a corrosão e o experimento 9 o melhor. O experimento 3 foi obtido a baixa densidade de corrente e temperatura mais alta, já o experimento 9 foi obtido a densidade de corrente e temperatura médias.

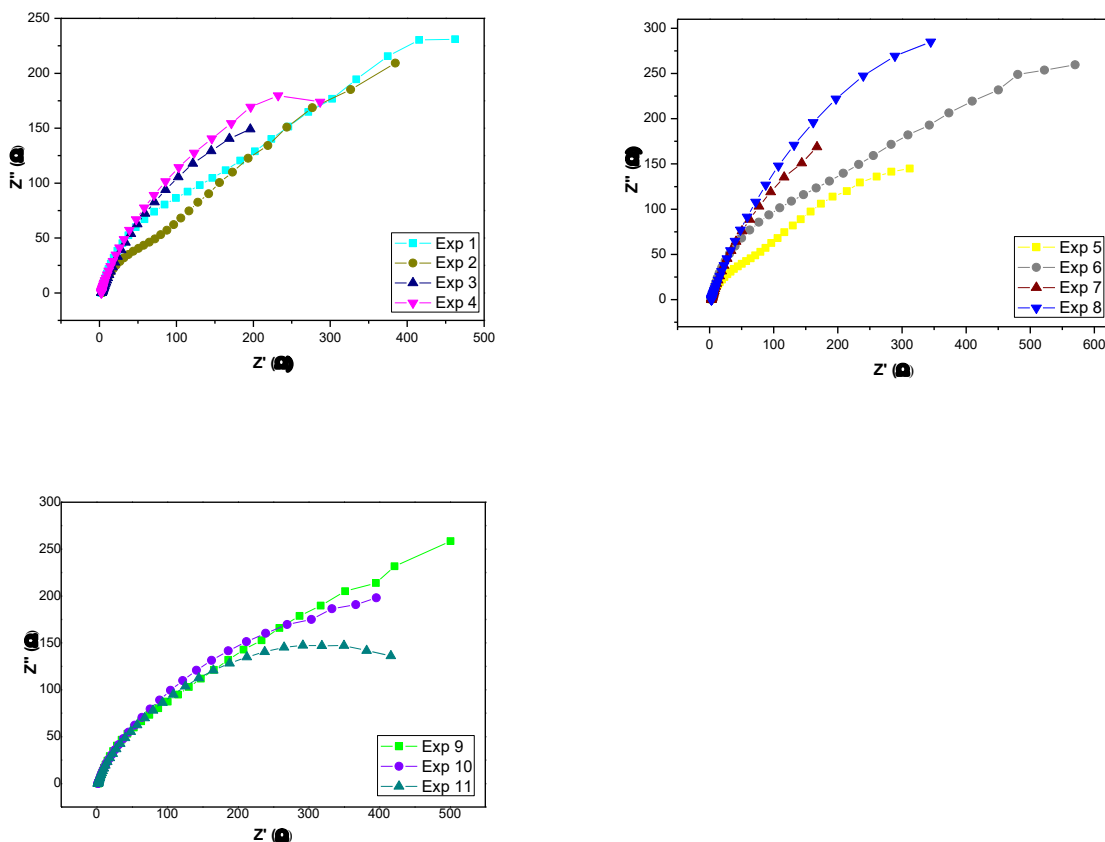
O experimento 3 possui um alto teor de níquel, favorecido pela temperatura mais alta durante a eletrodeposição, fato já observado na literatura por Bahadormanesh e Ghorbani, 2017.

Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma técnica utilizada para estudar o comportamento eletroquímico de materiais e interfaces, que é largamente utilizado no estudo de corrosão (MACDONALD; SUN, 2006). Assim, a EIE foi utilizada para avaliar o comportamento da corrosão e confirmar os resultados obtidos nos ensaios de PPL. Foram realizados ensaios de EIE em diferentes potenciais selecionados a partir das curvas de polarização potenciodinâmica (PP). A figura 42 apresenta os diagramas de Nyquist da impedância dos 11 experimentos realizados.

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) são realizadas medindo-se a corrente que passa através do sistema. O gráfico de Nyquist representa as medidas de impedância, onde o eixo X representa a parte real e o eixo Y, a parte imaginária dessas medidas. Cada ponto no gráfico de Nyquist representa a impedância para uma frequência em particular (SRIRAMAN *et al.*, 2007).

Figura 42 - Diagramas de impedância eletroquímica da liga Zn-Ni-Cu-P.



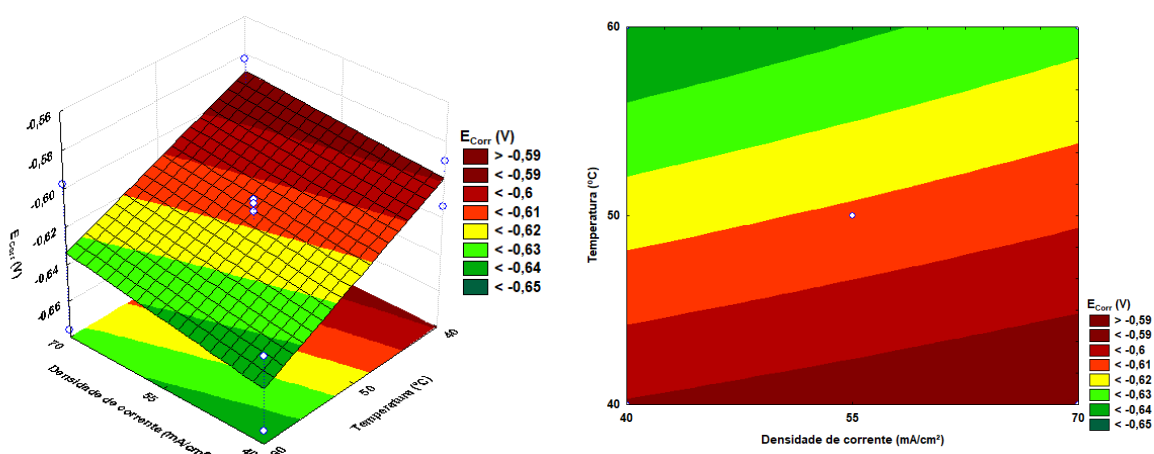
Uma vez construído o diagrama de Nyquist, faz-se a extrapolação da parte direita do semicírculo até encontrar o eixo horizontal. O diâmetro do semicírculo é a resistência à transferência de carga, equivalente à resistência de polarização (R_p). Assim, quanto maior o diâmetro deste semicírculo, maior a resistência R_p e, conseqüentemente, menor a taxa de corrosão.

Nota-se que os experimentos que possuem valores de R_p acima de 1 $k\Omega$ apresentaram os maiores diâmetros do semicírculo. Analisando as impedâncias dos experimentos 3 e 9, identificados nas curvas PPL como o pior e o melhor resultados, respectivamente, verificou-se que o diâmetro do semicírculo e conseqüente da impedância do experimento 9 é muito maior quando comparada à impedância do experimento 3. O experimento 9 apresentou maior valor de impedância decorrente ao processo passivo ativo que pode representar um aumento no valor da resistência à polarização (R_p), devido à baixa corrente de corrosão, ou seja, teremos uma maior restrição do sistema à condução de corrente. O experimento 3 registrou um alto

teor de níquel e apresentou superfície irregular fragilizada com formação de frestas e de rachaduras, o que caracteriza a baixa resistência à corrosão.

O efeito da densidade de corrente foi estudado na faixa de 40 a 70 mA.cm⁻² e o da temperatura na faixa de 40 a 60°C sobre o potencial de corrosão, o que pode ser visualizado na figura 43.

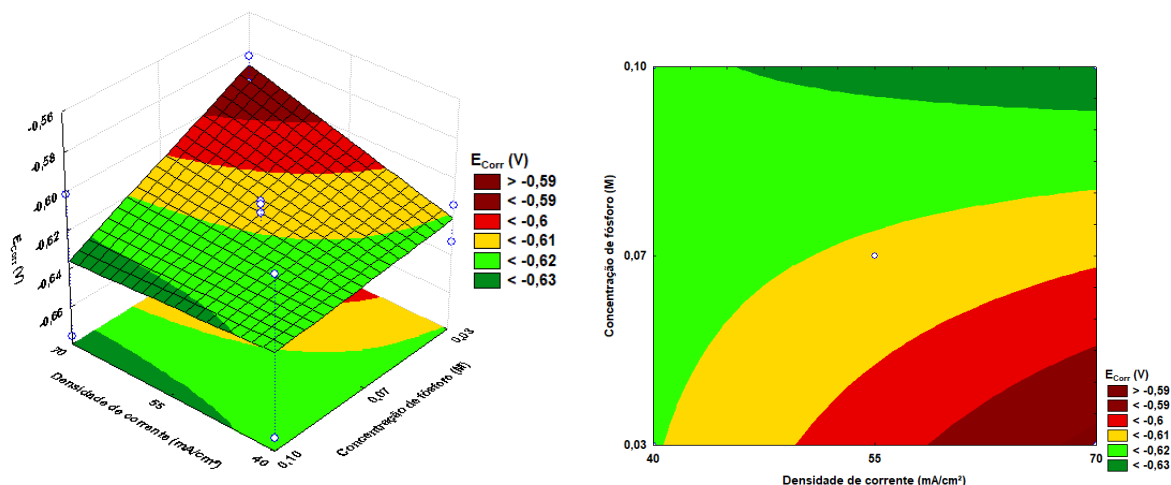
Figura 43 - Superfície de resposta do efeito da densidade de corrente versus a temperatura tendo como resposta o potencial de corrosão.



Analisando a figura 43, pode-se observar que os melhores resultados de potencial de corrosão foram obtidos em temperaturas mais baixas e à medida que a densidade de corrente aumentou o potencial de corrosão se tornou mais positivo.

A figura 44 mostra a superfície de resposta do potencial de corrosão (E_{Corr}) como uma função da densidade de corrente (mA/cm²) e da concentração de fósforo (M).

