



**ESTUDOS SOBRE BANHOS PARA  
ELETRODEPOSIÇÃO DE LIGAS DE Ni-Mo-B**

Dissertação apresentada ao curso de Mestrado em Engenharia Química da Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Mestre.

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO : OPERAÇÕES E PROCESSOS**

Prof. SHIVA PRASAD ( Ph.D.)  
*Orientador*

CAMPINA GRANDE - PB  
1996

71.1  
ELETRODEPOSIÇÃO  
8/10/96



G963e      Guimaraes, Thalma Libia de Melo  
              Estudos sobre banhos para eletrodeposicao de ligas de  
              Ni-Mo-B / Thalma Libia de Melo Guimaraes. - Campina Grande,  
              1996.  
              80 f.

              Dissertacao (Mestrado em Engenharia Quimica) -  
              Universidade Federal da Paraiba, Centro de Ciencias e  
              Tecnologia.

              1. Ligas - 2. Eletrodeposicao 3. Operacoes Unitarias -  
              4. Dissertacao I. Prasad, Shiva. Dr. II. Universidade  
              Federal da Paraiba - Campina Grande (PB)

CDU 66.046.51(043)

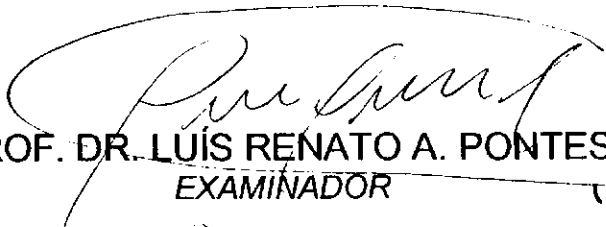
UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
CURSO DE MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ESTUDOS SOBRE BANHOS PARA  
ELETRODEPOSIÇÃO DE LIGAS DE Ni-Mo-B

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 23/08/93

BANCA EXAMINADORA:

  
PROF. DR. SHIVA PRASAD  
ORIENTADOR

  
PROF. DR. LUÍS RENATO A. PONTES  
EXAMINADOR

  
PROF. DR. KEPLER BORGES FRANÇA  
EXAMINADOR

  
PROF. DR. EUDESIO OLIVEIRA VILAR  
EXAMINADOR

## AGRADECIMENTOS

Ao professor Shiva Prasad, pela orientação e empenho no desenvolvimento desta pesquisa.

Ao professor Guilherme de Nahui Palomino, pela sua colaboração.

Ao professor Luís Otávio Bulhões, UFSCAR, pelo auxílio na realização do ensaio de difração de raios-X.

Ao professor Antônio Gouveia, Laboratório de Termobalança - UFPB, pela realização do ensaio de D.T.A.

Ao professor Eridon, Laboratório de Solidificação Rápida - UFPB, pela análise de microdureza.

A todos os professores e funcionários do Departamento de Engenharia Química.

A todos os colegas, amigos e parentes que, direta ou indiretamente deram sua colaboração.

## RESUMO

A eletrodeposição está inserida na mais extensa tecnologia de base química, aplicada a uma grande faixa de utilidades e muitas facilidades. Surpreendentemente, muitos aspectos deste campo não têm sofrido alterações no decorrer dos anos e muitas técnicas de deposição ainda parecem idênticas aos seus primitivos processos. As rígidas especificações das indústrias de eletrônica e outras de alta tecnologia; os recentes pré-requisitos para novos processos e as severas restrições impostas por considerações ambientais, têm estimulado consideravelmente o campo da eletrodeposição. Atualmente, centenas de ligas binárias ou ternárias estão sendo pesquisadas em maior ou menor extensão, com o objetivo de resolver o problema da produção de ligas por eletrólise. Até o momento, poucas ligas estão sendo utilizadas na indústria, devido ao fato de que a eletrodeposição de ligas constitui um problema mais complexo do que a eletrodeposição de metais puros, requerendo um ajustamento e controle contínuos do processo. Um controle adequado de um processo tão complexo requer um perfeito conhecimento de seu mecanismo. Daí, a grande necessidade de se desenvolver um estudo compreensível que permita prever as condições para a deposição de uma liga, de composição e características determinadas. Os banhos eletrolíticos contêm espécies complexas e polianiônicas nas suas composições. Para que se tenha um exato conhecimento da característica e da composição do depósito, é necessário saber a composição atual das espécies do banho. Por este motivo, foram realizados trabalhos com técnicas eletrométricas, como potenciometria, condutometria e o método das variações contínuas de Job, que revelam a composição estequiométrica das espécies. Por meio desses estudos viu-se que, em pH básico, o molibdato é encontrado como íon simples. Com a sucessiva diminuição do pH, nos valores entre 5,4-5,6 e 4,0-4,2, nas relações  $7\text{Mo}:8\text{H}^+$  e  $2\text{Mo}:3\text{H}^+$ , tem-se a existência dos íons *hepta* -  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  e *octo* -  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ , respectivamente. A parte seguinte do trabalho foi dedicada ao desenvolvimento e otimização dos banhos de eletrodeposição de ligas amorfas de Ni-Mo-B, explicando os efeitos das

diferentes variáveis envolvidas na deposição, como a quantidade dos constituintes do banho, agentes complexantes, agentes de adição, pH, intensidade de corrente, temperatura e agitação, sobre a composição dos depósitos. A liga de níquel-molibdênio com pequenas quantidades de boro foi eletrodepositada no substrato cobre a partir de soluções aquosas contendo sulfato de níquel 0,175M, molibdato de sódio 0,0175M, citrato de sódio 0,4M, fosfato de boro 0,0728M, sulfato de amônio 0,13M, sacarina 0,35 g/l e dodecilsulfato de sódio 0,035 g/l. O pH do banho foi controlado pela adição de hidróxido de amônio. Os valores adequados dos parâmetros operacionais foram: rotação mecânica de 15rpm, temperatura de 75°C e densidade de corrente de 100mA/cm<sup>2</sup>. Estudadas as variáveis operacionais e de composição do banho, o próximo passo foi efetuar o estudo das propriedades dos depósitos. O banho desenvolvido produziu depósitos espessos, compactos, duros (900-1000 Vickers) e com a seguinte composição média, em peso: 79% Ni - 20% Mo - 1% B.

## ABSTRACT

Electroplating is among the most widely spread chemical based technologies, applied in a wide range of scales in thousands of facilities. Surprisingly, many aspects of the field have not significantly changed over the years, and many current plating processes and facilities still closely resemble their old origins. Recent requirements, for new processes and tighter specifications from the electronic and other high technology industries, and due to severe restrictions imposed by environmental considerations, have considerably stimulated the field of electrodeposition. At present hundreds of binary and ternary alloys have been investigated to a greater or less extent to help solve the problem of alloy production by electrolysis. At the same time, only a few of these alloys have been used industrially. This is because the electrodeposition of alloys is a much more complex process than the electrodeposition of pure metals and often needs continuous control and regulation. An adequate control of such a complex process requires a correct understanding of its mechanism. Therefore, it is necessary to realize a comprehensive study which can assist in predicting the conditions for depositing an alloy of a required composition and characteristics. The electrolytic baths contain complex and polyanionic species. To know exactly the composition and characteristics of the deposit, it is necessary that the actual form of the species in the bath is known. For this reason, the work with electrometric techniques such as potentiometry, conductometry and the Job's method of continuous variation has been realized, which reveals the stoichiometric composition of the species. This study showed that in the basic pH the molybdate is present as a simple ion. With the successive diminution of pH, in the ranges 5.4-5.6 and 4.0-4.2, in the ratios  $7\text{Mo}:8\text{H}^+$  and  $2\text{Mo}:3\text{H}^+$ , exist hepta- $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  and octo- $\text{MoO}_{26}^{4-}$  ions, respectively. The next part of the work has been devoted to development and optimization of the baths for electrodeposition of the Ni-Mo-B alloys, explaining the effects of the different variables involved in the deposition, such as the quantity of the constituents of the bath, complexing



composition of the deposits. The alloy of nickel-molybdenum with small quantities of boron was electrodeposited on a copper substrate from the aqueous solutions containing 0.175M nickel sulfate, 0.0175M sodium molybdate, 0.4M sodium citrate, 0.0728M boron phosphate, 0.13M ammonium sulfate, 0.35 g/l saccharin and 0.035 g/l sodium dodecyl sulfate. The pH of the bath was controlled by ammonium hydroxide. The adequate values of the operational parameters were found to be: mechanical rotation 15 rpm, temperature 75°C and current density 100 mA/cm<sup>2</sup>. The next step, after the study of the operational and composition of the bath variables, was to study the properties of the deposit of the bath developed, gave thick, sound and hard deposits with an average mass composition 79%Ni-20%Mo-1%B.

## ÍNDICE

**RESUMO**

**ABSTRACT**

**LISTA DE FIGURAS**

i

**LISTA DE TABELAS**

ii

**CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO**

1

**CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS**

3

**2.1 - Considerações Gerais Sobre a Eletrodeposição**

3

**2.2 - Titulações Potenciométricas**

7

**2.3 - Titulações Condutométricas**

8

**2.4 - Eletrodeposição**

9

**2.5 - Mecanismos de Deposição do Metal**

12

**2.5.1 - Deposição, Crescimento e Espessura dos Depósitos**

12

**2.5.2 - Efeito do pH e da Codeposição do Hidrogênio sobre a Eletrodeposição**

17

**2.5.3 - Potenciais Estáticos e Dinâmicos**

19

**2.5.4 - Tipos de Processos de Codeposição**

20

**2.6 - Influência da Composição do Banho Sobre a Composição das Ligas Eletrodepositadas**

22

**2.7 - Influência das Condições Operacionais durante a Eletrólise sobre a Composição das Ligas Depositadas**

24

**2.8 - Estrutura e Propriedades das Ligas Eletrodepositadas**

27

**2.8.1 - Propriedades Protetoras**

29

2.8.2 - Aderência	30
2.8.3 - Porosidade	31
2.8.4 - Brilho	32
2.8.5 - Dureza	32
2.8.6 - Tensão Interna	33
<b>CAPÍTULO 3. MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>35</b>
3.1 - Investigações Eletrométricas sobre a Formação de Poliânions Molibdato em função do pH	35
3.2 - Otimização e Controle de Banhos para a Eletrodeposição de Ligas de Ni-Mo-B	36
<b>CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>40</b>
4.1 - Investigações Eletrométricas	40
4.1.1 - Efeito do pH sobre a Composição dos Ânions Molibdato	40
4.1.2 - Correlação dos Resultados da Formação dos Poliânions Molibdato com os Resultados da Deposição de Ligas	44
4.2 - Otimização e Controle de Banhos para a Eletrodeposição de Ligas Amorfadas de Ni-Mo-B	45
4.2.1 - Efeito das Variáveis do Banho	45
4.2.1.1 - Efeito da Relação dos Teores de Níquel e Molibdênio no Banho	46
4.2.1.2 - Efeito dos Agentes Complexantes	48
4.2.1.3 - Efeito dos Agentes de Adição	50
4.2.1.4 - Efeito do Hidróxido de Amônio e do Sulfato de Amônio	50
4.2.1.5 - Efeito do pH	50
4.2.2 - Efeito das Variáveis Operacionais	51
4.2.2.1 - Efeito da Densidade de Corrente Catódica	51

4.2.2.2 - Efeito da Rotação Catódica	53
4.2.3 - Propriedades das Ligas Eletrodepositadas de Ni-Mo-B	54
<b>CAPÍTULO 5. CONCLUSÃO</b>	56
<b>CAPÍTULO 6. PERSPECTIVAS</b>	59
<b>CAPÍTULO 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	60
<b>APÊNDICE</b>	64

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Ilustração esquemática do aparelho de eletrodeposição.....	15
Figura 2.2 - Etapas envolvidas na interação de um íon na superfície catódica....	18
Figura 2.3 - Seção transversal mostrando micro-rugosidades do cátodo com o agente nivelador acumulado nos picos.....	21
Figura 2.4 - Relação entre a adesão de bolhas na superfície catódica e o ângulo de umectação.....	23
Figura 4.1 - Curvas da titulação potenciométrica (pH/V e dpH/dV) da solução de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0,05M adicionada a 25 ml de Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> a 0,0125M.....	47
Figura 4.2 - Curva da titulação potenciométrica (pH/ V) da solução de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0,10M adicionada a 25 ml de Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> a 0,02M.....	47
Figura 4.3 - Curva da titulação condutométrica da solução de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0,05M adicionada a 25 ml de Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> a 0,0125M.....	48
Figura 4.4 - Estudo do método das variações contínuas de Job, empregando soluções de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,02M e de Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> 0,02M.....	48
Figura 4.5 - Eletrodeposição da Liga Ni-Mo-B com a composição do banho otimizado (75° C, 15 rpm, 100 mA/cm <sup>2</sup> ).....	52
Figura 4.6 - Eficiências catódicas para diferentes concentrações de sulfato de níquel ( 0,150 M; 0,175 M e 0,20 M ).....	53
Figura 4.7 - Eficiências catódicas para diferentes concentrações de citrato de sódio ( 0,2M; 0,3M; 0,4M; 0,6M e 0,8M ).....	54
Figura 4.8 - Eficiências catódicas para diferentes valores de densidade de corrente (75 mA/cm <sup>2</sup> , 80 mA/cm <sup>2</sup> e 100mA/cm <sup>2</sup> ).....	57

Figura 4.9 - Eficiências catódicas para diferentes valores de densidade de corrente (120 mA/cm <sup>2</sup> , 140 mA/cm <sup>2</sup> e 160mA/cm <sup>2</sup> ).....	57
Figura 4.10 - Eficiências catódicas para os diferentes valores de rotação mecânica ( 5rpm, 10rpm, 15rpm e 20 rpm ), mantendo-se fixos os valores de temperatura de 75 <sup>o</sup> C, densidade de corrente de 100 mA/cm <sup>2</sup> e pH 9,5.....	58
Figura 4.11 - Eficiências catódicas para os diferentes valores de rotação mecânica ( 40rpm, 60rpm e 80 rpm ), mantendo-se fixos os valores de temperatura de 75 <sup>o</sup> C, densidade de corrente 100 mA/cm <sup>2</sup> e pH 9,5.....	59
Figura 4.12 - Difração de raios-X de uma liga de Ni-Mo-B, sobre um substrato de cobre.....	79
Figura 4.13 - Gráfico da Análise Térmica Diferencial para uma temperatura programada de 10 <sup>o</sup> C/min e temperatura total de 900 <sup>o</sup> C.....	80

## LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 - Sumário dos resultados obtidos por titulações eletrométricas sobre a formação de isopoliânions molibdato.....	41
Tabela 4.2 - Dados experimentais das titulações potenciométrica e condutométrica do molibdato de sódio a 0,10M com ácido sulfúrico a 0,02M.....	65
Tabela 4.3 - Dados experimentais das titulações potenciométrica e condutométrica do molibdato de sódio a 0,05M com ácido sulfúrico a 0,0125M.....	67
Tabela 4.4 - Dados experimentais das titulações potenciométrica e condutométrica do molibdato de sódio a 0,034M com ácido sulfúrico a 0,0067M.....	69
Tabela 4.5 - Dados experimentais das titulações potenciométrica e condutométrica do molibdato de sódio a 0,025M com ácido sulfúrico a 0,0046M.....	71
Tabela 4.6 - Resultados experimentais do método das variações contínuas de Job, empregando soluções de $H_2SO_4$ 0,02M e de $Na_2MoO_4$ 0,02M.....	73
Tabela 4.7 - Resultados observados de experimentos realizados em banhos com as seguintes especificações: sulfato de amônio 0,13M , fosfato de boro 0,0728M e pH 8,5 e 10,5. Tempo de 15 minutos, rotação catódica de 15 rpm e densidades de corrente catódica variando de 35 - 100 mA/cm <sup>2</sup> .....	74
Tabela 4.8 - Resultados observados de experimentos realizados em banhos com as seguintes especificações: sulfato de amônio 0,13M , fosfato de boro 0,0728M e valores de pH 8,5 - 10,5. Tempo de 15 minutos, rotação catódica de 15 rpm e densidade de corrente catódica de 35 mA/cm <sup>2</sup> , variando a concentração de molibdato de sódio e sulfato de níquel.....	74

Tabela 4.9 - Resultados observados de experimentos realizados em banhos com as seguintes especificações: sulfato de amônio 0,13M , fosfato de boro 0,0728M, molibdato de sódio 0,0075M e 0,0150M, citrato de sódio 0,25M e 0,4025M, sulfato de níquel 0,2M e valores de pH 9,5 e 10,5. Tempo de 15 minutos, rotação catódica de 15 rpm e valores de densidade de corrente catódica variando de 35 até 250 mA/cm <sup>2</sup> .....	75
Tabela 4.10 - Composição otimizada do banho para a eletrodeposição da liga de Ni-Mo-B.....	51
Tabela 4.11 - Eficiências catódicas para eletrólises realizadas com o banho eletrolítico contendo a composição otimizada da Tabela 10 , a 75° C, 15 rpm e 100 mA/cm <sup>2</sup> .....	76
Tabela 4.12 - Eficiências catódicas para diferentes valores de concentração de sulfato de níquel.....	76
Tabela 4.13 - Eficiências catódicas para diferentes valores de concentração de citrato de sódio, mantendo-se constante a mesma composição do banho da Tabela 4.10, usando 15 rpm, 75°C e densidade de corrente 100mA/cm <sup>2</sup> .....	77
Tabela 4.14 - Eficiências catódicas para diferentes valores de densidades de corrente, em banhos contendo a mesma composição do banho da Tabela 4.10, mantendo-se constante a rotação catódica de 15 rpm, pH 9,5 e temperatura de 75°C.....	77



## CAPÍTULO 1

### INTRODUÇÃO

Os processos de corrosão ocorrem nas superfícies de peças metálicas e nas suas estruturas sob a influência do meio ambiente. Os revestimentos protetores constituem uma importante prevenção contra a corrosão, principalmente contra a corrosão atmosférica e melhoram consideravelmente as propriedades físico-química das superfícies. Estes revestimentos protetores diferem pela sua natureza em revestimentos metálicos, inorgânicos, cerâmicos ou orgânicos e protegem as peças durante o seu armazenamento e uso, proporcionando características notáveis. Os principais revestimentos protetores orgânicos são as tintas e os plásticos. Os mais importantes revestimentos protetores inorgânicos são os metais, as películas de óxidos, os filmes de sais e os esmaltes.

Os revestimentos protetores podem ser aplicados por imersão da peça em banho fundido, cementação ou difusão, metalização, eletrodeposição, condensação de vapor do metal e pulverização a jato do metal. Uma grande variedade de processos de deposição catódica, tais como eletromodelagem, eletroextração, eletrorrefinação e processos de eletrodos de baterias recarregáveis, podem ser classificados como eletrodeposição.

Este trabalho priorizou os processos nos quais uma película metálica delgada é depositada catodicamente sobre um substrato de forma a melhorar suas propriedades. Uma relação parcial das aplicações de películas delgadas inclui: revestimentos decorativos e reflectivos; proteção contra corrosão; propriedades mecânicas; propriedades elétricas condutoras e de contato; filmes magnéticos; soldagem, ligação e metalização; retificação de superfície e acréscimo de propriedades catalíticas especiais ao substrato.

Com o propósito de se obter propriedades específicas, dois ou mais metais podem ser codepositados como uma liga metálica, resultando propriedades superiores àquelas oriundas da eletrodeposição de um simples metal. Em relação à eletrodeposição de um único metal, as ligas depositadas apresentam-se mais densas e mais duras, mais resistentes à corrosão em determinadas faixas de composição, melhores em propriedades magnéticas e mais adequadas para um posterior revestimento por eletrodeposição.

Pelo processo de eletrodeposição é possível obter-se bons produtos, com propriedades mais adequadas para utilização, a partir de produtos fabricados com materiais mais baratos e facilmente disponíveis. Entretanto, um problema sério e não resolvido é a estabilidade dos banhos eletrolíticos que, não estando corretamente controlada, pode favorecer a ocorrência de reações indesejáveis, alterando sua composição e o seu pH, resultando na formação de produtos prejudiciais, depreciando a qualidade do depósito.

As propriedades dos metais e das ligas eletrodepositadas diferem daquelas obtidas por via metalúrgica porque, em geral, os eletrodepósitos tendem a ser mais duros, menos densos, menos dúcteis, de granulação mais fina e tendem a possuir maior resistência elétrica, resistência à corrosão e muito boa aparência. As propriedades físico-químicas das ligas eletrodepositadas são determinadas não somente por sua composição química, mas também pela sua estrutura de fase. Ligas eletrodepositadas de uma mesma composição química comumente têm diferentes estruturas de fase, possivelmente devido a influência de alguns fatores, tais como temperatura, substâncias tensoativas e inclusão de hidrogênio. Os eletrodepósitos apresentam propriedades importantes como: propriedades protetoras, aderência ao metal-base, brilho, aspecto e propriedades mecânicas (Lainer, 1970).

O principal objetivo deste trabalho é apresentar os estudos realizados visando esclarecer o efeito do pH sobre a composição dos ânions molibdato, empregados em banhos de eletrodeposição e a otimização e controle dos banhos de eletrodeposição da liga de Ni-Mo-B, que apresenta recente importância na tecnologia.

## CAPÍTULO 2

### FUNDAMENTOS TEÓRICOS

#### 2.1 - Considerações Gerais sobre a Eletrodeposição

A eletrodeposição é o processo de deposição de uma camada metálica de forma desejável sobre uma superfície, por meio da eletrólise. De modo geral, seu propósito é alterar as características da superfície, tais como prover uma aparência melhorada, elevar a resistência a abrasão ou resistir a agentes corrosivos. A eletrodeposição é conduzida, geralmente, numa solução aquosa, utilizando sais simples ou complexos, ou em soluções de sais fundidos; na prática estes meios são, quase invariavelmente, soluções aquosas. O eletrólito da eletrodeposição, conhecido como banho eletrolítico, contém os íons a serem depositados associados a vários constituintes. Estes constituintes compreendem o meio condutor necessário ao fluxo de corrente, funcionando, também, como agente tamponador do pH da solução no nível requerido.

A origem da eletrodeposição pode ser atribuída a Volta com a produção de eletricidade por meios químicos em 1799. O grande interesse dos efeitos químicos produzidos por intermédio da corrente elétrica conduziu, em poucos anos, a eletrólise de algumas soluções e a produção de depósitos metálicos. Contudo, estes depósitos não eram produzidos de forma coerente e não renunciavam a possibilidade de uma indústria de eletrodeposição.

A importância da eletrodeposição foi anunciada por vários pesquisadores, simultaneamente (Gore, 1910; Philip & Watt, 1911) quando, até 1839, não passava de uma curiosidade científica. O mérito da primeira descoberta pode ser atribuído ao Professor Jacobi, em comunicado à Academia de Ciências de São Petersburgo, em 1838, e publicado no *Athenaeum*, periódico inglês, em maio de

1839. Em junho de 1839, C. J. Jordan relatou as suas experiências sobre deposição em carta publicada no *London Mechanics Magazine*. T. Spencer comunicou a sua pesquisa sobre deposição em setembro de 1839, à *Liverpool Polytechnick Society*. Spencer fez pela primeira vez uma apreciação dos efeitos da densidade de corrente sobre a natureza do depósito, e suas observações foram muito interessantes.

Antes de 1842, a única aplicação da eletrodeposição era a eletromoldagem, que envolvia, provavelmente, somente a deposição do cobre a partir de soluções de sais simples de cobre. Possivelmente, a moderna eletrodeposição teve origem com a descoberta do emprego dos cianetos nos banhos eletrolíticos. O cirurgião inglês John Write, em 1840, descobriu que o uso de cianetos possibilitava a deposição de camadas espessas de prata. Simultaneamente, Ruolz patenteou um processo para a deposição de alguns metais como ouro, cobre, chumbo e zinco, entre outros, utilizando banhos de cianeto.

A primeira eletrodeposição de ligas é atribuída a Ruolz, que realizou a deposição de latão e bronze. O banho de bronze descrito por Ruolz (1842) é, aparentemente, igual ao atual banho contendo um complexo de cianeto de cobre e um estanato. Em 1844, Jacobi apresentou seu método de revestimento com latão a partir de banhos eletrolíticos contendo cianetos. Jacobi também depositou ligas de cobre-ouro e de prata-ouro a partir de soluções de cianeto. Entre 1841 e 1883 (Gore, 1910) foram publicados cerca de 40 manuais e o número de patentes registradas nos Estados Unidos da América e na Inglaterra ultrapassou de 300, o que evidencia o grande interesse pela eletrodeposição.

O primeiro trabalho científico sobre deposição de ligas foi realizado em 1905 por Spitzer, que esclareceu o papel desempenhado pelos potenciais de cátodo envolvidos na eletrodeposição do latão. Os manuais que foram publicados por volta de 1910, por sua vez apreciavam, de forma superficial, os fatores que influenciam a deposição de ligas (Field, 1911). Em 1914, Kremann publicou seus estudos científicos e sistemáticos sobre a deposição de ligas. Entre os melhores trabalhos científicos realizados nesta área entre 1910 e 1920 estão as pesquisas

de Hoing (1916) sobre a deposição do latão e o trabalho de Blum & Haring (1921) sobre a deposição de ligas de chumbo-estanho.

A eletrodeposição apresentou um grande desenvolvimento durante a Segunda Guerra Mundial e nos anos seguintes. A razão para isto foi a necessidade de economizar metais não ferrosos estratégicos, o desejo de reduzir o desgaste de peças de aeronaves e outras máquinas, e a necessidade da introdução de novos tipos de revestimentos metálicos na eletrônica e na indústria militar.

Weisberg (1938) obteve a deposição de níquel-cobalto brilhante, que encontrou considerável uso comercial. Faust e seus colaboradores (1940,1942) obtiveram depósitos de ligas de cobre, ferro, níquel, antimônio e cromo. Holt e seus colaboradores (1942,1943,1945,1952) investigaram a deposição de ligas binárias de molibdênio e de tungstênio.

A eletrodeposição tem muitas vantagens sobre outros métodos de deposição, embora também apresente algumas limitações. Diferentemente de alguns processos de deposição, como o de difusão, a eletrodeposição não causa a formação de uma camada intermediária entre o revestimento e o metal-base (Lainer, 1970). A eletrodeposição é o único método de deposição pelo qual os metais com elevados pontos de fusão podem ser depositados. Os depósitos obtidos por esta técnica têm uma estrutura fina e propriedades físicas valiosas. Uma grande vantagem da eletrodeposição é que a espessura das camadas depositadas podem ser controladas em frações de um micro. Como desvantagem podemos citar uma certa deterioração das propriedades mecânicas das peças revestidas, particularmente aquelas peças com paredes finas, como um resultado da tensão interna.

Alguns metais são conhecidos por *metais incomuns*. A designação desses metais como incomuns refere-se unicamente as suas condições na eletrodeposição. De todos os metais até então conhecidos, aproximadamente 33 já foram depositados de soluções aquosas. Apenas 18 metais, até o momento, tem real importância na eletrodeposição. Os demais metais não têm sido

eletrodepositados de soluções aquosas ou de soluções orgânicas, ou são muito caros ou raros, ou, ainda não apresentam propriedades adequadas para serem utilizados na eletrodeposição (Holt, 1974). Para facilitar o estudo desses metais, Holt (1974) classificou-os em grupos de acordo com os grupos da tabela periódica. Este trabalho de organização permite discutir um grupo como um todo ou, simplesmente, discutir um único elemento, dependendo da quantidade de informações disponíveis. O número de ligas binárias ou ternárias, possíveis de serem obtidas com metais já depositáveis é muito grande. Porém, devido aos problemas que se apresentam no desenvolvimento das condições adequadas de deposição, somente um pequeno número de ligas tem sido obtido até o presente e poucas delas conseguem preencher os requisitos desejados pelos setores comerciais e industriais.