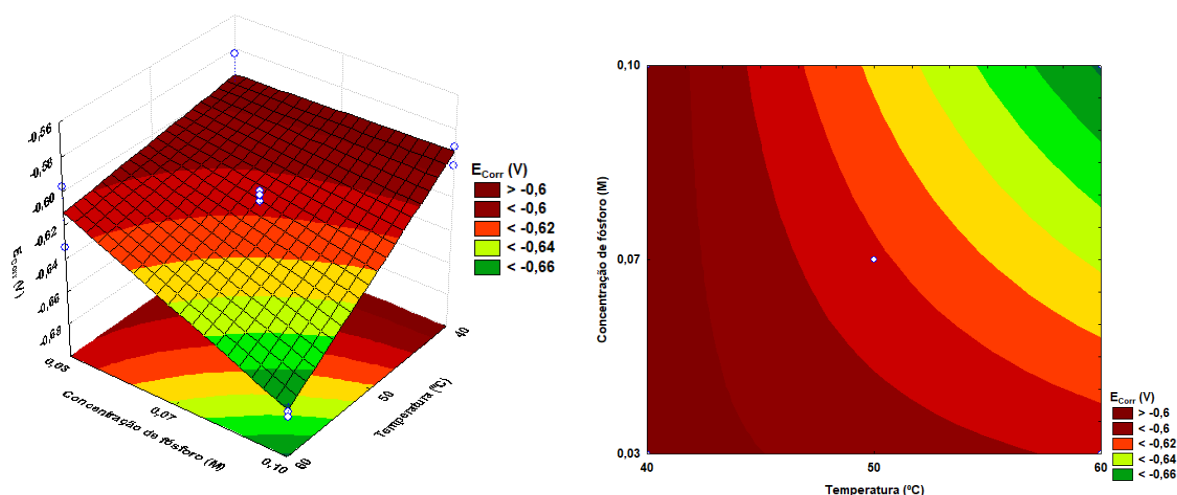
Figura 44 - Superfície de resposta do efeito da densidade de corrente versus a concentração de fósforo tendo como resposta o potencial de corrosão.



Através da figura 44 pode-se perceber que os melhores valores de potencial de corrosão foram encontrados com o aumento da densidade de corrente e a variação da concentração de fósforo não apresentou influência significativa sobre os resultados de potencial de corrosão.

A figura 45 mostra a superfície de resposta do potencial de corrosão (E_{Corr}) como uma função da temperatura (°C) e da concentração de fósforo (M).

Figura 45 - Superfície de resposta do efeito da temperatura versus a concentração de fósforo tendo como resposta o potencial de corrosão.



Pode-se notar através da figura 45 que os melhores resultados para o potencial de corrosão foram encontrados para temperaturas mais baixas e a concentração de fósforo não apresentou variação significativa sobre os resultados de potencial de corrosão.

Considerando que um valor de probabilidade de 95% de confiança é satisfatório, foi possível estabelecer modelos de segunda ordem, onde X é a densidade de corrente, Y é a temperatura e Z é a concentração de fósforo, cujos valores dos coeficientes foram obtidos pelo programa STATISTICA 14.0. A equação para o potencial de corrosão (E_{Corr}) é mostrada a seguir e os valores em negrito correspondem aos valores significativos.

$$E_{\text{Corr}} = - \mathbf{0,618091} + 0,006625 X - \mathbf{0,023875} Y - \mathbf{0,014125} Z + 0,001625 XY - 0,010125 XZ - \mathbf{0,015625} YZ + \mathbf{0,000375} XYZ \quad (26)$$

A análise de variância (ANOVA) para o modelo foi realizada com um nível de confiança de 95% para $p < 0,05$ e o ajuste do modelo foi expresso pelo coeficiente de determinação (R^2), que foi igual a 0,97423 para o potencial de corrosão (E_{Corr}), um R^2 de 0,97 indica que as variáveis independentes explicam 97% da variação da variável dependente.

Os resultados da ANOVA para o potencial de corrosão (E_{Corr}) são mostrados na tabela 12 e demonstram que o modelo estatístico é significativo e preditivo para as variáveis temperatura, interação entre temperatura e concentração de fósforo, e concentração de fósforo, considerando $p < 0,05$.

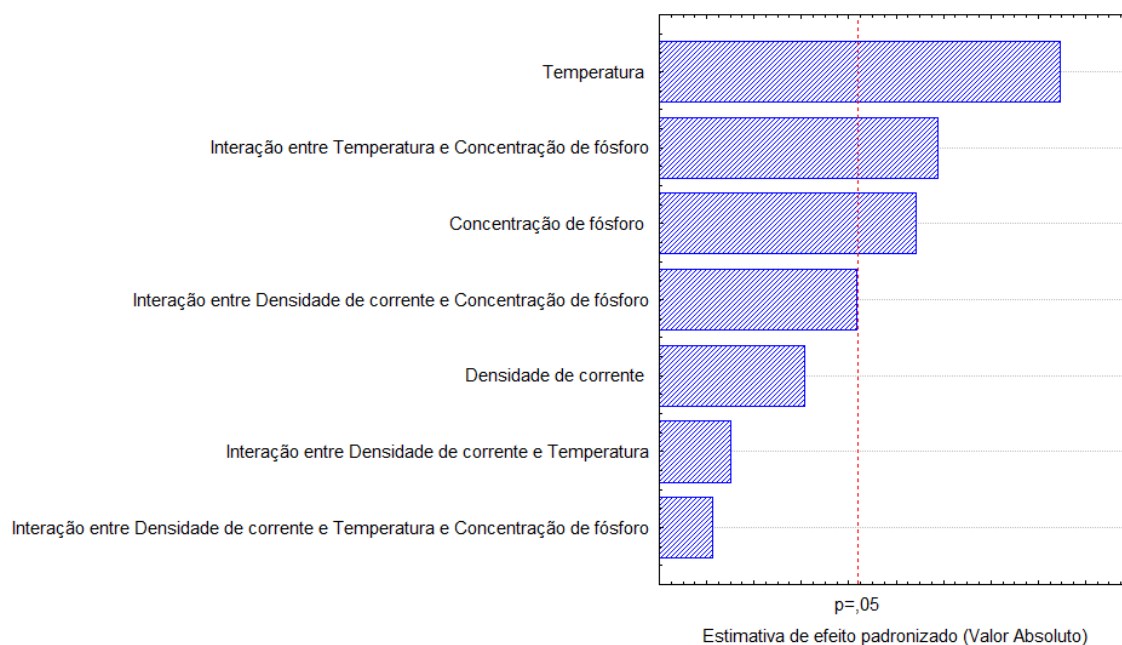
Tabela 12 - Resultados da ANOVA para o potencial de corrosão (E_{Corr}).

Fatores	Soma Quadrática	Grau de liberdade	Média Quadrática	F	P
Densidade de corrente	0,000351	1	0,000351	4,28142	0,130347
Temperatura	0,004560	1	0,004560	55,60357	0,004993
Concentração de fósforo	0,001596	1	0,001596	19,46224	0,021610
Interação entre Densidade de corrente e Temperatura	0,000021	1	0,000021	0,25759	0,646743
Interação entre Densidade de corrente e Concentração de fósforo	0,000820	1	0,000820	10,00014	0,050781
Interação entre Temperatura e Concentração de fósforo	0,001953	1	0,001953	23,81530	0,016449
Interação entre Densidade de corrente e Temperatura e	0,000001	1	0,000001	0,01372	0,914164

Concentração de fósforo			
Erro residual	0,000246	3	0,000082
Soma total	0,009549	10	

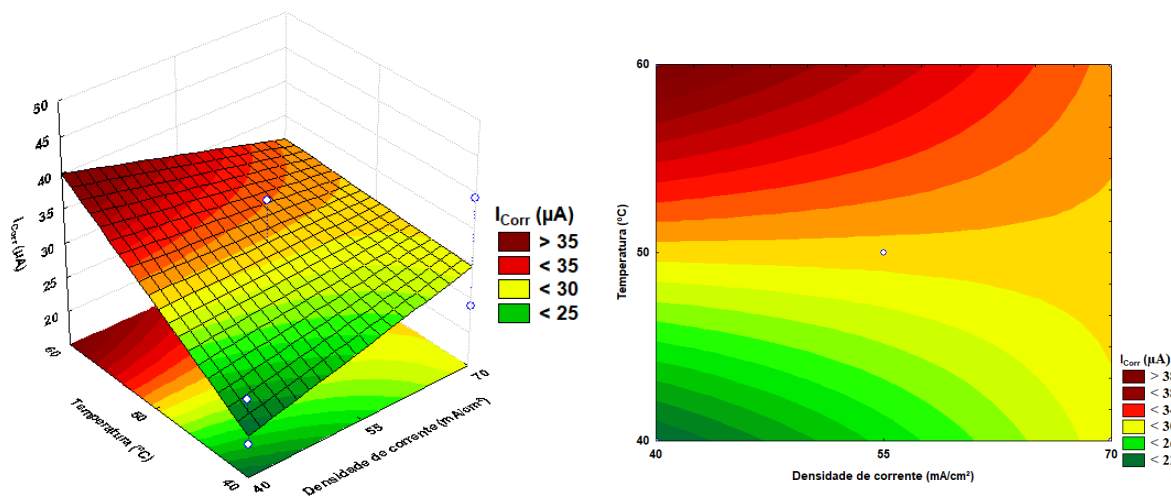
O gráfico de pareto (figura 46) comprova que as variáveis temperatura, interação entre temperatura e concentração de fósforo, e concentração de fósforo tiveram significância estatística para o potencial de corrosão, considerando $p < 0,05$.

Figura 46 - Gráfico de pareto para o potencial de corrosão (E_{Corr}).



A figura 47 mostra a superfície de resposta da corrente de corrosão (I_{Corr}) como uma função da densidade de corrente (mA/cm^2) e da temperatura ($^{\circ}\text{C}$).