No caso do grupo VI B, especificamente do molibdênio, Holt ( 1974 ) cita que não é possível a obtenção de ligas de molibdênio a partir de soluções aquosas no estado puro, entretanto, ligas de molibdênio com metais como o ferro, níquel e cobalto são bem depositadas. A obtenção de depósitos metálicos de molibdênio puro em soluções aquosas foi obtido, segundo Ksycki e Yntema (1949) com eficiência de corrente menor que 1%. A utilização desses banhos por outros pesquisadores (Holt, 1956) resultou na obtenção de depósitos metálicos escassos e opacos e na dificuldade de preparação das soluções eletrolíticas. Um banho de deposição contendo citratos usado na obtenção de ligas de molibdênio com ferro, com níquel ou com cobalto, foi proposto por Holt (1952). Yntema & Ksycki (1950) patentearam a eletrodeposição de ligas de molibdênio a partir de soluções contendo ácidos alifáticos ou seus sais, ou vários fluoretos. A partir de um banho de citrato, Ernst *et al.* (1955) estudaram a obtenção de ligas de molibdênio com ferro, com níquel e com cobalto. O mecanismo de eletrodeposição de ligas de níquel-molibdênio tem sido bastante discutido e vários artigos de muitos laboratórios russos descrevem a eletrodeposição de ligas de molibdênio com ferro, níquel ou cobalto e outros metais como cromo, estanho, cobre, manganês e rênio (Holt, 1974).

No Brasil existem apenas alguns trabalhos ligados a eletrodeposição de ligas de metais mais comuns, como de ferro, zinco, cobre, cobalto e de níquel.

## 2.2 - Titulações Potenciométricas

Esta técnica consiste em acompanhar a variação da concentração ou das atividades de um íon envolvido na reação com o auxílio de um eletrodo indicador adequado, numa célula galvânica. É, de longe, o mais exato e aplicável instrumento utilizado para o estudo dos equilíbrios iônicos.

O potencial de eletrodo de um metal em uma solução dos seus íons, a 25<sup>o</sup> C, é dado pela equação de Nernst:

$$E = E^0 + \frac{0,0591}{n} \log C \quad (2.1)$$

onde  $E^0$  é o potencial padrão do metal,  $n$  é a mudança de carga e  $C$  é a concentração iônica (rigorosamente, a atividade iônica). A expressão para o eletrodo de hidrogênio a 25<sup>o</sup> C, é

$$E = E_{\text{H}}^0 + 0,0591 \log [H^+] \quad (2.2)$$

$$E = E_{\text{H}}^0 - 0,0591 \text{ pH} \quad (2.3)$$

na qual  $E_{\text{H}}^0$  é o potencial padrão do eletrodo normal de hidrogênio.

O potencial de um eletrodo imerso em uma solução de um eletrólito depende da concentração do íon com o qual o eletrodo está em equilíbrio. Desta forma, é possível aplicar a determinação do potencial como um *indicador* nas análises titulométricas. O ponto final é acusado por uma variação brusca do potencial do eletrodo indicador. Quando os valores do pH em função dos volumes de titulante são representados graficamente, o ponto final da titulação é dado pelo ponto de inflexão da curva.

A titulação potenciométrica é bastante empregada na determinação dos complexos metálicos; a combinação do íon metálico para formar complexos geralmente envolve o deslocamento dos íons hidrogênio que, habitualmente estão associados aos ligantes, diminuindo o pH da solução. As curvas de titulação potenciométrica do ligante, na ausência e na presença do íon metálico com uma solução padrão de NaOH pode ser usada para determinar a estequiometria dos complexos. Se o complexo é suficientemente estável, ele apresenta uma curva de titulação característica e tem um ponto final que indica a fórmula do complexo. Desta forma, o pH pode ser usado para determinar quantitativamente a estabilidade dos complexos metálico.

### 2.3 - Titulações Condutométricas

A titulação condutométrica acompanha a variação da condutividade elétrica da solução no curso da titulação. A condutância varia gradualmente antes e depois do ponto de equivalência, que é assinalado por uma descontinuidade da curva de condutância-volume. A maneira como varia a condutância, até o ponto de equivalência depende unicamente das mobilidades relativas das espécies iônicas removidas ou introduzidas no meio. A adição de um eletrólito a outro, sem que ocorra considerável alteração de volume, afeta a condutância da solução ocorrendo ou não reações iônicas. Quando não há interações iônicas, a condutância cresce. Ocorrendo interações iônicas a curva de condutância-volume pode apresentar outros comportamentos. A representação gráfica dá uma curva de titulação composta de dois ramos distintos e a interseção dos dois ramos assinala o ponto de equivalência.

Nas titulações condutométricas a adição do titulante ocasiona um certo aumento de volume, acarretando um erro de diluição nos dados observados. Para reduzir este erro, o titulante deve ser 10 a 20 vezes, pelo menos, mais concentrado do que a solução em estudo. Outra alternativa é corrigir os resultados pela expressão:



$$\text{Condutância corrigida} = \frac{V+v}{V} \times \text{Condutância observada} \quad (2.4)$$

em que  $V$  é o volume original da solução e  $v$ , o volume total de titulante adicionado.

As medições condutométricas podem ser usadas para estabelecer a composição dos ânions metálicos pelo método das variações de Job, onde são utilizadas soluções equimoleculares dos reagentes. As condutividades específicas de misturas do reagente-água e do reagente-reagente são determinadas e a diferença em condutividades específicas ( a soma das condutividades específicas das misturas água-reagente menos as condutividades específicas das misturas do reagente-reagente), são representadas graficamente em função da composição das misturas. A partir do máximo da curva é determinada a razão de combinação dos reagentes e, conseqüentemente, a fórmula do ânion formado.

## 2.4 - Eletrodeposição

A eletrólise compreende a decomposição de certas substâncias contidas no eletrólito por efeito de uma corrente elétrica. A reação eletroquímica se processa exclusivamente na interface eletrodo-eletrólito.

A reação eletroquímica é conduzida numa célula eletrolítica, como pode ser visto na Figura 2.1, que consiste de uma fonte de corrente  $F$ , um potenciômetro  $R$ , um voltímetro  $V$ , um amperímetro  $A$  e uma célula eletrolítica, provida de um termostato, contendo dois eletrodos imersos em um eletrólito. Geralmente, a célula está equipada com um dispositivo de agitação, um rotator, que é usado para evitar a polarização por concentração.

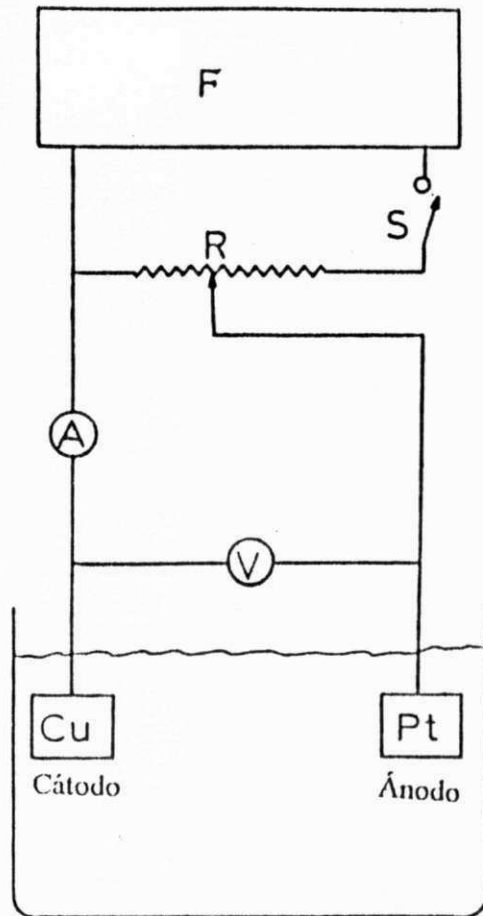


Figura 2.1 - Ilustração esquemática do aparelho de eletrodeposição

Uma aplicação importante no ramo da eletroquímica é a eletrodeposição, considerada um dos métodos mais importantes para a produção comercial, produzindo revestimentos metálicos finos e aderentes sobre substratos. Os substratos são, normalmente, metálicos, embora substratos não-metálicos possam também ser revestidos.

O processo de eletrodeposição é, em sua natureza, eletroquímico e consiste na passagem de uma corrente elétrica através de uma solução contendo íons metálicos. Os íons obtidos com a decomposição são reduzidos e, em seguida, depositados sobre o cátodo.

De uma maneira geral, a eletrodeposição está fundamentada na lei de Ohm, nas leis de Faraday e na equação de equilíbrio para o potencial padrão do eletrodo simples, conhecidas equações elétricas e eletroquímicas.

As leis de Faraday podem ser resumidas da forma : um Faraday de eletricidade oxida ou reduz um equivalente-grama de um elemento. Um Faraday, representado pela letra F, equivale a 96.498 coulombs, ao passo que um equivalente-grama de um elemento corresponde ao seu peso atômico dividido pelo número de elétrons,  $n$ , que o átomo perde para formar um íon. As leis de Faraday mostram que a eletrólise está fundamentada numa reação química entre os íons e a eletricidade gerada por uma fonte elétrica.

As quantidades do metal eletrodepositado se adequam aos princípios das leis de Faraday, isto é, a massa do metal depositado é diretamente proporcional ao fluxo de corrente, ao tempo de deposição e a massa atômica relativa do metal, e inversamente proporcional ao estado de oxidação do metal na solução eletrolítica.

O fluxo de corrente na célula obedece à lei de Ohm, segundo a qual a corrente  $I$  que flui através de um condutor é diretamente proporcional à tensão aplicada e inversamente proporcional à resistência do sistema.

Assim temos:

$$I = E / R \quad (2.5)$$

Quando se aplica uma tensão crescente às extremidades de um condutor metálico, este é percorrido por uma corrente que aumenta linearmente de acordo com a lei de Ohm. Porém, para um eletrodo eletrolítico, não percebe-se uma relação linear, pois o sistema é dinâmico e a resistência interna na célula é afetada por muitos fatores.

A tensão crescente aplicada entre dois eletrodos imersos numa solução eletrolítica, provoca inicialmente um débito de corrente, já que a reação eletrolítica só se inicia quando a tensão aplicada possui um determinado valor que provoca um aumento na energia livre da eletrólise. Essa tensão, a partir da qual se inicia o processo contínuo de eletrólise é conhecida como potencial de

decomposição e depende da natureza e da concentração do eletrólito, assim como da natureza dos eletrodos e da temperatura.

Os potenciais de decomposição são determinados experimentalmente, em células eletrolíticas, através das curvas tensão-corrente. Portanto, a eletrólise só ocorre de maneira contínua quando a tensão aplicada a célula é igual ou maior do que a soma do potencial de decomposição e da queda ôhmica de potencial, devido à resistência interna da célula:

$$E = E_d + IR \quad (2.6)$$

onde  $E$  é a menor tensão aplicada, necessária para que se inicie a eletrólise e  $E_d$  é o potencial de decomposição. A tensão adicional necessária para alcançar o potencial de decomposição representa a *sobrevoltagem*.

Uma célula eletrolítica não se comporta como um condutor eletrolítico, quando submetida a uma corrente contínua, porque os produtos das reações eletródicas vão se acumulando nos eletrodos. Logo, os eletrodos, inicialmente inativos, tornam-se ativos, resultando numa célula galvânica, cujo potencial se opõe à tensão aplicada e que é denominada *força* ou *potencial eletromotriz de retorno* ou *de polarização*.

## 2.5 - Mecanismos de Deposição do Metal

### 2.5.1 - Deposição, Crescimento e Espessura dos Depósitos

O mecanismo de deposição dos metais é fundamental para o entendimento do efeito da polarização do cátodo, dos agentes de adição e dos complexantes sobre a estrutura e propriedades dos depósitos.

Um eletrodo normalmente conduz uma carga elétrica que atrai íons contendo cargas de sinais opostos que, fixados próximos a superfície do metal, formam uma dupla camada elétrica.

O processo pelo qual os íons do metal se depositam, após atingirem a dupla camada envolve várias etapas sucessivas (Bockris & Damjanovic, 1964). A energia necessária em cada etapa é, naturalmente, menor do que a energia total do processo inteiro. Um íon metálico interage inicialmente com a superfície do cátodo num ponto sobre a área plana do cristal que está em crescimento, onde fica adsorvido como uma entidade intermediária entre o estado iônico, como existe na solução, e o que existe no retículo do metal. Nesta etapa, o íon conserva alguma carga do estado anterior, bem como alguns ligantes, usualmente água (Bockris & Damjanovic, 1964; Bockris & Razumney, 1967). Após a adsorção, acredita-se que o suposto adíon desloca-se sobre a superfície até atingir um local de crescimento ou uma reentrância, onde ocorre a liberação dos ligantes, à medida que os adíons vão penetrando espaços vazios e formando ligações metálicas adicionais com os íons vizinhos (Figura 2.2). O último ligante possivelmente não é liberado até que o íon fique completamente cercado pelos íons do metal e submerso no retículo.

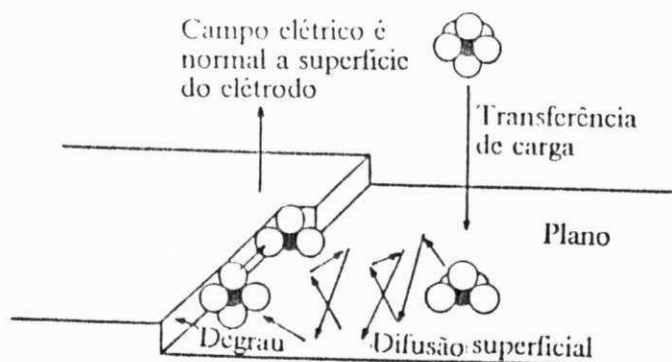


Figura 2.2 - Etapas envolvidas na interação de um íon na superfície catódica.

O crescimento inicial do retículo é lateral, produzindo uma camada com a espessura de um átomo, mas em algum ponto o crescimento lateral é interrompido e uma nova camada começa a se formar sobre a última camada formada.

A forma do crescimento é extremamente sensível a presença de impurezas e de substâncias tensoativas, que exercem uma grande influência sobre o processo de deposição. Dependendo da natureza e da quantidade das impurezas, a deposição pode apresentar uma textura fibrosa ou uma estrutura de grãos orientados.