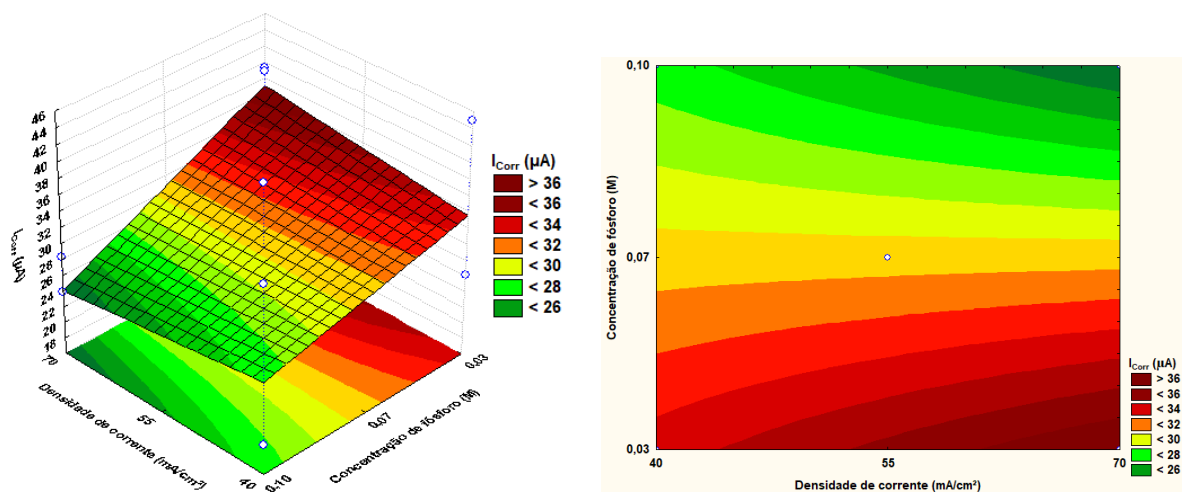
Figura 47 - Superfície de resposta do efeito da densidade de corrente versus a temperatura tendo como resposta a corrente de corrosão.



Pela figura 47 verifica-se que os melhores valores de corrente de corrosão foram encontrados para os valores de temperatura e densidade de corrente mais baixos.

Na figura 48 é apresentada a superfície de resposta do efeito da densidade de corrente (mA/cm^2) e da concentração de fósforo (M) para a corrente de corrosão (I_{Corr}).

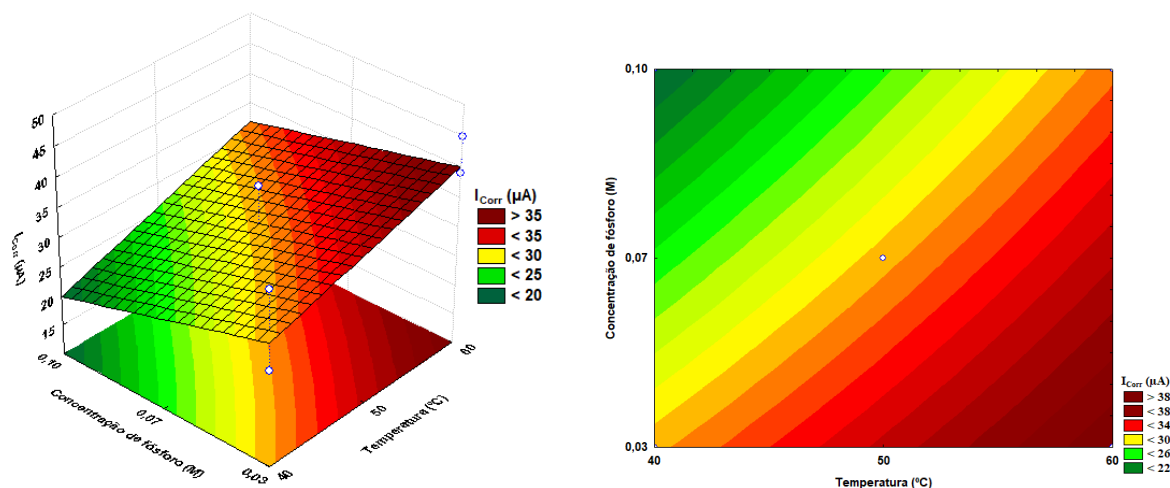
Figura 48 - Superfície de resposta do efeito da densidade de corrente versus a concentração de fósforo tendo como resposta a corrente de corrosão.



Através da figura 48 pode-se notar que a corrente de corrosão diminui à medida que se aumentam os valores de concentração de fósforo e a densidade de corrente não tem variação significativa sobre os valores de corrente de corrosão.

A figura 49 mostra a superfície de resposta da corrente de corrosão (I_{Corr}) como uma função da concentração de fósforo (M) e da temperatura ($^{\circ}C$).

Figura 49 - Superfície de resposta do efeito da temperatura versus a concentração de fósforo tendo como resposta a corrente de corrosão.



Na figura 49 observa-se que os melhores valores de corrente de corrosão foram encontrados para baixos valores de concentração de fósforo e a temperatura não teve uma atuação significativa, mas à medida que a temperatura diminuía os valores de corrente de corrosão também diminuía.

A equação para a corrente de corrosão (I_{Corr}) é mostrada a seguir e o valor em **negrito** corresponde ao valor significativo.

$$I_{Corr} = \mathbf{30,53264} + 0,06313 X + 5,26087 Y - 4,77363 Z - 4,25612 XY - 1,71663 XZ + 0,63612 YZ + 0,52162 XYZ \quad (27)$$

A análise de variância (ANOVA) para o modelo foi realizada com um nível de confiança de 95% para $p < 0,05$. O ajuste do modelo foi expresso pelo coeficiente de determinação (R^2), que foi igual a 0,62466 para a corrente de corrosão (I_{Corr}), um R^2 de 0,62 indica que as variáveis independentes explicam 62% da variação da variável dependente.

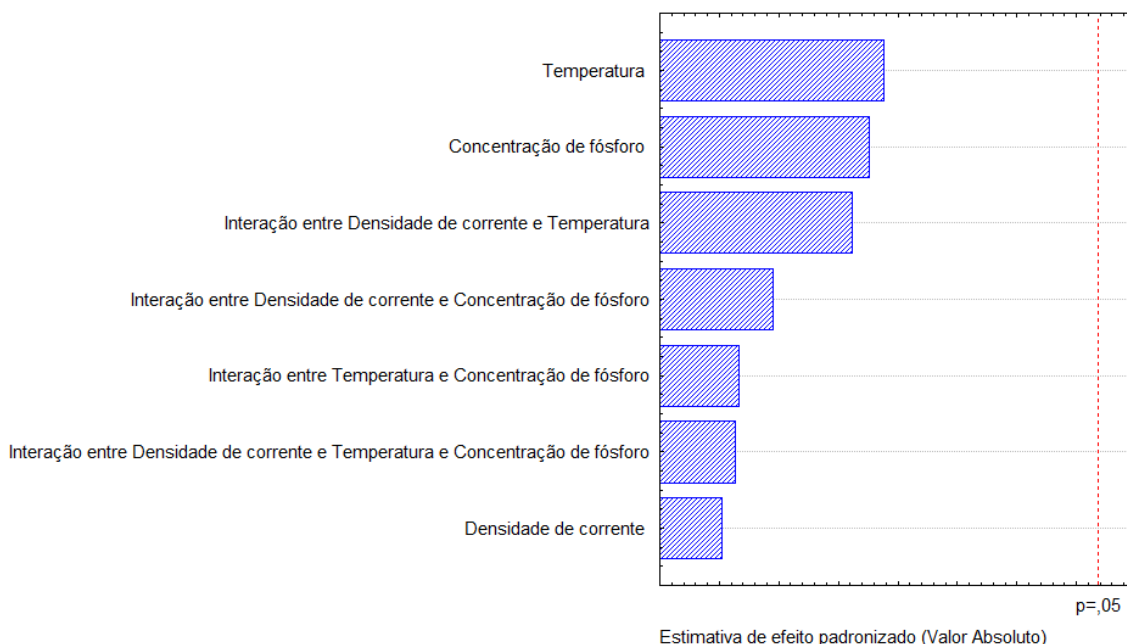
Os resultados da ANOVA para a corrente de corrosão (I_{Corr}) listados na Tabela 13 demonstram que o modelo estatístico é insignificante e não-preditivo, considerando $p < 0,05$.

Tabela 13 - Resultados da ANOVA para a corrente de corrosão (I_{Corr}).

Fatores	Soma Quadrática	Grau de liberdade	Média Quadrática	F	P
Densidade de corrente	0,0319	1	0,0319	0,000276	0,987799
Temperatura	221,4144	1	221,4144	1,913752	0,260518
Concentração de fósforo	182,3000	1	182,3000	1,575674	0,298263
Interação entre Densidade de corrente e Temperatura	144,9167	1	144,9167	1,252560	0,344596
Interação entre Densidade de corrente e Concentração de fósforo	23,5744	1	23,5744	0,203761	0,682337
Interação entre Temperatura e Concentração de fósforo	3,2372	1	3,2372	0,027980	0,877795
Interação entre Densidade de corrente e Temperatura e Concentração de fósforo	2,1767	1	2,1767	0,018814	0,899589
Erro residual	347,0896	3	115,6995		
Soma total	924,7410	10			

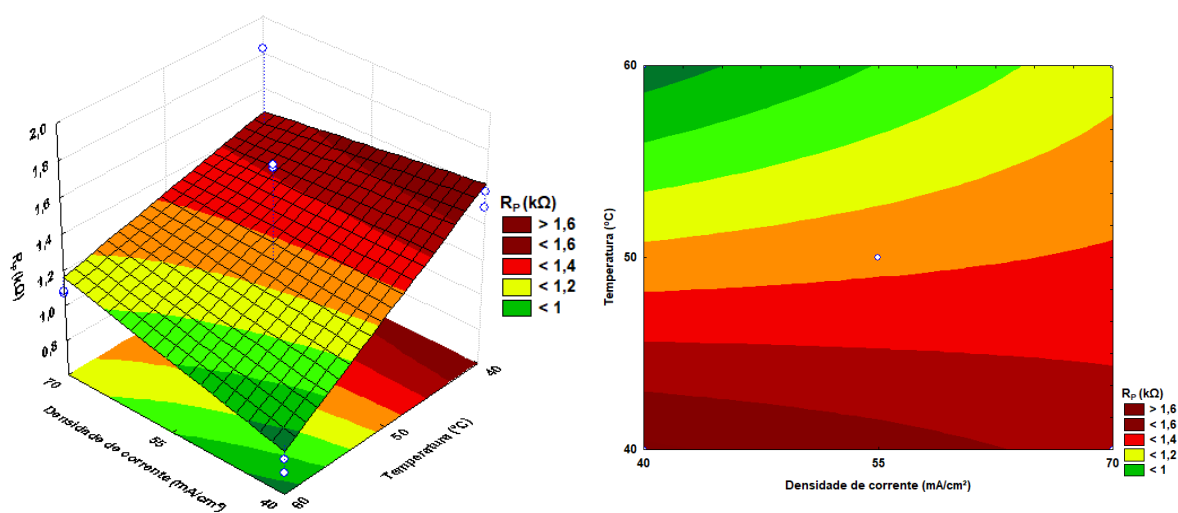
A figura 50 apresenta o gráfico de pareto, que evidencia que nenhuma variável teve significância estatística para a corrente de corrosão, considerando $p < 0,05$.

Figura 50 - Gráfico de pareto para a corrente de corrosão (I_{Corr}).



A figura 51 mostra a superfície de resposta da resistência à polarização (R_p) como uma função da densidade de corrente (mA/cm^2) e da temperatura ($^{\circ}\text{C}$).

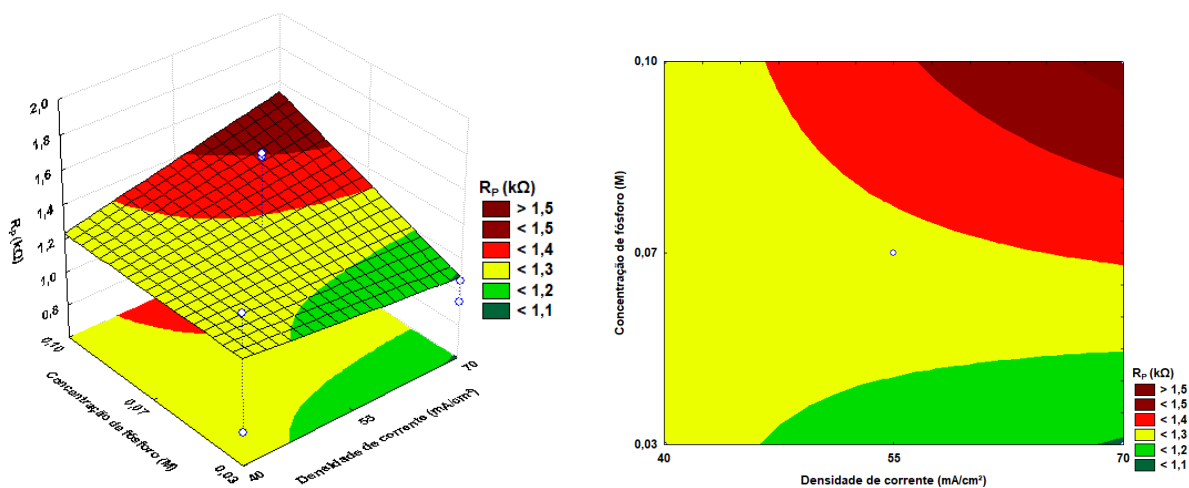
Figura 51 - Superfície de resposta do efeito da densidade de corrente versus a temperatura tendo como resposta a resistência à polarização (R_p).



Através da figura 51 pode-se verificar que os melhores valores de resistência à polarização foram encontrados para menores valores de densidade de corrente e valores baixos de temperatura.

Na figura 52 são apresentados os efeitos da densidade de corrente (mA/cm^2) e da concentração de fósforo (M) sobre a resistência à polarização (R_p).

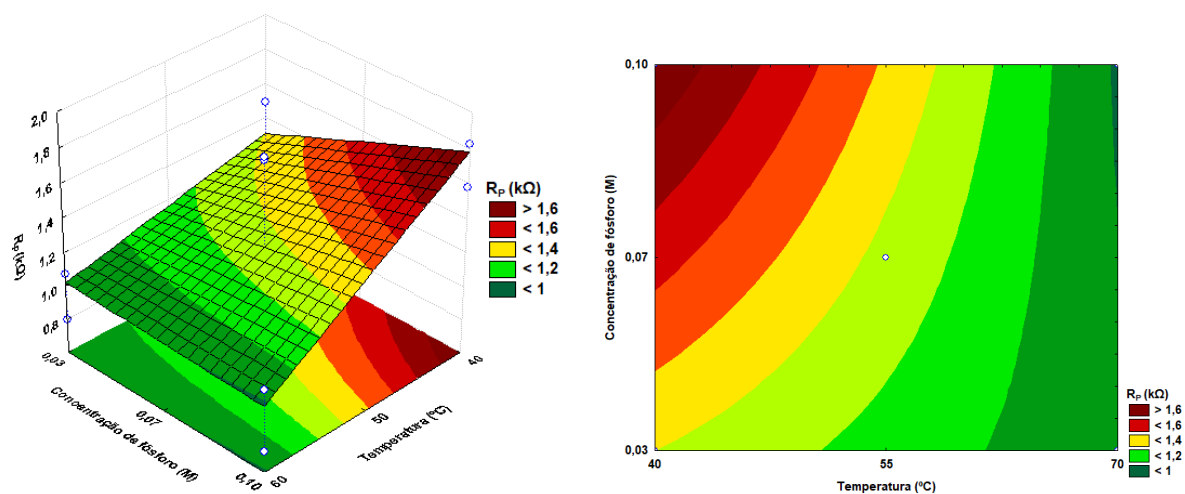
Figura 52 - Superfície de resposta do efeito da densidade de corrente versus a concentração de fósforo tendo como resposta a resistência à polarização (R_p).



Pela figura 52 observa-se que os melhores valores de resistência à polarização foram encontrados para valores mais altos de densidade de corrente e a concentração de fósforo não teve atuação significativa.

O efeito da temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e da concentração de fósforo (M) sobre a resistência à polarização (k Ω) pode ser observado na figura 53.

Figura 53 - Superfície de resposta do efeito da temperatura versus a concentração de fósforo tendo como resposta a resistência à polarização (R_p).



Através da figura 53 verifica-se que a elevação da concentração de fósforo nos revestimentos provoca um aumento na resistência à polarização (R_p) e à medida que a temperatura diminui a resistência à polarização sofre um pequeno aumento.

A equação para a resistência à polarização é mostrada a seguir e o valor em negrito corresponde ao valor significativo.

$$R_p = \mathbf{1,272554} + 0,041556 X - 0,269131 Y + 0,112579 Z + 0,116301 XY + 0,110091 XZ - 0,128616 YZ - 0,086754 XYZ \quad (28)$$

A análise de variância (ANOVA) para o modelo foi realizada com um nível de confiança de 95% para $p < 0,05$. O ajuste do modelo foi expresso pelo coeficiente de determinação (R^2), que foi igual a 0,66042 para a resistência à polarização (R_p), um R^2 de 0,66 indica que as variáveis independentes explicam 66% da variação da variável dependente.

Os resultados da ANOVA para a resistência à polarização (R_p) listados na tabela 14 demonstram que o modelo estatístico é insignificante e não-preditivo, considerando $p < 0,05$.

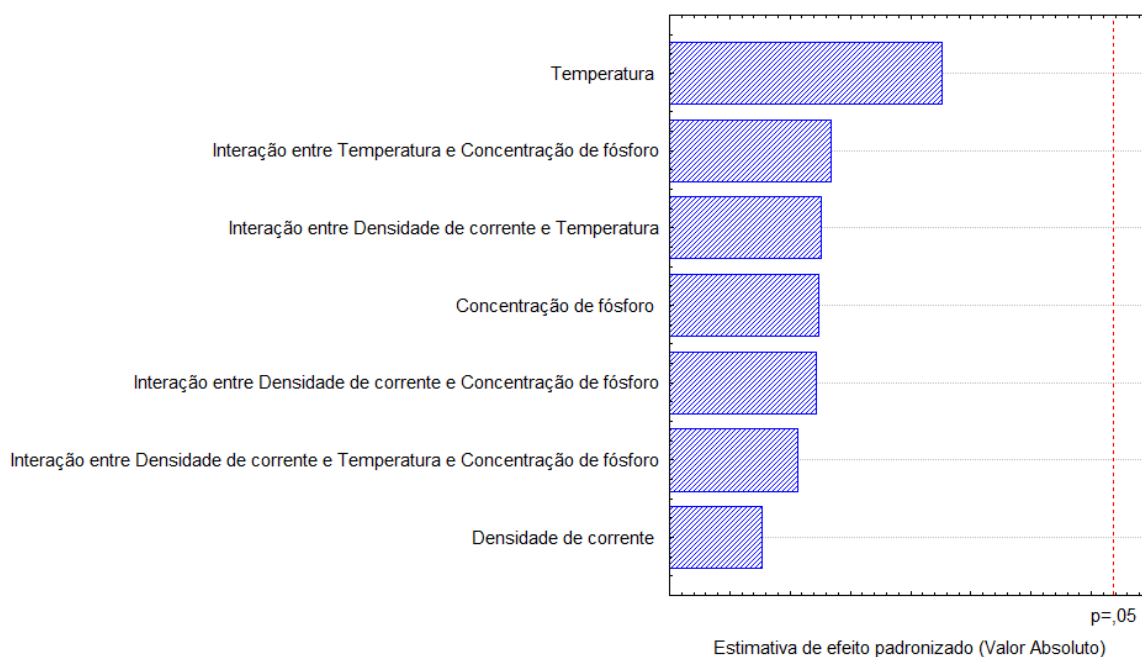
Tabela 14 - Resultados da ANOVA para a resistência à polarização (R_p).

Fatores	Soma	Grau de	Média	F	P
	Quadrática	liberdade	Quadrática		
Densidade de corrente	0,013815	1	0,013815	0,073790	0,803518
Temperatura	0,579453	1	0,579453	3,094939	0,176770
Concentração de fósforo	0,101392	1	0,101392	0,541548	0,515109
Interação entre Densidade de corrente e Temperatura	0,108208	1	0,108208	0,577953	0,502404
Interação entre Densidade de corrente e Concentração de fósforo	0,096961	1	0,096961	0,517880	0,523744
Interação entre Temperatura e Concentração de fósforo	0,132337	1	0,132337	0,706831	0,462224
Interação entre Densidade de corrente e Temperatura e Concentração de fósforo	0,060210	1	0,060210	0,321588	0,610314
Erro residual	0,561678	3	0,187226		

Soma total	1,654054	10
------------	----------	----

A figura 54 apresenta o gráfico de pareto, que demonstra que nenhuma variável teve significância estatística para a resistência à polarização, considerando $p < 0,05$.

Figura 54 - Gráfico de pareto para a resistência à polarização (R_p).