À medida que os adions se depositam nos degraus, estes avançam e terminam desaparecendo. Nesta situação, há duas possibilidades para o prosseguimento da deposição. Uma possibilidade, descrita por Stranski (1928) e comprovada por Budewski & Kaischew (1966), é que, quando o sobrepotencial é razoavelmente alto, nucleações de duas dimensões podem ocorrer, isto é, os adions condensam-se juntos formando núcleos bidimensionais. Outra possibilidade, sugerida por Frank (1958), é a existência de deslocamentos irregulares, em hélice sobre a superfície, resultando num crescimento em espiral acarretando a formação de dentritos. Este crescimento conduz a uma estrutura superficial não uniforme.

A adição de aditivos orgânicos freqüentemente é usada visando melhorar a qualidade do depósito. Entretanto, existe pouca teoria disponível para explicar o efeito dessas substâncias sobre a cristalização.

Sabe-se que a adsorção dos aditivos orgânicos pela superfície do cristal diminui o crescimento do depósito por ocorrer, preferencialmente, nos picos das espirais, devido à sua maior difusão sobre eles (Kardos & Foulke, 1962). Este comportamento força o depósito a crescer nas partes inferiores da superfície, onde ocorre uma menor adsorção dos aditivos orgânicos, resultando numa uniformidade e abrilhantamento do revestimento.

A distribuição do depósito metálico está diretamente relacionada ao tipo de distribuição de corrente elétrica. As leis que regem o fluxo de corrente elétrica excluem a possibilidade de produção de um depósito de espessura uniforme, exceto sobre cátodos que tenham formas muito simples e, portanto, um arranjo geométrico cuidadosamente ajustado. As arestas e protuberâncias recebem densidades de corrente mais elevadas que as superfícies normais, cavidades e recessos.

A distribuição de corrente é chamada *primária* quando pode ser obtida na ausência de polarização, podendo ser determinada somente pelas várias resistências ôhmicas encontradas pela corrente que flui por diferentes pontos na superfície do eletrodo. A distribuição de corrente primária independe das propriedades do eletrólito, inclusive de sua resistividade, e da escala do perfil da superfície do eletrodo. Quando a distância entre o cátodo e o ânodo é muito pequena e um ou ambos os eletrodos apresentam um perfil irregular, a densidade de corrente primária é menos uniforme. Ela torna-se mais uniforme quando os eletrodos são afastados. Com o início da deposição do metal, tem início a polarização que altera a distribuição de corrente para o modelo *secundário* ou *atual*. A polarização por ativação aparece imediatamente e é seguida pela polarização de concentração que aumenta com o tempo até um valor constante (Laitinen & Kolthoff, 1939). Estes dois tipos de polarização aumentam com o aumento da densidade de corrente e, conseqüentemente, opõem-se à tendência da distribuição primária de concentrar o fluxo de corrente nas áreas de elevadas densidades de corrente. A distribuição de corrente secundária é sempre mais uniforme do que a primária; a distribuição do metal é, geralmente, ainda mais uniforme.

A distribuição do depósito metálico é grandemente influenciada pelas variações da eficiência de corrente catódica com a densidade de corrente. As variações da eficiência influenciam a distribuição do metal, qualquer que seja a escala do perfil, mas nos perfis de pequena escala, a eficiência de corrente varia não somente com a densidade de corrente mas também com as variações locais na espessura efetiva da camada de difusão (Lowenheim, 1974).

Em resumo, a distribuição do metal depende da forma e das dimensões do objeto, da geometria da disposição da célula eletrolítica, da condutividade do banho, das formas das curvas de polarização e da eficiência de corrente e, por fim, do efeito da agitação nos banhos (Kronsbein, 1950 e 1953; Baier, 1940). Como uma mudança nas condições pode afetar alguns destes fatores de maneiras opostas, é difícil fazer um prognóstico quanto a distribuição do revestimento.

A capacidade de um banho produzir depósito, com espessura mais ou menos uniforme, tem sido chamada de *poder de cobertura*. O poder de cobertura é uma medida da capacidade da solução para alcançar uma maior espessura do metal em áreas de baixas densidades de corrente. Os micropoderes e macropoderes de cobertura são usados para descrever a capacidade de uma solução para alterar a relação em micro e macro escalas, respectivamente.

Nos microperfis os limites da camada de difusão não acompanham o contorno do perfil, por estarem mais afastadas das profundidades dos microrrecessos do que dos micropicos (Lyons, Jr., 1974).

A espessura efetiva da camada de difusão apresenta maiores variações (Fig. 2.3). A variação da espessura sobre um microperfil produz uma variação na quantidade local da polarização de concentração. Visto que o potencial é virtualmente uniforme, as diferenças nas taxas de deposição do metal resultam se é controlado pela taxa de difusão dos íons depositados (Kardos & Faulke, 1962; Kardos, 1966) ou da inibição pela adição de agentes do tipo niveladores (Leidheiser, Jr., 1955; Du Rose, 1968).

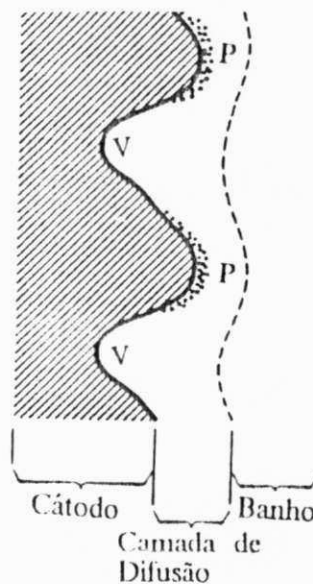


Figura 2.3 - Seção transversal mostrando micro-rugosidades do cátodo com o agente nivelador acumulado nos picos.

A concentração do íon metálico no banho é geralmente alta, enquanto que a concentração do agente nivelador é baixa, podendo tornar-se ainda mais baixa nos recessos da superfície, enquanto que a do íon metálico continua alta.



Quando a concentração do agente nivelador no banho é tão alta, que atinge rapidamente os recessos e os picos da superfície, apesar da diferença na espessura efetiva, então faltará uma inibição diferencial para produzir o nivelamento. Quando a concentração do inibidor é baixa, ele tende a se depositar mais nos picos do que nos recessos, resultando no nivelamento da peça.

Em geral o aumento da agitação aumenta o grau de nivelamento se a concentração do agente nivelador é menor do que o valor ótimo.

### 2.5.2 - Efeito do pH e da Codeposição do Hidrogênio sobre a Eletrodeposição

O pH do banho eletrolítico influencia o potencial de 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 predizer estes fatores, não é possível prognosticar o melhor intervalo de pH para uma determinada deposição. O efeito do pH sobre a tensão e a dureza é, possivelmente, exercido através da natureza e distribuição das inclusões. O pH dos banhos contendo íons complexos pode influenciar o equilíbrio entre os vários íons complexos presentes.

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.

O valor do pH do filme catódico pode ser diferente do pH do banho eletrolítico. Os íons de hidrogênio participam do transporte de eletricidade e afetam as mudanças no filme catódico. Quando o número de íons hidrogênio transportado pela corrente é menor que o número de íons hidrogênio descarregado por unidade de tempo, o valor do pH do filme catódico tende a ser maior do que o do eletrólito. Esta diferença, entre os valores de pH do filme

catódico e do eletrólito, que tende a aumentar com a densidade de corrente, torna-se estável ou continua crescendo, dependendo da composição do banho.

Segundo Lainer (1970), um aumento da temperatura do eletrólito, a agitação e uma elevada concentração dos íons do metal-base, inibem a alcalinização do filme catódico durante a eletrólise.

Parte do hidrogênio liberado durante a eletrólise fica incluído no depósito. A quantidade desta inclusão depende das condições de deposição e do metal. Segundo Schlotter (1932), aumentando-se o pH do banho, a temperatura, a agitação e a densidade de corrente catódica, tem-se menos hidrogênio codepositado. Geralmente, a quantidade de hidrogênio contido nos depósitos é insignificante. A possibilidade de ocorrer a codeposição do metal e hidrogênio depende das curvas de polarização e da sobrevoltagem do hidrogênio do metal considerado.

Quando parte do hidrogênio liberado fica retido, como bolhas, na superfície catódica, torna-se impossível uma posterior descarga de íons metálicos em tais pontos e o metal é depositado em torno destas bolhas. Neste caso, o produto depositado é esponjoso e os poros muitas vezes se estendem por toda a superfície da camada. Tais depósitos não apresentam boas propriedades mecânicas nem boa resistência à corrosão.

A probabilidade das bolhas de hidrogênio serem fixadas na superfície catódica depende do ângulo de umectação do gás no cátodo. Quando este ângulo é muito pequeno, as bolhas do gás aderem sobre uma pequena área e se destacam da superfície, não atingindo dimensões significativas (Figura 2.4).

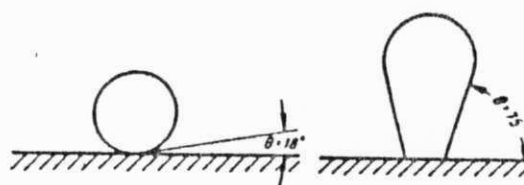


Figura 2.4 - Relação entre a adesão de bolhas na superfície catódica e o ângulo de umectação.

Para ângulos maiores, o perímetro da superfície de contato e, conseqüentemente, a força que retém a bolha é maior; por isto as bolhas tendem a ficar maiores antes de se destacarem da superfície. O ângulo de umectação diminui com o aumento da polarização no cátodo. Um grande número de substâncias tensoativas, mencionadas na literatura, são utilizadas para aumentar a umectabilidade do metal, reduzindo os problemas causados pela codeposição do hidrogênio, visando uma distribuição uniforme do depósito sobre a superfície.

### 2.5.3 - Potenciais Estáticos e Dinâmicos

Muitos processos eletrolíticos envolvem a codeposição de metais para a obtenção de ligas. A condição de ordem prática fundamental para a codeposição de dois ou mais metais é que seus potenciais de deposição estejam bem próximos. Sabe-se que o metal mais nobre deposita-se preferencialmente, com a completa exclusão do metal menos nobre. Então, para que os metais se depositem simultaneamente, as condições devem ser tais que o potencial mais negativo do metal menos nobre seja alcançado sem que a densidade de corrente seja excessivamente alta. Daí a necessidade dos potenciais de codeposição estarem próximos.

Os potenciais são classificados em potenciais estáticos e potenciais dinâmicos. O potencial estático de um eletrodo é o potencial que existe quando não há nenhum fluxo de corrente entre o eletrodo e o eletrólito. O potencial de equilíbrio de um eletrodo num eletrólito, onde todos os componentes das reações eletroquímicas especificadas estão em seus estados padrões, é conhecido como potencial de eletrodo padrão. Os valores dos potenciais de eletrodo padrões, podem ser úteis para dar informações aproximadas se dois metais podem ser codepositados de uma solução de um sal simples.

A pesquisa de métodos adequados tem possibilitado criar condições que tornam próximos os potenciais dos metais. Os potenciais estáticos podem ser aproximados alterando a concentração dos sais da solução, utilizando ions complexos dos metais e diminuindo a concentração do íon do metal mais nobre

no banho. O emprego de íons complexos constitui o mais importante método para aproximar os potenciais de eletrodo dos metais. Contudo, nem todas as codeposições são favorecidas pelos agentes complexantes e mesmo os metais mais nobres não podem ser depositados de alguns complexos.

Ainda não está totalmente explicado o fato de certos metais serem depositados de alguns complexos e outros não. Prasad (1996) é de opinião que, através de pequenas modificações nas condições dos banhos, a natureza das espécies complexas sofrem grandes modificações, acarretando alterações na deposição. Para explicar parte deste problema, foi estudado neste trabalho, o efeito da variação de pH sobre a composição dos ânions molibdato, cujos resultados estão apresentados no Capítulo 4.

Os potenciais dinâmicos são aqueles nos quais os metais realmente se depositam, sendo de longe, mais importantes para a codeposição do que os potenciais estáticos. O potencial dinâmico de deposição do metal é sempre mais negativo do que o potencial estático, e esta diferença é conhecida por *polarização*. Quando a polarização de deposição do metal mais nobre é grande, o seu potencial dinâmico pode se aproximar bastante do potencial de eletrodo do metal menos nobre, possibilitando a codeposição. Contudo, a codeposição de ligas não é fácil quando a descarga dos íons do metal menos nobre é acompanhada por uma polarização maior do que a descarga do metal menos negativo.

#### 2.5.4 - Tipos de Processos de Codeposição

Os processos de codeposição são classificados como codeposição regular, codeposição irregular, codeposição equilibrada, codeposição anômala e codeposição induzida. Os três primeiros processos são chamados de codeposição normal e os dois últimos de codeposição anormal.

Na *codeposição regular* os efeitos das variáveis de deposição sobre a composição do depósito são previsíveis pela teoria da difusão. Ocorre, com maior frequência, nos banhos contendo íons simples do metal. O aumento do conteúdo

do íon metálico na camada de difusão do cátodo dado pelo aumento da quantidade do metal no banho, a diminuição na densidade de corrente, e o aumento da temperatura e da agitação do banho, conduzem a uma maior quantidade do metal mais nobre no depósito. Como exemplo da codeposição regular, tem-se a liga de Cu-Bi (Brenner, 1939).

A *codeposição irregular* está mais controlada pelas particularidades dos potenciais dos metais do que pelos fenômenos da difusão. Nesta deposição, o efeito de algumas variáveis atuam sobre a composição dos depósitos de acordo com a teoria da difusão enquanto que as outras variáveis atuam de forma contrária à mesma teoria. A liga de Cu-Zn (Clark *et al.*, 1944) é um exemplo deste tipo de deposição.

A *codeposição equilibrada* é dada pela deposição de uma solução que está em equilíbrio químico com ambos os metais depositados. A relação dos metais no depósito é a mesma que existe no banho. Somente poucos sistemas deste tipo foram estudados até agora, como, por exemplo, a obtenção da liga de Sn-Pb, a partir de banhos ácidos contendo 30% de Pb e 70% de Sn (Blum & Haring, 1921).