4.1.4 Difração de raios-x

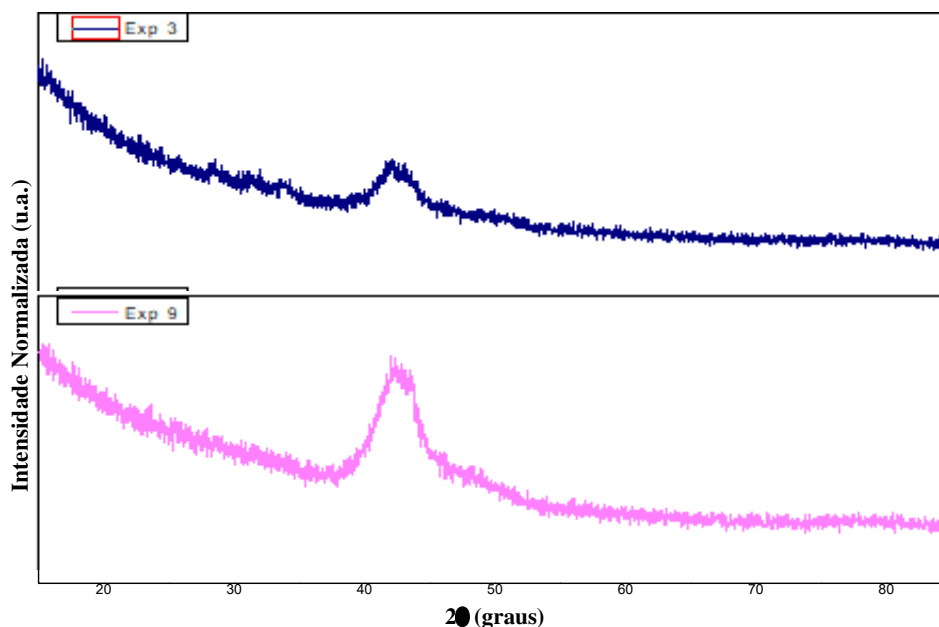
Os difratogramas de raios-x são apresentados nos ângulos 2θ de 20° a 80° dos revestimentos de Zn-Ni-Cu-P. A seleção dos experimentos para apresentação das micrografias foi feita a partir da análise dos parâmetros utilizados na eletrodeposição dos revestimentos com seus respectivos resultados de corrosão.

Os difratogramas escolhidos para serem apresentados foram os dos experimentos 3 e 9, considerados o pior e melhor resultados de resistência à corrosão, o experimento 3 foi obtido através de densidade mais baixa (40 mA/cm^2), temperatura mais alta (60°C) e concentração de fósforo mais baixa ($0,03\text{M}$) e o experimento 9 através de densidade média (55 mA/cm^2), temperatura média (50°C) e concentração de fósforo média ($0,07\text{M}$).

Todos os revestimentos apresentaram ausência de estrutura cristalina, isto é, comportamento amorfo. O caráter amorfo foi conseguido com a adição de fósforo aos componentes da liga. A presença de fósforo na liga leva a um refinamento dos grãos, isto é,

quanto maior a porcentagem de fósforo presente no revestimento menor será o grau de cristalinidade da microestrutura diante da difração de raios-x (AOKI, 2003).

Figura 55 - Difração de raios-x dos experimentos 3 e 9 (liga Zn-Ni-Cu-P).



No experimento 3, a estrutura do revestimento se mostra amorfa com a ausência de picos agudos e a presença de uma banda larga conforme confirmado pela investigação de DRX.

A curva DRX do experimento 9 revela também um comportamento amorfo da liga. Tal comportamento pode ser explicado devido à presença do teor de P nos revestimentos eletrodepositados, que ocasiona o refinamento em alguns nanômetros do grão até o estado amorfo (SZPUNAR *et al.*, 1998). As curvas de DRX referentes aos experimentos exibem um pico amplo, indicando assim um caráter amorfo de ligas eletrodepositadas (DJOKIĆ, 1999).

4.1.5 Morfologia

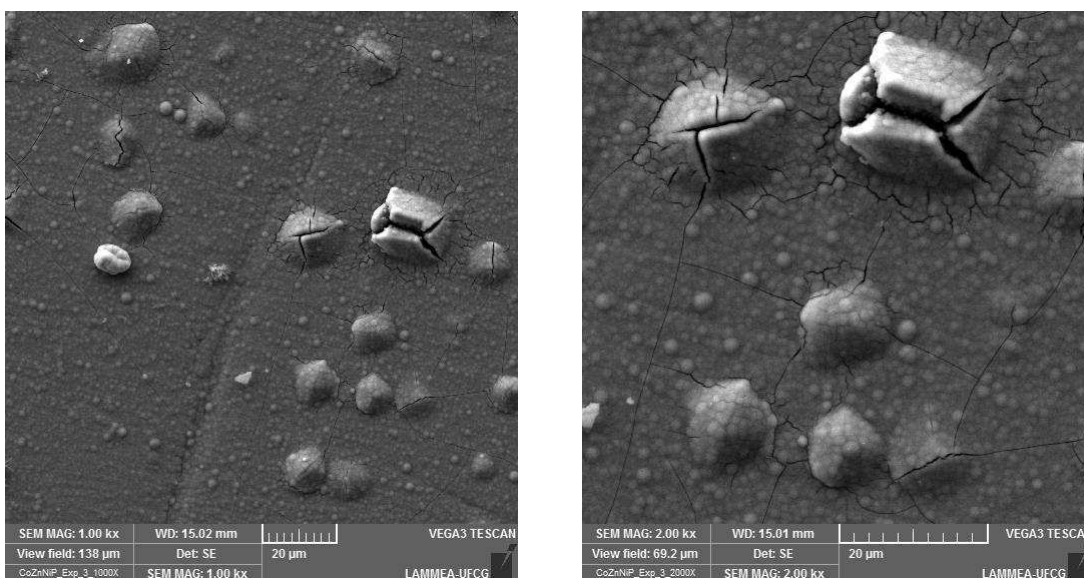
A densidade de corrente é de importância fundamental na deposição dos revestimentos, definindo o tempo de deposição e conseqüentemente a estrutura morfológica dos revestimentos. Revestimentos com mais tempo de deposição metálica tendem a apresentar maior quantidade de nódulos na superfície do revestimento, isso se dá devido ao

empilhamento de camadas e formação nodular do acúmulo de compostos da liga (PEI *et al.*, 2017). A temperatura também influencia e observou-se que os experimentos realizados com temperaturas mais altas apresentaram mais trincas e rachaduras. Qiao *et al.*, (2013) realizaram um estudo detalhado sobre a influência da temperatura na eletrodeposição de ligas contendo zinco e níquel. Os resultados de Qiao e colaboradores são semelhantes aos observados neste trabalho, na qual o aumento da temperatura resulta na diminuição da eficiência de deposição. Eles relatam que com o aumento da temperatura, a taxa de reação de evolução de hidrogênio se torna maior, levando a uma diminuição da eficiência de deposição. Além disso, com o maior número de hidrogênios adsorvidos na superfície do substrato, mais átomos de hidrogênio podem ficar presos na estrutura da liga gerando elevado estresse residual do material levando ao aparecimento de trincas (ALFANTAZI *et al.*, 1997 e QIAO *et al.*, 2013).

A seleção dos experimentos para apresentação das micrografias foi feita a partir da análise dos parâmetros utilizados na eletrodeposição dos revestimentos com seus respectivos resultados de corrosão. As micrografias escolhidas para serem apresentadas foram as dos experimentos 3 e 9, já descritos anteriormente como o pior e melhor resultados de resistência à corrosão

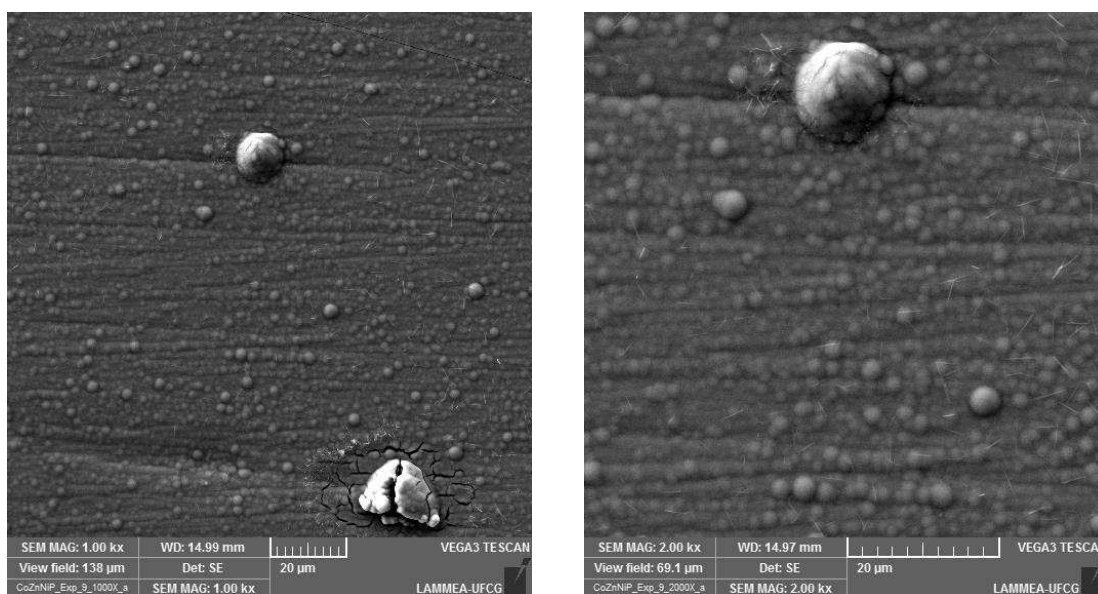
As micrografias obtidas demonstram a presença de nódulos e microtrincas. De maneira geral, os revestimentos apresentaram aparência brilhante, metálica e compacta. Os depósitos variam de aparência de acordo com os parâmetros utilizados na eletrodeposição dos revestimentos (BRENNER, COUCH e WILLIAMS, 1950). A figura 56 mostra a micrografia do experimento 3 eletrodepositado, com ampliação de 1000X e 2000X.

Figura 56 - Micrografias do experimento 3 eletrodepositado, com ampliação de 1000X e 2000X.



As micrografias do experimento 3 (figura 56) apresentam superfície irregular fragilizada com formação de frestas e de rachaduras em camadas. Observa-se que existe uma correlação entre a composição da liga depositada e a morfologia da superfície. A figura 56 apresenta fissuras ao longo da superfície do revestimento, consequência direta do aumento da tensão interna provocada pelo aumento do teor de níquel no revestimento.