A *codeposição anômala* caracteriza-se pela deposição preferencial do metal menos nobre, ocorrendo num determinado banho eletrolítico, sob certas condições de concentração e de variáveis operacionais, e está mais freqüentemente associada à obtenção de ligas contendo um ou mais dos metais do grupo do ferro, isto é, Fe, Co e Ni. Como exemplo, tem-se a liga de Co-Ni (Young & Struyk, 1946).

A *codeposição induzida* está caracterizada pela deposição de ligas contendo metais, como Mo, W ou Ge, que não são depositados isoladamente, sendo depositados facilmente com metais do grupo do ferro. Estes metais que não se depositam isoladamente são chamados de metais relutantes e os metais que estimulam a deposição são chamados metais indutores. Os efeitos das variáveis da deposição sobre a composição da liga obtida de forma induzida são menos previsíveis que em qualquer outro tipo de deposição. Como exemplo tem-se a liga de Fe-W (Holt & Black, 1942), obtida a partir de banhos ácidos e a liga de Mo-Ni (Ernst *et al.*, 1955), depositada de banhos de citrato amoniacal.

## 2.6 - Influência da Composição do Banho sobre a Composição das Ligas Eletrodepositadas

Raramente os eletrólitos são constituídos apenas por sais ou compostos cujos íons são descarregados no cátodo. Em geral, eles apresentam agentes complexantes, agentes de adição, soluções-tampão, surfactantes e niveladores, entre outros.

Um dos parâmetros mais importante num banho eletrolítico é a *relação entre a composição de uma liga eletrodepositada e as quantidades dos metais depositáveis contidos no banho*. As variações no conteúdo de metal total num banho aumentam a porcentagem do metal mais nobre no depósito; contudo, na codeposição induzida, estas variações não acarretam uma tendência uniforme. A relação típica entre a composição do depósito e a composição do banho na codeposição induzida da liga Ni-Mo (Ernst *et al.*, 1955), a partir de banhos de citrato amoniacal, revela que a porcentagem de molibdênio jamais atinge 100%, chegando apenas próximo de 35%. Com o aumento do metal relutante no banho, a eficiência de corrente catódica do depósito diminui, até cessar a deposição. Comportamento semelhante é possível que ocorra com a liga Ni-Mo-B.

Outro fator de grande influência a ser considerado é o *efeito do pH* dos banhos de deposição na composição de ligas. Banhos contendo íons metálicos simples são levementes sensíveis à variações do pH da solução, enquanto que a composição e a estabilidade de muitos complexos são uma função do pH. Como, usualmente, não são disponíveis as informações sobre a estabilidade dos complexos em relação ao pH, torna-se difícil prever a influência deste sobre a composição das ligas. O efeito do pH sobre a composição de ligas de codeposição induzida é mais complexo do que sobre os demais tipos de deposição.

Ernst *et al.* (1955) estudaram a deposição de Ni-Mo e Co-Mo, a partir de banhos contendo molibdato e tungstato, respectivamente, citrato como agente complexante e hidróxido de amônio para controlar o pH. As curvas das

composições das ligas em função das composições dos banhos apresentaram um máximo na porcentagem do metal relutante na liga depositada em valores de pH entre 6 e 8. As mudanças de composição estão ligadas às variações na eficiência da corrente catódica do depósito do metal do grupo do ferro e à formação de complexos de citratos.

Outros constituintes que geralmente estão presentes nos banhos eletrolíticos são os *agentes complexantes*. Os agentes complexantes são tão potentes na condução da codeposição dos metais, que é evidente sua influência na composição das ligas. O efeito geral ao se aumentar a concentração de um agente complexante consiste em tornar mais negativos os potenciais de deposição dos metais, tornando-os menos depositáveis.

Na codeposição induzida, as mudanças na composição de ligas com esta variável não são bem definidas. Ernst *et al.* (1955) observaram que, com o aumento na concentração de citrato, em banhos alcalinos contendo sais de citrato e de amônio, o conteúdo de molibdênio da liga Ni-Mo aumenta. Entretanto, o teor de tungstênio da liga Co-W diminui, com o aumento na concentração de citrato em banhos com pH 7. Este efeito oposto é difícil de ser explicado devido a falta de conhecimentos relativos à influência do íon citrato sobre os potenciais de deposição dos metais depositáveis, já que os metais relutantes, Mo e W, não podem ser depositados isoladamente.

Os *agentes de adição* podem auxiliar a codeposição aproximando os potenciais de deposição dos metais, de modo idêntico aos efeitos dos agentes complexantes. O efeito dos agentes de adição sobre a composição das ligas eletrodepositadas pode ser explicado pela adsorção específica, preferencial, do agente de adição sobre um dos metais durante a codeposição (Oniciu & Moresan, 1991). Uma vez que o grau de adsorção de uma substância por um metal está afetado por muitas variáveis, como concentração, temperatura e pH, qualquer variação nas condições de deposição alteram o efeito dos agentes de adição.

## 2.7 - Influência das Condições Operacionais durante a Eletrólise sobre a Composição das Ligas Depositadas

As principais variáveis operacionais são: densidade de corrente, temperatura e agitação do banho eletrolítico. Elas influenciam a proporção em que dois ou mais metais codepositam, o caráter físico do depósito e a taxa de deposição.

O controle das variáveis operacionais é bem mais importante para a deposição de uma liga do que no caso de um metal puro. Na deposição de um metal puro, discretas mudanças nas condições operacionais exercem pequeno efeito no depósito, que limitam-se a ligeiras modificações das propriedades mecânicas do mesmo, enquanto que, na deposição de ligas, tais variáveis podem alterar a composição e as propriedades do depósito de forma substancial.

Os efeitos das variáveis operacionais nas ligas eletrodepositadas não obedecem a uma regra geral; contudo observou-se, em muitos processos, que um aumento na densidade de corrente provoca a diminuição da quantidade do metal mais nobre no depósito. Por sua vez, um aumento na temperatura ou na agitação do banho acarreta um aumento na quantidade do metal mais nobre no depósito.

A *densidade de corrente* é a mais importante das variáveis operacionais e sua influência na eletrodeposição é menos previsível do que a influência das demais variáveis. O efeito da densidade de corrente pode ser examinado sob o aspecto de controle do potencial do cátodo e da difusão; este 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. A extensão do efeito da densidade de corrente é provavelmente maior em soluções de sais simples do que em soluções de sais complexos e também quando a codeposição dos metais são em íons complexos com ânions iguais e



não em íons complexos com ânions diferentes. No último caso, quando os metais são associados a diferentes íons complexos, uma apreciável mudança na densidade de corrente é permitida, com pouca mudança na composição do depósito.

Na codeposição regular a quantidade do metal menos nobre aumenta na liga com a densidade de corrente. Nos outros tipos de codeposição ocorre, com frequência, a relação oposta.

Outra diferença entre o tipo de codeposição regular e os demais reside no fato de que, em baixas densidades de corrente, o depósito consiste de metal puro, mais nobre. Os outros sistemas produzem a deposição de ligas, mesmo em valores baixos de densidade de corrente (Glasstone & Speakman, 1931).

A *agitação* do banho eletrolítico ou do cátodo é um fator que pode influenciar a composição do depósito de modo similar a um aumento na concentração do metal no banho, visto que compensa mais rapidamente a perda dos íons do metal pela descarga no cátodo (Lainer, 1970), constituindo uma ação puramente mecânica; não acarretando nenhuma modificação nas propriedades eletroquímicas do banho ou do processo de deposição. Logo, a agitação tem uma influência mais efetiva sobre a composição do depósito do que a densidade de corrente ou a temperatura.

Um aumento na agitação geralmente conduz a uma maior deposição do metal nobre na liga depositada, compensando o efeito do aumento na densidade de corrente.

A agitação compensa uma tendência normal de maior ausência dos íons do metal mais nobre na área de deposição. O efeito relativo da agitação é, provavelmente, menos acentuado quando os íons do metal estão associados a íons complexos do que quando a íons simples. E é mais pronunciado quando dois ou mais metais estão associados a ânions semelhantes do que a ânions diferentes. Estas variações são mais difíceis de serem previstas do que as provocadas pela concentração do íon metálico.

A agitação permite o uso de maiores densidades de corrente, embora tenda a favorecer naturalmente a formação de depósitos com granulação grossa, devido a inclusão mecânica de resíduos e impurezas contidas no banho. Por isto, a agitação é, freqüentemente acompanhada pela filtração do banho eletrolítico.

A intensidade da agitação deveria variar diretamente com a densidade de corrente, se todas as outras condições de deposição estivessem constantes.

Um aumento na *temperatura* usualmente tende a aumentar a proporção do metal mais nobre na liga depositada, causando o mesmo efeito provocado pelo aumento na agitação e efeito oposto de um aumento na densidade de corrente.

O efeito da temperatura na composição de ligas eletrodepositadas está ligado diretamente com as mudanças que uma variação de temperatura acarreta no potencial de equilíbrio, na polarização, na concentração do metal na camada de difusão do cátodo e na eficiência de corrente catódica.

Desta maneira, só é possível predizer o efeito da temperatura sobre a composição da liga, com a medição do potencial de deposição atual de cada um dos metais.

A concentração dos metais na camada de difusão do cátodo aumenta com o aumento de temperatura. Como, nas deposições regulares de ligas, o metal mais nobre sempre se deposita preferencialmente, o efeito da temperatura sempre acarretará um aumento da quantidade do metal mais nobre no depósito.

A temperatura pode afetar, indiretamente, a composição de um depósito, através dos seus efeitos sobre a eficiência de corrente catódica da deposição dos metais, principalmente quando o depósito é obtido de banhos contendo íons complexos. Ou seja, um aumento na temperatura pode elevar a eficiência da corrente catódica de um metal depositado a partir de banhos contendo íons complexos. Contudo, alguns metais podem ser codepositados, sem que suas eficiências catódicas sejam afetadas pela temperatura, resultando maiores quantidades do metal no depósito com o aumento da temperatura.

Dos cinco tipos de codeposição, a codeposição regular apresenta maior variação na composição da liga, com a temperatura do banho. Nas codeposições induzidas, o efeito da temperatura sobre a composição do depósito não é muito pronunciada; uma elevação na temperatura do banho provoca um pequeno aumento do metal mais nobre no resíduo.

Em cada caso, um aumento na densidade de corrente ou na agitação podem acarretar um efeito diferente nas composições das camadas depositadas a diferentes temperaturas.

## **2.8 - Estrutura e Propriedades das Ligas Eletrodepositadas**

As propriedades das ligas eletrodepositadas são freqüentemente determinadas, não somente pela sua composição química, mas também por sua estrutura de fase, sendo necessário, ainda, um maior aprofundamento nos estudos que relacionam a estrutura do depósito e a manutenção de suas propriedades. Muitos pesquisadores descobriram que ligas eletrodepositadas com a mesma composição química podem ter diferentes estruturas de fase. As ligas eletrodepositadas podem ter ou não a mesma estrutura de fase daquelas obtidas por via metalúrgica. Um exemplo notável da estrutura de fase de uma liga eletrodepositada diferente de ligas obtidas por via térmica é encontrado no sistema Co-W, no qual é muito fácil obter-se uma liga com 25% de W e 75% de Co. Quando preparada termicamente, esta mesma liga contém duas fases em temperaturas inferiores a 1000°C, mas a liga eletrodepositada constitui uma solução sólida.

As estruturas dessas ligas foram extensivamente pesquisadas por Lainer (1945,1949). Foi observado que algumas ligas apresentam uma estrutura específica, e que após um tempo mais ou menos prolongado, submetidas a altas temperaturas, são transformadas numa estrutura de equilíbrio. As ligas eletrodepositadas são consideradas, segundo Raub (1957), no estado de equilíbrio termodinâmico, se os íons dos diferentes metais são descarregados simultaneamente a baixas densidades de corrente. Contudo, se os íons do metal

de potencial mais negativo são descarregados apenas quando uma certa densidade de corrente é alcançada, particularmente se esta é a densidade de corrente necessária para depositar o metal mais positivo, a liga eletrodepositada é instável e novas fases são formadas quando a mesma é aquecida até a temperatura de cristalização (Lainer, 1970).

Erroneamente foi estabelecido que todos os depósitos obtidos de soluções práticas de eletrodeposição eram cristalinos, da mesma forma que todos os metais preparados termicamente eram cristalinos (Lainer, 1970).

De acordo com experiências metalúrgicas usuais, os depósitos que apresentam grãos grandes tendem a ser moles, fracos e dúcteis, enquanto que os depósitos com finas granulações são duros, resistentes e quebradiços. Estas generalizações podem ser incorretas para caso específicos (Read & Weil, 1974).

O tamanho do grão de uma liga eletrodepositada é menor do que o de uma liga obtida por meios térmicos. Quando o tamanho de grão do resíduo eletrodepositado é muito pequeno, o depósito é incluído na categoria de liga amorfa. As ligas e metais amorfos são obtidos por eletrodeposição, não podendo ser obtidos por processos metalúrgicos comuns, como os trabalhos à frio.

As estruturas das ligas obtidas por via térmica e das ligas eletrodepositadas apresentam diferenças de vários tipos que, basicamente, ocorrem devido às diferenças na faixa de composição ou devido às temperaturas nas diversas fases.

A estrutura de uma liga eletrodepositada não é definida e reprodutível como a estrutura de uma liga obtida por via térmica, porque ela pode variar com as condições de deposição.

Observou-se, experimentalmente (Electrode Processes, 1947), que a camada eletrodepositada tende a reproduzir a estrutura do metal-base, quando este é submetido à tratamento prévio adequado, devido a cristalização direcional. A diferença estrutural da camada eletrodepositada pode ser observada quando o substrato permanece coberto por uma película de hidrogênio, oxigênio, óxido ou outras substâncias estranhas. Embora esta camada não impeça a adesão do metal eletrodepositado, não permite o contato atômico necessário para que a

estrutura seja reproduzida pelo depósito. Isto implica na necessidade de uma perfeita limpeza da superfície do substrato antes da deposição. A influência da estrutura do substrato é particularmente pronunciada quando o mesmo é submetido a um polimento prévio. A reprodutibilidade da estrutura do substrato não é afetada quando o retículo cristalino é distorcido pela adição de alguns elementos formando uma solução sólida com o metal-base ou pelo método de deposição à frio (Lainer, 1970).

O efeito da estrutura do metal-base na camada depositada depende de vários fatores como as distâncias interatômicas e das condições da eletrodeposição (temperatura, densidade de corrente, banhos com aditivos químicos específicos, superfície do substrato, etc.).

As propriedades dos metais e das ligas eletrodepositadas são diferentes daquelas obtidas por meios metalúrgicos. Os revestimentos obtidos por eletrodeposição geralmente apresentam granulação mais fina, são mais duros, mais densos, menos dúcteis e possuem maior resistência à corrosão, maior resistência elétrica, melhores propriedades magnéticas e de antifricção e melhor aparência. Zentner *et al.* (1952) consideraram que uma das causas fundamentais para explicar tais diferenças é a codeposição de metais.

Os eletrodepósitos devem apresentar algumas propriedades importantes tais como: propriedades protetoras, aderência ao metal base, porosidade, brilho, espessura, aspecto e propriedades mecânicas. Estas serão descritas à seguir.

### **2.8.1 - Propriedades Protetoras**

A aplicação dos revestimentos protetores adquiriu, com a expansão industrial, um significado amplo que abrange desde uma eficaz proteção até comunicar ao objeto protegido um aspecto novo, tanto no uso, como na aparência. A função principal da eletrodeposição está direcionada para a proteção de outros metais contra a corrosão, através da camada protetora. As

vantagens de usar preferencialmente uma liga metálica e não um dos metais constituintes da liga são as seguintes:

1. Geralmente, uma liga produz uma melhor proteção do que um eletrodepósito puro.

2. Determinados metais, resistentes à corrosão, que não podem ser depositados individualmente, podem ser codepositados como ligas, na codeposição induzida. Como exemplo tem-se os metais Mo, W e Ge que são depositados com metais do grupo do ferro.

3. Se alguns metais são caros, inviabilizando a sua utilização em termos de custos, o uso de uma liga proporciona economia.

### **2.8.2 - Aderência**

A aderência é uma propriedade importante na eletrodeposição. O significado usual de adesão é a extensão ou grau com o qual um objeto fixa outro. Quando o revestimento solta-se da peça sob forças mecânicas ou deformações, é esponjoso ou descasca por corrosão, não apresenta boa aderência (Read & Weil, 1974).

Segundo Read & Weil (1974), a adesão pode ser considerada como uma medida da força de ligação desenvolvida ponto a ponto na interfase depósito-substrato e depende consideravelmente da completa limpeza do metal-base, de forma a favorecer o perfeito contato entre as duas camadas metálicas.

A adesão pode ser afetada, em alguns casos, pela formação de camadas quebradiças entre o metal-base e o depósito devido a interdifusão.

Não há testes de adesão que sejam indestrutíveis e os testes destrutíveis, com mutilações mecânicas ou trações, fornecem resultados grosseiros e semiquantitativos.

### 2.8.3 - Porosidade

A porosidade é formada pelos poros resultantes da descontinuidade que a camada eletrodepositada apresenta na cobertura, constituindo um ponto fraco do revestimento pois pode permitir a penetração do eletrólito provocando corrosão galvânica do revestimento metálico e até mesmo do metal-base. A formação de poros pode ser dada por falhas na superfície metálica, impurezas mecânicas, bolhas de hidrogênio, condições da corrente em desacordo com o eletrólito e a sobretensão do hidrogênio. Em geral o aumento da espessura da camada reduz a porosidade e, para a maioria dos metais, existe uma espessura crítica acima da qual as camadas eletrodepositadas são praticamente livres de poros. Para evitar a porosidade no depósito, adicionam-se ao banho eletrolítico agentes umectantes, que impedem a adesão de grandes bolhas de hidrogênio, e oxidantes, que agem como despolarizantes, reagindo com o hidrogênio nascente.

### 2.8.4 - Brilho

É outra propriedade de grande importância nas camadas eletrodepositadas. Para se obter uma superfície brilhante é necessário preparar adequadamente o metal-base e, após a deposição, submeter a peça a um polimento final. Este polimento aumenta a mão-de-obra e provoca perdas do metal, reduzindo sua proteção. Estudos para obtenção de depósitos brilhantes diretamente de banhos, sem polimento adicional, tem sido realizados a vários anos. Na metade do século dezenove obteve-se depósito brilhante a partir de banhos contendo agentes abrlhantadores.

Um forte agente abrlhantador aumenta o lustre do depósito e pode ter outras funções, tais como, especificamente para o níquel eletrodepositado, aumentar a polarização catódica e a dureza do depósito. Para este caso, um forte agente abrlhantador pode ser definido como uma substância que transforma os

depósitos obtidos de simples banhos de níquel não tamponados, com um valor alto de pH, em depósitos brilhantes, duros e laminares.

Muito cuidado deve ser dado a superfície antes da eletrodeposição com eletrolito contendo agentes abrillantadores. As soluções e o substrato devem estar livres de impurezas físicas e químicas, sendo necessário manter constantes a temperatura, a densidade de corrente e o valor do pH da solução e trabalhar cuidadosamente.

Depósitos brilhantes podem ser obtidos de banhos com agentes niveladores. Os agentes niveladores atuam quando o metal é mais depositado nos desníveis da peça do que nas protuberâncias. Para o caso específico da eletrodeposição de níquel, aditivos como a tiouréia e a sacarina induzem o nivelamento da superfície.

#### **2.8.5 - Dureza**

A dureza é definida como a resistência que a superfície de um material oferece a um esforço exercido.

O bronze obtido, a muitas décadas, pela soma de cobre e estanho, revolucionou o mundo pelo simples fato de ser mais duro que esses metais puros, sendo mais adequado para a fabricação de armas e utensílios. Ainda hoje, a dureza das ligas metálicas e outros materiais é um fator de grande importância econômica, indispensável para a indústria e para os processos industriais.

A dureza pode ser medida de uma maneira fácil e barata, podendo ser relacionada a propriedades significativas e úteis, como a força de tensão e a ductilidade. Os ensaios de dureza mantêm certa correspondência com os ensaios de tração. Mesmo se tratando de provas diferentes, há uma correlação bastante aproximada entre a dureza de um material e sua resistência à tração. Como os ensaios de tração destroem o corpo de prova, emprega-se o ensaio de dureza.

A dureza dos eletrodepósitos é geralmente medida pelos métodos da endentação ou do risco. Tem sido estabelecido como regra, para medição da



dureza de eletrodepósitos, que a espessura do revestimento deve ser, no mínimo, 14 vezes maior do que a profundidade do endentor, para que o substrato não seja alcançado.

Na renomada máquina de Rockwell, um endentor é forçado no metal em análise, e a profundidade da penetração é uma medida de dureza. Este método é adequado para depósitos espessos, que geralmente têm pouco interesse prático.

Nas provas Vickers, que obedecem, em linhas gerais, os mesmos princípios do processo Rockwell de medição de dureza, a impressão no corpo de prova é causada por um entalhe de diamante de forma piramidal, seção quadrada e ângulo de vértice de  $136^{\circ}$ , em conjunção com uma leve carga de 25 a 250 g.

A dureza dos metais eletrodepositados é maior do que a dos metais fundidos. A dureza das ligas eletrodepositadas é, por sua vez, maior do que a dureza de qualquer dos metais constituintes individuais. Para os metais eletrodepositados, as relações qualitativas geralmente observadas entre a dureza, a força de tensão e a ductilidade, nem sempre prevalecem. Pode-se presumir que a dureza dos metais aumenta à medida que a força de tensão aumenta e que a ductilidade diminui, mas os efeitos inversos são comumente encontrados entre os metais eletrodepositados.

#### 2.8.6 - Tensão Interna

Os eletrodepósitos, muitas vezes, apresentam uma tensão, chamada *tensão interna* ou *residual*, porque o total ou parte dela permanece no depósito.

Nas eletrodeposições são comuns um tipo, chamado de macrotensão, que pode se apresentar num depósito que tenha curvas, como quando este é obtido sobre peças com a forma de um C. Quando a deposição se dá no interior da peça, a macrotensão é tensiva. Se o depósito estiver localizado no exterior da peça, a macrotensão é compressiva. A macrotensão pode causar distorções e quebra do depósito, perda de adesão ao substrato e, se tensivo, diminuir as

propriedades antifadiga. A microtensão, por sua vez, causa um aumento na dureza do depósito.

Vários instrumentos são usados para medir a macrotensão de um material. Weil (1970) descreve alguns equipamentos e métodos para encontrar as medidas quantitativas da macrotensão. A microtensão só pode ser determinada pelo método de Difração de Raios-X.

As causas estruturais da macrotensão interna não são bem conhecidas. Há evidências de que a coalescência dos grãos, ou parte deles, crescendo lateralmente de diferentes centros de nucleação, é uma das causas. Mudanças nas concentrações; distribuição ou disposição subsequente de muitas substâncias estranhas, como hidrogênio, colóides básicos ou produtos de reações de adição no banho eletrolítico, incluem-se entre as causas possíveis de macrotensão.

As tensões nas ligas eletrodepositadas são de mesma magnitude da tensão dos metais depositados individualmente. Mas como as ligas são menos dúcteis, é mais provável que ocorra mais quebras nestas.

## CAPÍTULO 3

### MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 - Investigações Eletrométricas sobre a Formação de Poliânions Molibdato

As investigações eletrométricas aplicadas foram as titulações potenciométricas, titulações condutométricas e o método de variação contínua de Job. Foram utilizados os reagentes analíticos molibdato de sódio e ácido sulfúrico, a diferentes concentrações.

As medições de pH foram efetuadas com um aparelho Prazis, utilizando um eletrodo combinado de vidro Scott Gerate. As medições da condutância foram efetuadas com um condutivímetro marca microNal B-230. Em cada titulação foram utilizados 25 ml de soluções de molibdato de sódio, a diferentes concentrações, contidas em células, a temperatura ambiente. Cada solução de molibdato de sódio foi titulada com uma solução de ácido sulfúrico, com concentrações específicas, onde foi efetuada uma série de titulações potenciométricas e condutométricas. As mesmas concentrações dos reagentes foram usadas nas titulações potenciométricas e condutométricas para assegurar a comparação dos resultados. As curvas foram traçadas utilizando os valores do pH e da condutância corrigida em função do volume de ácido sulfúrico adicionado. Para melhor visualização das inflexões das curvas foram traçados gráficos diferenciais em  $dpH/dV$ . Os resultados das titulações eletrométricas estão representados na Tabela 4.1. A determinação da composição dos poliânions formados pela interação do molibdato de sódio com o ácido sulfúrico foi também efetuada pelo método das variações contínuas de Job, com as medições conduzidas pela condutância elétrica. Este método consiste do gráfico entre as diferenças das condutividades específicas que é dada pela soma das

condutividades específicas das soluções constituintes menos as condutividades específicas da mistura em função a composição das misturas.

### 3.2 - Otimização e Controle de Banhos para Eletrodeposição de Ligas de Ni-Mo-B

O banho eletrolítico utilizado na obtenção de liga de Ni-W-B (Prasad, 1993) foi modificado adequadamente, para atender as necessidades a fim de obter a liga de Ni-Mo-B, nas especificações desejadas.

O banho eletrolítico utilizado para a deposição da liga em estudo era preparado com os produtos químicos sulfato de níquel, molibdato de sódio, fosfato de boro, citrato de sódio, sulfato de amônio, dodecilsulfato de sódio e sacarina, de grau de pureza analíticos, basificado com hidróxido de amônio até pH desejado. Sabe-se que a presença dos metalóides (como P, B, etc.) podem ser codepositados com alguns metais de transição, causando defeitos que podem provocar distorções na rede, conferindo o caráter amorfo ao depósito. Com este fim, foi adicionado o fosfato de boro, podendo ser utilizado também o ácido borotungstico, contudo, o fosfato de boro é um constituinte muito mais barato do que esse ácido. A concentração do sal de boro foi mantida tão alta quanto possível, de acordo com a sua solubilidade. O sulfato de níquel e o molibdato de sódio foram acrescentados ao banho como fontes de níquel e de molibdênio, respectivamente. Suas concentrações foram mantidas tão altas quanto possível, consistentes com as suas solubilidades e em adequada relação molar. Como agente complexante foi usado o citrato de sódio, também em adequada relação molar e de acordo com suas solubilidades. Para manter a estabilidade do banho foi adicionado o sulfato de amônio, cujas concentrações foram determinadas experimentalmente. Como agente umectante foi utilizado o dodecilsulfato de sódio. A adição de sacarina teve um substancial efeito na redução da tensão para níveis satisfatórios.

Para a eletrodeposição utilizou-se um termostato modelo 607, Ministat, um potenciostato marca Amel, modelo 555-B, um rotator EGG-Parc, modelo 616,

uma placa de platina com área de 15 cm<sup>2</sup> como ânodo, e como cátodo, placas de cobre, com área de 2,0-2,5 cm<sup>2</sup>.

Os experimentos foram conduzidos numa célula eletrolítica cilíndrica de vidro. Cada eletrólise foi realizada em 80ml de banho. As soluções para composição do banho foram preparadas usando água destilada. Os banhos eletrolíticos foram preparados com várias concentrações dos componentes e basificados cuidadosamente com hidróxido de amônio 1:1, até alcançar o pH desejado. A liga foi depositada sobre um cátodo rotativo de cobre à velocidade constante. As placas de cobre, usadas como substrato, foram preparadas por polimentos mecânicos, pesadas e acopladas ao rotator, sem contato manual para que não se agregassem impurezas. A célula eletrolítica foi colocada no termostato, mantendo-se à temperatura constante. Utilizou-se o potenciostato de forma galvanostática. Após determinado tempo de deposição, os eletrodos foram retirados do banho e lavados com água destilada. O substrato foi secado e pesado. O processo foi repetido até completar duas horas de deposição. A composição da liga Ni-Mo-B foi determinada, por análise espectrofotométrica, com 79% de níquel, 20% de molibdênio e cerca de 1% de boro. Baseado nos resultados experimentais iniciais (Tabelas 4.7 a 4.9, contidas no Apêndice.) , o banho eletrolítico representado na Tabela 4.10 foi selecionado para as experiências posteriores e continuou sofrendo modificações de acordo com os resultados que estavam sendo obtidos.