Figura 57 - Micrografias do experimento 9 eletrodepositado, com ampliação de 1000X e 2000X.



Nas micrografias do experimento 9 (figura 57) observa-se uma superfície mais homogênea com a presença de vários nódulos, o que pode ser explicado pelo aumento do teor de zinco, que torna o revestimento compacto, com refinamento de grão (CESIULIS; XIE; PODLAHA-MURPHY, 2009). A figura 57 revela, conforme o esperado, que revestimentos obtidos com densidade de corrente mais alta apresentam nódulos mais expressivos (PEI *et al.*, 2017).

5 CONCLUSÕES

Através do estudo experimental realizado neste trabalho foi possível constatar que:

- A eletrodeposição dos revestimentos formados pelos metais zinco, níquel, cobre e fósforo foi realizada com sucesso utilizando os parâmetros estabelecidos neste trabalho, pois houve a deposição dos quatro metais em todas as condições avaliadas, confirmando a formação da liga quaternária Zn-Ni-Cu-P.
- Foi observado que a elevação da densidade de corrente favoreceu o aumento do Ni, Cu e P e diminuição do teor de Zn. Com a elevação da temperatura ocorreu o aumento do teor de Ni, Cu e P e diminuição do teor de Zn. Com a elevação da concentração do hipofosfito de sódio favoreceu o aumento do Zn, Ni e P e diminuição do teor de Cu.
- Os efeitos da densidade de corrente, temperatura do banho e concentração de fósforo sobre a composição química dos revestimentos foram avaliados. A variável temperatura apresentou uma maior influência em comparação às variáveis densidade de corrente e concentração de fósforo sobre a proporção percentual dos metais zinco (Zn), níquel (Ni) e cobre (Cu) na liga, de acordo com a análise estatística realizada.
- O modelo de planejamento fatorial utilizado conseguiu explicar de forma suficiente a relação entre os efeitos e as respostas de cada variável.
- Os difratogramas obtidos para os revestimentos apresentaram ausência de estrutura cristalina, isto é, comportamento amorfo.
- Os revestimentos obtidos com maior quantidade de níquel na liga apresentaram morfologia irregular fragilizada com formação de frestas e de rachaduras em camadas.
- Com relação aos testes de corrosão, verificou-se que o teor de níquel nos revestimentos obtidos afeta diretamente a sua resistência à corrosão, pois um aumento no teor de níquel diminuiu a resistência à corrosão dos revestimentos.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A continuação deste trabalho é de fundamental importância para o total conhecimento das propriedades da liga Zn-Ni-Cu-P de forma a garantir futuras aplicações. Como sugestão para trabalhos futuros são propostos os seguintes temas:

- Estudar os mecanismos do processo de deposição, que ainda necessitam ser elucidados, devido a sua complexidade;
- Analisar outros parâmetros de eletrodeposição, por exemplo, o pH, concentração de zinco, etc.;
- Avaliar a resistência à corrosão em outros meios corrosivos;
- Verificar a influência do tratamento térmico aplicado aos revestimentos obtidos por eletrodeposição, que podem resultar na formação de fases alterando as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão dos mesmos.

REFERÊNCIAS

- ABOU-KRISHA, M. M. Effect of pH and current density on the electrodeposition of Zn-Ni-Fe alloys from a sulfate bath. **Journal of Coatings Technology Research**, v. 9, n. 6, p. 775–783, 2012.
- ABOU-KRISHA, M. M.; ASSAF, F. H.; EL-NABY, S. A. Electrodeposition and characterization of zinc-nickel-iron alloy from sulfate bath: Influence of plating bath temperature. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 13, n. 6, p. 879–885, 2009.
- AHN, J-G.; LEE, E-C. A kinetic study on the electrodeposition of Fe-Zn-P ternary alloys. **Metals and Materials**, v. 3, n. 3, p. 171-177, 1997.
- ALFANTAZI, A. M.; BREHAUT, G.; ERB, U. The effects of substrate material on the microstructure of pulse-plated Zn-Ni alloys. **Surface and Coatings Technology**, v. 89, p. 239–244, 1997.
- ALIZADEH, M.; SAFAEI, H. Characterization of Ni-Cu matrix, Al₂O₃ reinforced nanocomposite coatings prepared by electrodeposition. **Applied Surface Science**, v. 456, p. 195-203, 2018.
- ALMEIDA, M. R. H. DE; BARBANO, E. P.; CARVALHO, M. F. DE; CARLOS, I. A.; SIQUEIRA, J. L. P.; BARBOSA, L. L. Electrodeposition of copper-zinc from an alkaline bath based on EDTA. **Surface and Coatings Technology**, v. 206, n. 1, p. 95-102, 2011.
- ALMEIDA, M. R. H. DE; BARBANO, E. P.; CARVALHO, M. F. DE; TULIO, P. C.; CARLOS, I. A. Copper–zinc electrodeposition in alkaline-sorbitol medium: Electrochemical studies and structural, morphological and chemical composition characterization. **Applied Surface Science**, v. 333, p. 13-22, 2015.
- ALTUBE, A.; TAKENOUTI, H.; BEAUNIER, L.; KEDDAM, M.; JOIRET, S.; BORENSZTAJN, S.; PILLIER, F.; PIERNA, A. R. A microscopic and impedance spectroscopy study of Finemet–Co amorphous alloys. **Corrosion Science**, v.45, p. 685-692, 2003.
- AOKI, C. S. C. **Eletrodeposição de NiP e NiP+Partículas por Corrente Pulsada**. Dissertação (Mestrado). Faculdade De Engenharia Mecânica. Departamento De Engenharia De Materiais. Universidade Estadual De Campinas, 2003.
- ASM INTERNATIONAL. **ASM specialty handbook: nickel, cobalt, and their alloys**. [s.l.] ASM International, 2000.
- AZEVEDO, C. A. C.; WORMSBECKER, L. E.; ADAIME, L. M.; MILEK, J. L.; SCHEER, S. **Corrosão em estruturas metálicas**. Disponível em: <https://metalica.com.br/corrosao-em-estruturas-metalicas-2/>. Acesso em: 17 fev. 2020.
- BALARAJU J. N., ANANDAN C., RAJAM K. S. Influence of codeposition of copper on the structure and morphology of electroless Ni–W–P alloys from sulphate and chloride-based baths. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 12-13, p. 3675-3681, 2006.

BALARAJU J. N., JAHAM S. M., ANANDAN C., RAJAM K. S. Studies on electroless Ni–W–P and Ni–W–Cu–P alloy coatings using chloride-based bath. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 16-17, p. 4885-4890, 2006.

BANZATO, D. A.; KRONKA, S. N. **Experimentação agrícola**. 4ª ed. Jaboticabal: Funep, 2006.

BARROS NETO B., SCARMINIO I.S., BRUNS R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 4. ed. São Paulo: Editora Bookman, 2010.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e Otimização de Experimentos**, São Paulo: Editora Unicamp, 2005.

BASKARAN, I.; SANKARA NARAYANAN, T. S. N.; STEPHEN, A. Pulsed electrodeposition of nanocrystalline Cu-Ni alloy films and evaluation of their characteristic properties. **Materials Letters**, v. 60, p. 1990–1995, 2006.

BELTOWSKA-LEHMAN E; BIGOS A; INDYKA P; KOT M. Electrodeposition and characterization of nanocrystalline Ni-Mo coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 211, p. 67-71, 2012.

BELTOWSKA-LEHMAN E; INDYKA P. Kinetics of Ni–Mo electrodeposition from Ni-rich citrate baths. **Thin Solid Films**, v. 520, n. 6, p. 2046-2051, 2012.

BODY, E. L, e BORST, J. D. Design concepts for an amorphous metal distribution transformer. **IEEE Transactions on Power Apparatus and Systems**, v. PAS – 103, n. 11, p.3365-3372, 1984.

BONADIO, M G. T.; NASCIMENTO, W. J.; FREITAS, V. F.; WEINAND, W. R.; BAESSO, M. L.; LIMA, W. M. Nanostructured Nb₂O₅–natural hydroxyapatite formed by the mechanical alloying method: A bulk composite. **Materials Chemistry and Physics**, v.130, p.84-89, 2011.

BOX, G.E.; WILSON, K.G. On the Experimental Attainment of Optimum Conditions. **Journal of the Royal Statistical Society**, v. 13, n. 1, p. 1- 45, 1951.

BRANCO, F. K. **Influência da Microestrutura na Anisotropia de Chapas Metálicas de Diferentes Aços Estruturais**. 2007. Projeto de Iniciação Científica; 2007, FEI, Centro Universitário da FEI, São Paulo, 2007.

BRENNER, A. **Electrodeposition of alloys**. Academic Press, New York, 1963.

BRENNER, A.; COUCH, D.; WILLIAMS, E. Electrodeposition of Alloys of Phosphorous with Nickel or Cobalt. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, v. 44, n. January, p. 109–122, 1950.

BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A., Electrochemistry, Principles, Methods and Applications. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 6, p. 853-854, 1994.

CALLISTER JR., W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciências e Engenharia de Materiais - Uma Introdução**. 9a edição ed. Rio de Janeiro, 2016.

CARVALHO, L. A.; ANDRADE, A. R.; BUENO, P. R. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis, **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 796-804, 2006.

CARDONA, D. M. M.; WONGSA-NGAMB, J.; JIMENEZ, H.; LANGDON, T. G. Effects on hardness and microstructure of AISI 1020 low-carbon steel processed by high-pressure torsion, **Journal of Materials Research and Technology**, v. 6, n. 4, p. 355 – 360, 2017.

CARDOSO, C. **Revestimentos de Níquel Químico para Proteção contra Corrosão**. Dissertação (Mestrado). Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2006.

CASCIANO, P. F. S. **Eletrodeposição e Caracterização de Revestimentos de Co-Mo e Avaliação Frente à Corrosão e à Reação de Desprendimento de Hidrogênio**. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2009.

CESIULIS, H.; XIE, X.; PODLAHA-MURPHY, E. Electrodeposition of Co-W alloys with P and Ni. **Materials Science**, v. 15, n. 2, p. 115–122, 2009.

COSTA, E. A. **Avaliação da Resistência a Corrosão da Liga Ni-W Obtida por Eletrodeposição**. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, 2008.