Foram realizadas muitas eletrodeposições para estudar o efeito da composição do banho sobre a qualidade do depósito e sobre a eficiência catódica. Os resultados estão descritos na seção 4.2.1. O efeito das variáveis operacionais sobre a eletrodeposição estão consignados na seção 4.2.2. As investigações relacionadas às propriedades da liga estão apresentadas nas seções 4.2.3.

A eficiência de corrente catódica foi calculada por meio das equações definidas pelas Leis de Faraday.

Através da expressão geral das leis de Faraday, temos:

$$m = k \cdot E \cdot i \cdot t \quad (3.1)$$

onde:

$m$  = massa da substância eletrolisada, em gramas

$k$  = constante de Faraday ou constante de proporcionalidade ( 96.498 C)

$E$  = equivalente-grama da substância, em eq/g

$i$  = intensidade de corrente elétrica no sistema, em Ampere (A)

$t$  = tempo de eletrólise, em segundos

Considerando que o equivalente-grama de uma substância é a massa de substância que, ao regir, coloca em jogo um mol de elétrons, tem-se que, se um mol de elétrons passar pelo circuito, a massa de substância eletrodepositada será igual ao seu equivalente-grama ( $m = E$ ). Substituindo na expressão 3.1, temos:

$$m = \frac{E \times i \times t}{96.498} \quad (3.2)$$

$$Q = \frac{m \times 96.498}{E} \quad (3.3)$$

onde  $Q$  é carga elétrica.

Em relação ao cálculo das cargas práticas, tem-se:

$$Q_{Ni} = \frac{m_{Ni} \times 96.498}{E_{Ni}} \quad (3.4)$$

$$Q_{Mo} = \frac{m_{Mo} \times 96.498}{E_{Mo}} \quad (3.5)$$

$$Q_{PRÁTICO} = Q_{Ni} + Q_{Mo} \quad (3.6)$$

onde  $Q_{Ni}$  e  $Q_{Mo}$  são as cargas utilizadas na deposição de Ni e Mo, respectivamente.

onde:

$$m_{Ni} = \frac{\text{massa total depositada} \times 79\%}{100\%}$$

$$m_{Mo} = \frac{\text{massa total depositada} \times 20\%}{100\%}$$

$E_{Ni}$  = equivalente-grama do níquel (II), em eq/g

$E_{Mo}$  = equivalente-grama do molibdênio (VI), em eq/g

Para a carga teórica tem-se:

$$Q_T = i \times t \quad (3.7)$$

onde:

$i$  = corrente elétrica aplicada, em Ampere (A)

$t$  = tempo de eletrodeposição, em segundos

Então:

$$E(\%) = \frac{[Q_P - Q_T]}{Q_T} \times 100\% \quad (3.8)$$

Os valores de eficiência catódica encontrados são apresentados nas diversas tabelas, para as diferentes condições de eletrodeposição.

As variáveis operacionais foram operadas com variações de rotação mecânica de 5 a 80 rpm, à densidades de corrente catódica variando de 75 a 160 mA/cm<sup>2</sup> e temperaturas variando de 25 a 90<sup>o</sup> C. Os resultados são uma média de quatro experiências realizadas em condições análogas.

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 4.1 - Investigações Eletrométricas sobre a Formação de Poliânions Molibdato em função do pH

##### 4.1.1 - Efeito do pH sobre a Composição dos Ânions Molibdato

O molibdênio é adicionado aos banhos eletrolíticos sob a forma de íons molibdato. Em banhos ácidos, na ausência de aditivos orgânicos, a formação de áreas riscadas e escuras, possivelmente de óxido de molibdênio, é o principal problema. Com a diminuição do pH para valores menores que 2, inicia-se a formação de um composto de molibdênio de cor azul, de valência mais baixa. A grande variação na eficiência da corrente catódica e na composição da liga, em função do pH, constituem evidências de mudanças consideráveis na natureza dos complexos metálicos no banho. Os resultados obtidos por pesquisadores (Cotton & Wilkinson, 1972; Bailar *et al.*, 1973) apresentaram grande discrepância, em decorrência das complexidades das reações de equilíbrio entre diferentes ânions molibdato ou devido às dificuldades experimentais. Daí, ter sido considerado de interesse o estudo sobre a formação dos diferentes poliânions de molibdênio como uma função do pH. O estudo envolve as titulações potenciométricas e condutométricas do  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e, também, a utilização do método das variações contínuas de Job. Os resultados obtidos pelas técnicas eletrométricas podem ser comparados com resultados calculados pela estequiometria. Estes resultados estão apresentados na Tabela 4.1.



Tabela 4.1 - Sumário dos resultados obtidos por titulações eletrométricas sobre a formação de isopoliânions molibdato.

Volume de solução contida na célula = 25 ml

Molaridade das Soluções		Pontos de equivalência (ml) para a formação de					
		Heptamolibdato			Octomolibdato		
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	Calc.	A	B	Calc.	A	B
0,100	0,0200	2,85	2,86	2,87	3,75	3,74	3,74
0,050	0,0125	3,57	3,56	3,55	4,69	4,68	4,67
0,034	0,0067	2,86	2,87	2,85	3,75	3,75	3,76
0,025	0,0046	2,60	2,63	2,62	3,41	3,43	3,40

A representa os volumes de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nos pontos de equivalência observados nas titulações potenciométricas.

B representa os volumes de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nos pontos de equivalência observados nas titulações condutométricas.

A titulação potenciométrica do molibdato de sódio (0,0125M) com ácido sulfúrico (0,05M) está apresentada na Figura 4.1. As curvas do pH/V e do dpH/dV mostram duas inflexões em torno dos valores de pH entre 5,4-5,6 e 4,0-4,2 nas relações 7Mo:8H<sup>+</sup> e 2Mo:3H<sup>+</sup>, que correspondem à existência dos íons *hepta*-Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub><sup>6-</sup> e *octo*-Mo<sub>8</sub>O<sub>26</sub><sup>4-</sup>, respectivamente. Após a segunda inflexão, os valores do pH ficaram estabilizados e não houve mais qualquer inflexão, mesmo com a continuada adição do H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> até 10 ml. As titulações realizadas nas demais concentrações também apresentaram inflexões na faixa de pH entre 5,4-5,6 e 4,0-4,2. As titulações potenciométricas com soluções mais concentradas, como pode ser visto na Figura 4.2, apresentam curvas mais íngremes que as observadas para soluções mais diluídas.

Nas curvas de titulação condutométrica são bem visíveis dois degraus (Figura 4.3), confirmando a formação de poliânions semelhantes, como foi indicado pelo estudo do pH.

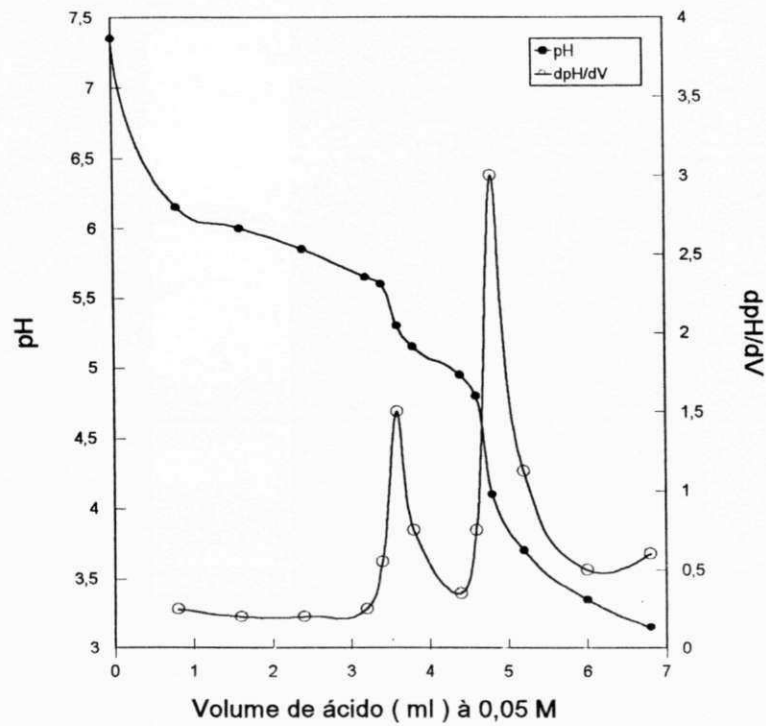


Figura 4.1 - Curvas da titulação potenciométrica (pH/V e dpH/dV) da solução de  $H_2SO_4$  à 0,05M adicionada a 25 ml de  $Na_2MoO_4$  à 0,0125M

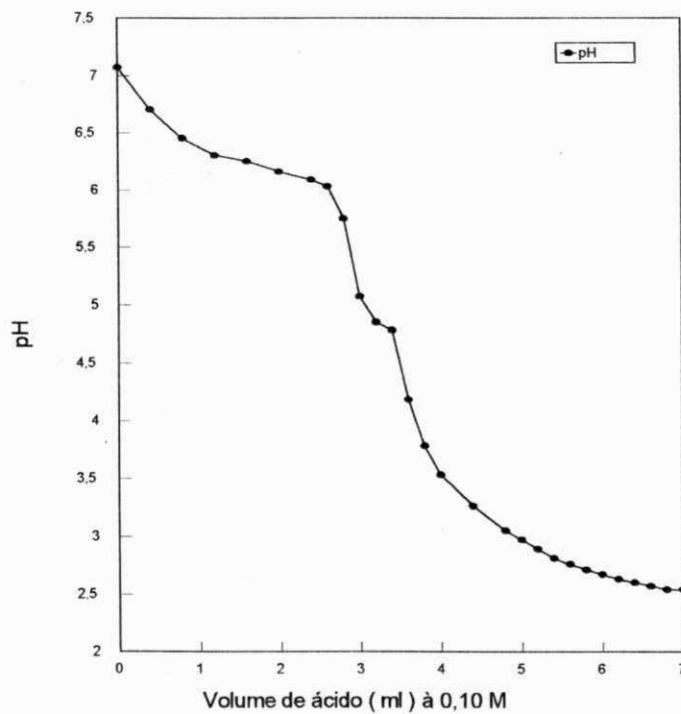


Figura 4.2 - Curva da titulação potenciométrica (pH/ V) da solução de  $H_2SO_4$  à 0,10M adicionada a 25 ml de  $Na_2MoO_4$  à 0,02M.

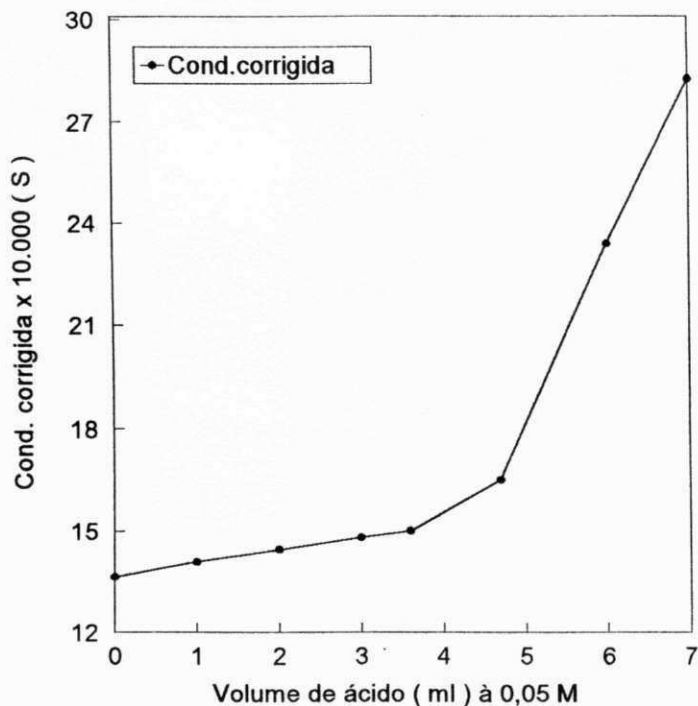


Figura 4.3 - Curva da titulação condutométrica da solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,05M adicionada a 25 ml de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  à 0,0125M.

O método das variações contínuas de Job apresentou um máximo bem definido para a relação  $2\text{Mo}:3\text{H}^+$ , confirmando a formação dos poliânions octomolibdato (Figura 4.4).

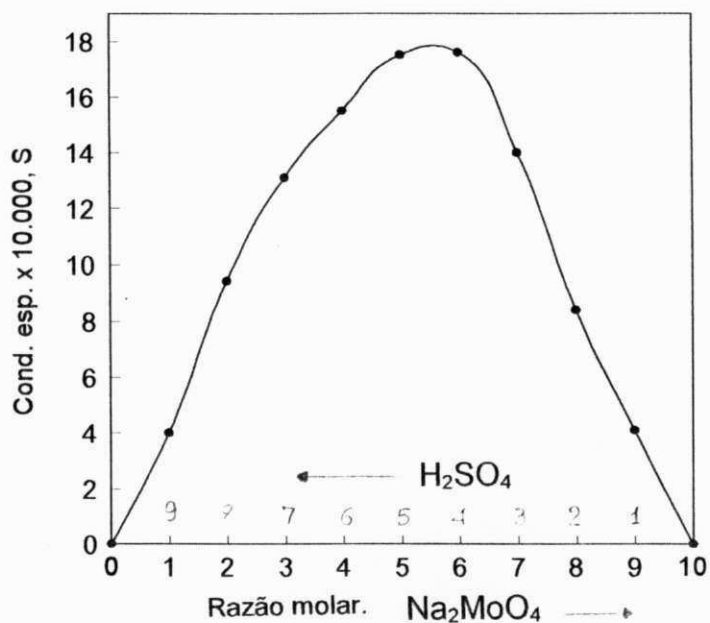
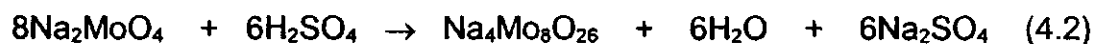
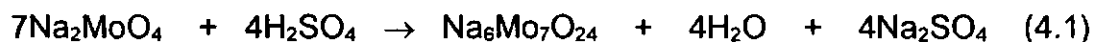


Figura 4.4 - Estudo do método das variações contínuas de Job, empregando soluções de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,02M e de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  0,02M.