COSTA, J. D.; SOUSA, M. B.; FOOK, N. C. M. L.; SANTOS, A. X.; SANTANA, R. A. C.; PRASAD, S. **Characterization for Corrosion Resistance and Morphology of Ni-Zn Alloy Obtained by Electrodeposition**. Trabalho apresentado na Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (XIII SBPMat), João Pessoa-PB, 2014.

CUNICO, M. W. M.; CUNICO, M. M.; MIGUEL, O. G.; ZAWADZI, S. F.; PERALTAZAMORA, P.; VOLPATO, N. **Factorial Desing: a Valuable Statistic Tool To Define Experimental Parameters Applied in Scientific Research**. *Visão Acadêmica*, v. 9, p. 23–32, 2008.

ÇELĐK, H.; ALDIRMAZ, E.; AKSOY, Đ. Effects of Deformation on Microstructure of CuZn-Ni Alloy. **Gazi University Journal of Science**. v. 25, n. 2, p. 337–342, 2012.

D'AMARO, J.C. Cuidados na preparação de superfícies. **Revista Tratamento de Superfície**, n. 136, p. 38-48, 2006.

DA SILVA, T. R.; MAJUSTE, D.; BAUER, J. MOATS, M. S. Effect of zinc ions on copper electrodeposition in the context of metal recovery from waste printed circuit boards. **Hydrometallurgy**, v.198, 2020.

DJOKIĆ, S. S. Electrodeposition of Amorphous Alloys Based on the Iron Group of Metals. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 146, n. 5, p. 1824, 1999.

DOLABELLA, L. M. P. **Estudo Eletroquímico sobre a Corrosão de Aço Carbono e Aço Inoxidável em Meio contendo Cloreto na Presença de Extrato Etanólico de Própolis.** Tese (Doutorado). Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais, 2016.

DOWLING, N. **Comportamento mecânico dos materiais.** Tradução da 4a edição. Editora: Elsevier Brasil, 2017.

DUTRA, A. J. B.; ROCHA, G. P.; POMBO, F. R. Recuperação de cobre eletrolítico a partir de solução gasta de cubas de eletrodeposição em meio cianídrico. **Revista Matéria**, v. 12, n. 1, 2007.

DUTRA, C. A M.; SILVA, J. W. J.; NAKAZATO, R. Z. Corrosion Resistance of Zn and ZnNi Electrodeposits: Morphological Characterization and Phases Identification, **Materials Sciences and Applications**, v. 4, p. 644–648, 2013.

ES-SALAH, K.; KEDDAMB, M.; RAHMOUNIA, K.; SRHIRI, A.; TAKENOUTI, H. Aminotriazole as corrosion inhibitor of Cu–30Ni alloy in 3% NaCl in presence of ammoniac. **Electrochimica Acta**, v.49, n. 17-18, p.2771–2778, 2004.

FADL-ALLAH, S. A.; MONTASER, A. A.; GAD EL-RAB, S. M. F. Biocorrosion control of electroless Ni-Zn-P coating based on carbon steel by the pseudomonas aeruginosa biofilm. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 11, p. 5490-5506, 2016.

FUNDO, A. Aplicações dos revestimentos metálicos de níquel e fósforo: um futuro promissor? **Revista Proformar**, edição 13, p. 1-4, 2006.

GADAG, R. V.; SHETTY, A. N. Engineering Chemistry. I. K. International Pvt Ltd, 2007.

GAMBOA, S. A.; GONZALEZ-RODRIGUES, J. G.; VALENZUELA, E.; CAMPILLO, B.; SEBASTIAN, P. J.; REYE-ROJAS, A. Evaluation of the corrosion resistance of Ni-Co-B coatings in simulated PEMFC environment. **Electrochimica Acta**, v.51, n. 19, p.4045-4051, 2006.

GAMBURG, Y. D.; ZANGARI, G. Theory and practice of metal electrodeposition. **Chemistry & biodiversity**, v. 1, p. 1829–1841, 2011.

GAO Cheng-hui, ZHAO Yuan. Wear mechanism of electrodeposited amorphous Ni-Fe-P alloys. **Journal of Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v.14, p.255-259, 2004.

GARCIA, R. C. B. **Eletrodeposição de Cobalto em Aço Inox Ferrítico AISI 430 Estabilizado ao Nióbio: Aplicação como Interconector de Pilhas a Combustível de Óxido Sólido.** Dissertação (Mestrado). Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, 2019.

GENTIL, Vicente. **Corrosão.** 6ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2017.

GLASSTONE, S.; SPEAKMAN, J.C. The electrodeposition of cobalt-nickel alloy Part II. **Transactions of the Faraday Society**, v. 27, 1930.

GOETTEMS, F. S.; FERREIRA, J. Z. Influência do tratamento térmico na resistência ao desgaste de revestimentos de níquel químico com alto teor de fósforo. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, São Paulo, v. 14, n. 3, p. 264-272, 2017.

HALIM J; ABDEL-KARIM R; EL-RAGHY S; NABIL M; WAHEED A. Electrodeposition and characterization of nanocrystalline Ni-Mo catalysts for hydrogen production. **Journal of Nanomaterials**, v. 2012, p. 1-9, 2012.

HAMID Z. A; HASSAN H. B. Influence of electrodeposition parameters on the characteristics of NiMoP film. **Surface and Coatings Technology**, v. 212, p. 37-45, 2012.

HESHMATI, M.; SEIFZADEH, D.; SHOGHI, P.; GHOLIZADEH-GHESHLAGHI, M. Duplex Ni-Zn-Cu-P/Ni-P electroless coating on magnesium alloy via maleic acid pretreatment. **Surface and Coatings Technology**, v. 328, p. 20-29, 2017.

HOLT, M. L. Less common metals and alloys. Electrodeposition from aqueous solution, **Metal Finish**, n. 54, p. 48-55, 1956.

HOMMA, T.; KITA, Y.; OSAKA, T. Microstructural Study on the Functionally Graded Magnetic Thin Films Prepared by Electroless Deposition, **Journal of The Electrochemical Society**, v. 147, n. 1, 2000.

IBACH, H.; LUTH, H. **Solid-State Physics – An Introduction to Principles of Materials Science**. Editora Springer, 2009.

JIAQIANG, G., YATING, W., LEI, L., BIN, S., WENBIN, H. Crystallization temperature of amorphous electroless nickel-phosphorus alloys. **Materials Letters**, v. 59, n. 13, p. 1665–1669, 2005.

KITTEL, C. **Introdução à física do estado sólido**. 8ª edição. LTC, 2006.

KUBRUSLY, R. F.; SENNA, L. F.; LAGO, D. C. B.; LUNA, A. S. **Eletrodeposição de liga de cobre e estanho em substrato de aço-carbono, empregando eletrólito de citrato de sódio**. In: International Corrosion Congress (INTERCORR), em Salvador/BA, 2012.

LISBOA, A.; BARIN, C. S. Eletrodeposição de Ligas Metálicas Nobres para Fabricação de Jóias e Jóias Folheadas. **UNOPAR Cient. Exatas Tecnol. Londrina**, v. 8, n. 1, p. 27-33, Nov. 2009.

LONYUK, B.; APACHITEI, I.; DUSZCZYK, J. Effect of high-phosphorus electroless nickel coating on fatigue life of Al–Cu–Mg–Fe–Ni alloy. **Scripta Materialia**, v. 57, n.8, p. 783-786, 2007.

MACDONALD, D. D.; SUN, A. An electrochemical impedance spectroscopic study of the passive state on Alloy-22. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 1767–1779, 2006.

MALAKAR, J.; SEN, S. O.; NAYAK, A. K.; SEN, K. K. Formulation, optimization and evaluation of transferosomal gel for transdermal insulin delivery. **Saudi Pharmaceutical Journal**, v. 20, n. 4, p. 355–363, 2012.

MALLET, A.; **Galvanização**, São Paulo, 2000.

MANSUR, H. S.; ORÉFICE, R.; PEREIRA, M. **Biomateriais: Fundamentos e Aplicação**. 1.ed., Editora Guanabara Koogan, 2012.

MARINHO, F. A.; SANTANA, F. S. M.; VASCONCELOS, A. L. S.; SANTANA, R. A. C.; PRASAD, S. Optimization of operational parameters and bath control for electrodeposition of Ni-Mo-B amorphous alloys. **Journal of Brazilian Chemical Society**, n. 13, p. 522–528, 2002.

MARINHO, M. R. M.; CASTRO, W.B. **Planejamento fatorial: uma ferramenta poderosa para os pesquisadores**. In: Congresso Brasileiro de Ensino de Engenharia, 2005.

MARTINS, D. F. **Estudo de Banhos Ácidos para Substituição de Banho Alcalino Cianídrico na Eletrodeposição de Zinco sobre Pregos**. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.

MCCAFFERTY, E. **Introduction to Corrosion Science**, Springer Science, 2010.

MEDEIROS, J. S. **Eletrodeposição da Liga de Zn-Ni usando Planejamento Experimental**. Monografia (Graduação) apresentada ao Curso de Licenciatura em Química da Universidade Federal de Campina Grande, 2012.

METROHM AUTOLAB. PGSTAT302N. Disponível em: <https://www.metrohm-autolab.com/Products/Echem/NSeriesFolder/PGSTAT302N>. Acesso em: 9 fev. 2019.

MELO, R. L. **Eletrodeposição, caracterização e estudos de corrosão de camadas de Ni-Mo-P**. Dissertação (Mestrado). Pós-Graduação em Química. Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2009.

MENDONÇA, L. A. **Desempenho do Delineamento Composto Central em Experimentos com Alto Coeficiente de Variação**. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Estatística Aplicada e Biometria, Universidade Federal de Viçosa, 2012.

MOREIRA, A. N. **Caracterização das Propriedades Mecânicas do Recobrimento de NiP Aplicado ao Aço ABTN 1020**. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Engenharia de Materiais, CEFET-MG, 2013.

MOURA, E. S. **Desenvolvimento de ligas de Ni-Fe-Mo, resistentes à corrosão para o revestimento de equipamentos ligados ao transporte e obtenção do petróleo**. Monografia (Graduação). Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2005.

MYERS, R. H.; MONTGOMERY, D. C. **Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments**. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 2002.

NACE INTERNATIONAL. **Assessment of the global cost of corrosion**. 2016.

NAGEL, S. R. **Advances in Chemical Physics**. New York: Wiley, p. 227-275, 1982.

NAVA, D.; DÁVALOS, C. E.; MARTÍNEZ-HERNÁNDEZ, A.; MANRÍQUEZ, F.; MEAS, Y.; ORTEGA-BORGES, R.; PÉREZ-BUENO, J. J.; TREJO, G. Effects of Heat Treatment on the Tribological and Corrosion Properties of Electrodeposited Ni-P Alloys. **Internacional Journal of Electrochemical Science**, v. 8, p. 2670–2681, 2013.

NELSON, D. R. **Um bom artigo introdutório sobre quase-cristais**. Scientific American, p. 33, 1986.

NEXA RESOURCES. Disponível em: <https://www.nexaresources.com/> Acesso em: 16 jul. 2021.

NING, D.; ZHANG, A.; MURTAZA, M.; WU, H. Effect of surfactants on the electrodeposition of Cu-TiO₂ composite coatings prepared by jet electrodeposition. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 777, p. 1245-1250, 2019.

NOCE, R. DELLA; BENEDETTI, A. V.; MAGNANI, M.; PASSAMANI, E. C.; KUMAR, H.; CORNEJO, D. R.; OSPINA, C. A. Structural, morphological and magnetic characterization of electrodeposited Co-Fe-W alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 611, p. 243–248, 2014.

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

ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B. **Electrochemical Impedance Spectroscopy**. In: John Wiley e Sons, (eds), USA, 2008.

ORDINE, A. P. **Eletrodeposição de Zn-Ni-P e Zn-Fe-P: propriedades anticorrosivas e estudo da incorporação de P**. Tese (Doutorado). Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE/Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2004.

PEI, Y.; YANG, Y.; ZHANG, F.; DONG, P.; BAINES, R.; GE, Y.; CHU, H.; AJAYAN, P. M.; SHEN, J.; YE, M. Controlled Electrodeposition Synthesis of Co-Ni-P Film as a Flexible and Inexpensive Electrode for Efficient Overall Water Splitting. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 9, n. 37, p. 31887–31896, 2017.

PERÁZIO, B. A. A. **Efeitos dos pontos axiais e centrais sobre a influência do delineamento composto central**. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Estatística Aplicada e Biometria, Universidade Federal de Viçosa, 2010.

PEZARINI, R. R. **Aplicação de Técnicas Fototérmicas para o Estudo da Transição de Fase de Primeira Ordem na Liga NiTi**. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Estadual de Maringá, 2011.

PRASAD S., SANTANA F. S. M. e MARINHO F. A. Control and Optimization of Baths for Electrodeposition of Co-Mo-B Amorphous Alloys. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, V.17, n. 4-7, 2000.

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

RATTICHERI, F. **Avaliação da Microdureza Superficial do Esmalte Dentário Irrradiado com Laser de Diodo 960 nm**. Dissertação (Mestrado). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - Universidade de São Paulo, 2004.

REZENDE, H.C.; COELHO, N. M. M. **Estudo das condições experimentais para determinação de cromo em fertilizantes fosfatados por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite e extração por ultrassom**. 52º Congresso Brasileiro de Química. Rio de Janeiro. 14 a 18 de outubro de 2013.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. E. **Planejamento de experimentos e otimização de processos**. 1. ed. Campinas: Editora Unicamp, 2009.

RODRIGUES, L. M.; SANTOS, C. H. R.; VELOSO, R. R.; LEMOS, M. V.; SANTOS, C.; CABRAL, R. F. **Estudo da microestrutura e da microdureza dos aços 1020 e 1060**. Edição Especial do Curso de Mestrado Profissional em Materiais, Centro Universitário de Volta Redonda – Caderno UniFOA, Faculdade de Tecnologia Campus Regional de Resende – UERJ. 2014

ROQUE, J. M. F. **Estudo da Eletrodeposição da liga Zn/Co sobre Aço Carbono e sua Resistência à Corrosão**. Dissertação (Mestrado). Departamento de Engenharia Química. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2010.

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. **Ecletica Química**, v. 28, p. 69–76, 2003.

SANTANA, R. A. C. **Otimização do Processo de Eletrodeposição das Ligas Co-Mo e Ni-Co-Mo para Mitigar o Efeito da Corrosão**. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos da Universidade Federal de Campina Grande, 2007.

SANTANA, R. A. C.; CASCIANO, P. N. S.; OLIVEIRA, A. L. M.; NASCIMENTO I. O.; SILVA T. F. T.; CAMPOS A. R. N. Otimização dos constituintes do banho eletrolítico da liga Ni-Mo obtida por eletrodeposição. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**. v.5, n. 2, p. 1-11, 2010.

SANTOS, J. E. L. **Efeito dos Parâmetros Operacionais na Eletrodeposição da liga Ni-MoP**. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal de Campina Grande. Cuité, 2014.

SCHLESINGER, M.; MENG, X.; SNYDER, D. D. The microstructure and electrochemical properties of electroless zinc-nickel-phosphorus alloy. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 138, n. 2, p. 406-410, 1991.

SEARSON, P. C.; NAGASKAR, P. V.; LATANISION, R. M. In WHITE R. E.; BOCKRIS, J. O. M.; CONWAY, R. B. (ed). **Modern aspects of electrochemistry**. New York: Plenum Press, p. 121-161, 1990.

SHIMADZU. Espectrômetro de energia dispersiva de raios-x. Disponível em: <https://www.ssi.shimadzu.com/sites/ssi.shimadzu.com/files/Products/literature/xray/40-EDX-720-Special-13-2.pdf>. Acesso em: 9 fev. 2019.

SHIMADZU. Difratorômetro de Raios-x XRD-6100. Disponível em: <http://www.shimadzu.com.br/analitica/produtos/difratometros/xrd-6100.shtml>. Acesso em: 9 fev. 2019.

SILVA, LUIS. C. E. **Estudo do Desenvolvimento e Caracterização das Ligas Cu-Ni-Pt e CuNi-Sn para fins eletro-eletrônicos**. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, 2006.

SILVA, LIANA. M. F. **Otimização da composição do banho para eletrodeposição das ligas de Co-W e Ni-Co-W e avaliação da sua resistência à corrosão**. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, 2006.

SILVA, R. C. **Ligas Amorfas de CoP Eletrodepositadas: Propriedades Magnéticas e Morfológicas**. Tese (Doutorado). Pós-Graduação em Física, Setor de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, 2004.

SILVA, S. C.; AMARANTE, T. A.; ALMEIDA NETO, A. F. **Eletrodeposição de Ligas Metálicas de Zn-Ni para Revestimento Anticorrosivo**. In: International Corrosion Congress (INTERCORR), em Búzios/RJ, 2016.

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

SPEED, T. Statistics for Experimenters: Design, Innovation, and Discovery. **Journal of the American Statistical Association**, v.101, n. 476, p. 1720–1721, 2006.

SPIEGELBERG, W. D. **Elastic resilience and related properties in electronic connector alloy selection**. In: Proceedings of ASM International Third Electrical Materials Conference, p. 215–223, San Francisco, CA, 1991.

SRIRAMAN, K.R.; RAMAN, S. GANESH SUNDARA; SESHADRI S.K. Influence of crystallite size on the hardness and fatigue life of steel samples coated with electrodeposited nanocrystalline Ni–W alloys. **Material Letters**, v.61, n. 3, p.715-718, 2007.

SZPUNAR, B.; AUS, M.; CHEUNG, C.; ERB, U.; PALUMBO, G.; SZPUNAR, J. A. Magnetism in nanostructured Ni-P and Co-W alloys. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 187, n. 3, p. 325–336, 1998.

TIAN, B. R.; CHENG, Y. F. Electrolytic deposition of Ni-Co-Al₂O₃ composite coating on pipe steel for corrosion/erosion resistance in oil sand slurry. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 511–517, 2007.

TICIANELLI, E.A.; GONZALEZ, E.R. **Eletroquímica: Princípios e Aplicações**. 2ª edição. Editora da Universidade de São Paulo: EDUSP, 2005.

TOMACHUK, C. R.; BALLESTER, M.; FREIRE, C. M. A.; FRATESI, R.; BELLUCI, F. Características morfológicas, estruturais e de resistência à corrosão da liga ZnCo obtida por corrente pulsada. **Revista Matéria**, v. 7, n. 1, 2002.

TORABINEJAD, V.; ALIOFKHAZRAEI, M.; ASSAREH, S.; ALLAHYARZADEH, M. H.; ROUHAGHDAM, A. S. Electrodeposition of Ni-Fe alloys, composites, and nano coatings – A review. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 691, p. 841–859, 2017.

VALOVA, E.; GEORGIEV, I.; ARMYANOV, S.; DELPLANCKE, J.L.; TACHEV, D.; TSACHEVA, T.; DILLE, J. Incorporation of zinc in electroless deposited nickel-phosphorus alloys. II. Compositional variations through alloy coating thickness. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 148, n.4, p. C266- C273, 2001.

VASILACHE, T.; GUTT, S.; SANDU, I.; VASILACHE, V.; GUTT, G.; RISCA, M.; SANDU, A.V. Electrochemical Mechanism of Nickel and Zinc-Nickel Alloy Electrodeposition. **Corrosion Science**, v. 2, p. 1-5, 2010.

VICENTINI, F. C.; FIGUEIREDO-FILHO, L. C. S.; JANEGITZ, B. C.; SANTIAGO, A.; PEREIRA-FILHO, E. R.; FATIBELLO-FILHO, O. Factorial design and response surface: voltammetric method optimization for the determination of Ag(I) employing a carbon nanotube paste electrode. **Química Nova**, v. 34, n. 5, p. 825–830, 2011.

WEST, A.R. **Basic Solid State Chemistry and its Applications**. New York: John Wiley & Sons, 1970.

WHITE, R. E.; BOCKRIS, J. O'M.; CONWAY, B. E. **Modern Aspects of Electrochemistry**, Springer, 2008.

WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. 1. ed. São Paulo, Brasil: Edusp, 2003.

YOU, Y. H.; GU, C. D.; WANG, X. L.; TU, J. P. Electrodeposition of Ni-Co alloys from a deep eutectic solvent. **Surface and Coatings Technology**, v. 206, n. 17, p. 3632–3638, 2012.

ZHAO, Z. Electrochemical behaviour of electroplated Zn-P alloy. **Transactions of Nonferrous Metals Society China**, v. 11, n.4, p. 603-605, 2001.

ZOLDAN, V. C. **Eletrodeposição de Fe em Si monocristalino**. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Física. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.