A formação dos ânions hepta-molibdato e octo-molibdato é dada por:



Conclui-se que o  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  ao ser acidificado induz a condensação dos íons molibdatos.

Os resultados experimentais referentes as titulações potenciométricas e condutométricas e os dados obtidos pelo método das variações contínuas de Job estão representadas nas Tabelas 4.2, 4.3, 4.4, 4.5 e 4.6, contidas no Apêndice.

#### 4.1.2 - Correlação entre a Formação dos Poliânions Molibdato e a Deposição da Liga Ni-Mo-B

As curvas de deposição para a liga de Ni-Mo, obtidas por Ernst *et al.* (1955) indicaram que, a um pH próximo a 7, a eficiência catódica apresenta um baixo porcentual e as ligas depositadas apresentam o mais alto conteúdo de molibdênio. A existência das diferentes espécies poliméricas do molibdato, unicamente, é incapaz de explicar a natureza das curvas de eletrodeposição, sendo necessário considerar também o efeito combinado de todas as reações de formação de complexos no banho.

Os íons citrato, presentes no banho, reagem com os íons molibdato formando complexos  $[(\text{MoO}_2)_4\text{O}_3(\text{cit})_2]^{4-}$  e  $[(\text{MoO}_4)(\text{cit})\text{H}_3]^{2-}$  nas faixas de pH de 2-3 e 4-8, respectivamente (Alcock *et al.*, 1990). Os íons citrato e o hidróxido de amônio reagem com os íons níquel formando complexos que mudam a sua composição com a variação do pH. Quantificar cada fator num sistema tão complexo é muito complicado. Prasad (1992) realizou, em vários banhos para a deposição de Ni-Mo, experiências voltamétricas e espectroscópicas a fim de descobrir a natureza dos complexos formados. O estudo mostra claramente que o citrato e o hidróxido de amônio formam espécies complexas com os íons níquel.

## 4.2 - Otimização e Controle de Banhos Eletrolíticos para Deposição de Ligas de Ni-Mo-B

Foi estudado um processo para a otimização e controle da eletrodeposição de uma liga metálica contendo níquel, molibdênio e boro sobre um cátodo. A rigor, são desconhecidos todos os fatores que permitem a obtenção de uma liga amorfa, por eletrodeposição. A partir de uma ampla consulta bibliográfica definiu-se as condições iniciais, seguidas de inúmeros experimentos, visando acompanhar os efeitos das variáveis do banhos e dos parâmetros operacionais sobre a deposição da liga em estudo. Os resultados encontrados podem ser vistos nas Tabelas 4.7 a 4.9, contidas no Apêndice.

Foi possível observar que banhos preparados com molibdato de sódio 0,025M, fosfato de boro 0,0728M, dodecilsulfato de sódio 0,035 g/l, citrato de sódio variando de 0,40 a 0,60M, sulfato de amônio 0,13M e 0,20M, sulfato de níquel 0,2M e 0,3M e valores de pH 9,5 não se apresentavam estáveis, sendo impossível a sua utilização para a eletrólise.

### 4.2.1 - Efeito das Variáveis do Banho

Após os estudos preliminares, definiu-se uma composição do banho onde ocorria uma deposição regular, a partir da qual iniciaram-se os ensaios para avaliar o efeito das variáveis do banho.

Esse banho, cuja composição está apresentada na Tabela 4.10, foi usado para estudar as variáveis relacionadas ao banho, como: relação dos teores de níquel, de molibdênio, do agente complexante, dos agentes de adição, do hidróxido de amônio e sais de amônio e o pH. Nessa mesma composição foram realizados os estudos sobre o efeito das variáveis operacionais.

Tabela 4.10 - Composição do banho para a eletrodeposição da liga de Ni-Mo-B

Componentes	Concentração
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,0175 M
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,175 M
$\text{BPO}_4$	0,0728 M
$\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,4 M
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0,13 M
Dodecilsulfato de sódio	0,035 g/l
Sacarina	0,35 g/l
$\text{NH}_4\text{OH}$ para ajustar o pH para 9,5	

#### 4.2.1.1 - Efeito da Relação dos Teores de Níquel e Molibdênio no Banho

Várias experiências foram realizadas com o banho descrito na Tabela 4.10, modificando apenas a concentração do molibdato de sódio, que aumentou de 0,0035M até 0,0250M. Observou-se que qualquer tentativa de acréscimo da concentração de molibdato de sódio no banho requeria um novo ajuste das concentrações de sulfato de níquel e de citrato de sódio para possibilitar a deposição da liga ou continuação da deposição pelo tempo desejado.

Para uma melhor qualidade da liga, é desejável uma maior porcentagem possível de molibdênio no depósito. Encontrou-se que a 0,0175M de molibdato de sódio no banho, tem-se uma máxima porcentagem de molibdênio (20%) na liga depositada. Aumentando-se ainda mais a concentração de molibdato no banho, verificou-se a formação de um depósito escuro que, possivelmente, é o óxido de molibdênio. Observou-se, ainda, que a relação 1:10 de molibdato de sódio para sulfato de níquel, no banho eletrolítico, proporcionou a deposição de uma liga de boa qualidade.

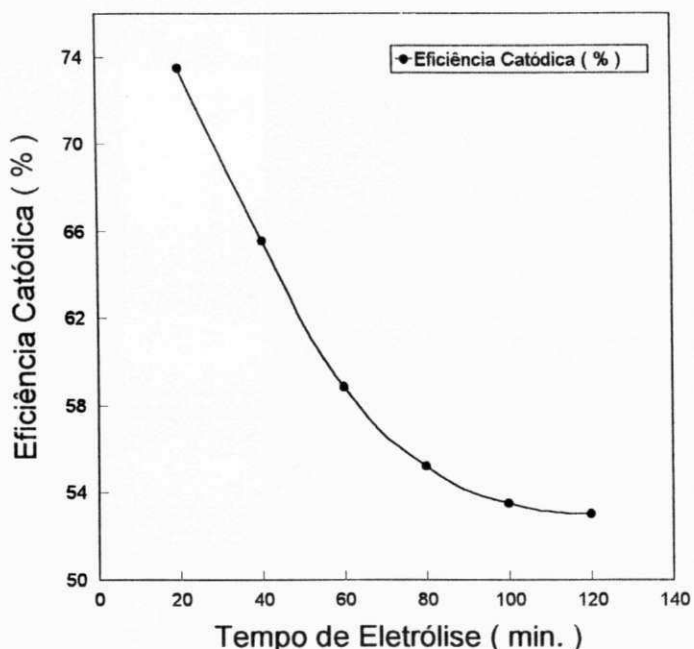


Figura 4.5 - Eletrodeposição da Liga Ni- Mo-B com a composição do banho otimizado ( $75^{\circ}\text{C}$ , 15 rpm,  $100\text{ mA/cm}^2$ ).

O banho otimizado mostrou inicialmente uma eficiência catódica de 73,53% e com o tempo de funcionamento de 120 minutos de eletrólise, a eficiência baixou até quase 53%, conforme mostra a Figura 4.5 ( Valores da eletrólise I da Tabela 4.11, no Apêndice)

A Figura 4.6 apresenta os resultados obtidos alterando a relação entre o níquel e o molibdênio no banho, pela mudança da concentração do níquel, enquanto os demais constituintes do banho permaneciam inalterados; mantendo-se fixas a temperatura de  $75^{\circ}\text{C}$ , 15 rpm e a densidade de corrente de  $100\text{ mA/cm}^2$ . A concentração de sulfato de níquel variou de 0,150M a 0,20M (Tabela 4.12 - Apêndice).

A quantidade de deposição da liga metálica foi menor para uma concentração de 0,150M de sulfato de níquel, possivelmente, nessa composição do banho, a evolução de hidrogênio tornou-se mais acentuada. Para concentrações acima de 0,20M de sulfato de níquel, os depósitos apresentaram maior tensão interna, resultando na formação de trincas. A deposição com

características desejadas ocorreu a uma concentração de 0,175M de sulfato de níquel.

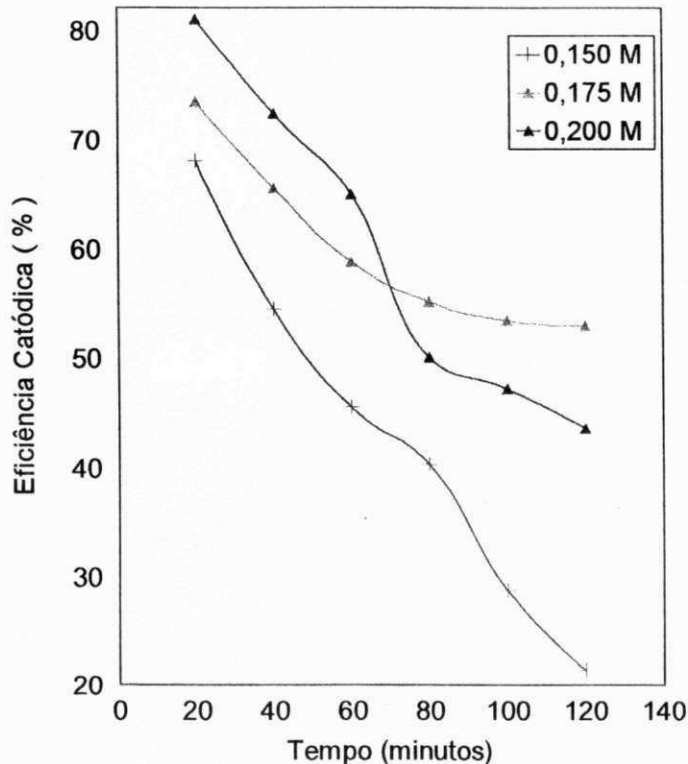


Figura 4.6 - Eficiências catódicas para diferentes concentrações de sulfato de níquel (0,150 M; 0,175 M e 0,20 M).

#### 4.2.1.2 - Efeito dos Agentes Complexantes

Os sais de amônio são constituintes importantes dos banhos por formar complexos solúveis com os íons níquel. Contudo observou-se que apenas os íons amônio não são adequados, porque, na presença dos íons molibdato, o níquel começa a se precipitar gradualmente. A associação de hidróxido de amônio com agentes complexantes aumenta consideravelmente a estabilidade dos banhos eletrolíticos. Segundo consultas bibliográficas, o citrato e o tartarato são os complexantes recomendáveis. O citrato é mais barato do que o tartarato e o banho funciona com melhor poder de cobertura (Prasad, 1992). Os íons molibdênio reagem com os íons citrato formando complexos. Os íons níquel reagem com os íons citrato e amônio, conjuntamente, para formar um complexo misto.



Como agente complexante foi utilizado o citrato de sódio. Várias deposições foram realizadas usando diferentes concentrações de citrato de sódio (Tabela 4.13 - Apêndice), mantendo-se constante a mesma composição do banho da Tabela 4.10, usando 15 rpm, 75°C e densidade de corrente 100mA/cm<sup>2</sup> (Figura 4.7).

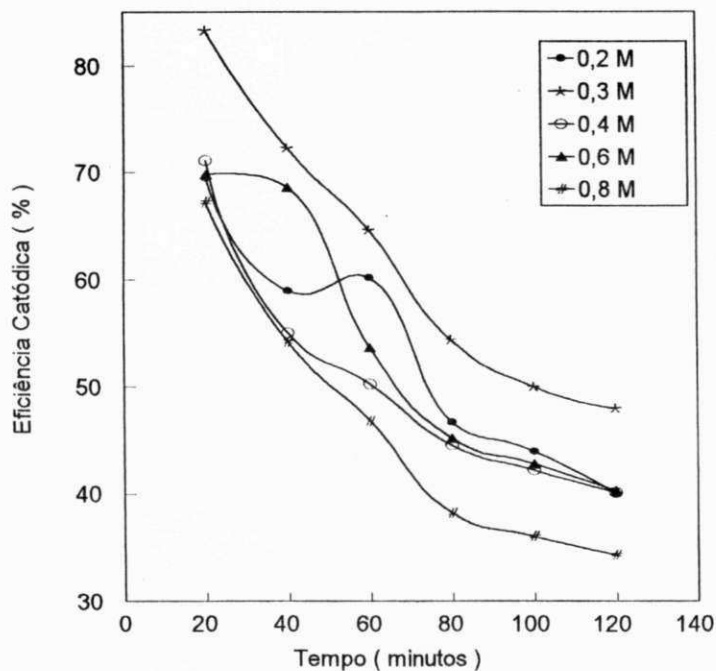


Figura 4.7 - Eficiências catódicas para diferentes concentrações de citrato de sódio ( 0,2M; 0,3M; 0,4M; 0,6M e 0,8M ).

Concentrações de citrato de sódio menores que 0,2M não conseguiram estabilizar o banho. Concentrações de 0,4M de citrato de sódio asseguraram a estabilidade do banho. Para concentrações acima 0,8M de citrato de sódio observou-se menor deposição da liga, devido o aumento da estabilidade dos complexos metálicos. Para um banho de deposição tão complexo como o de citrato, existe a possibilidade da formação de muitas espécies de complexos. Portanto é difícil explicar completamente os efeitos do agente complexante.

#### 4.2.1.3 - Efeito dos Agentes de Adição

Os agentes de adição são adicionados ao banho para ajudar a modificar a morfologia superficial das ligas, reduzindo danos causados por nucleação de bolhas de hidrogênio na superfície catódica e diminuindo a tensão superficial. Os agentes de adição utilizados foram o dodecilsulfato de sódio, com a concentração de 0,035 g/l, como agente tensoativo e a sacarina, com o teor de 0,25 g/l, como redutor de tensão. A combinação destes dois agentes de adição produzem bons resultados sobre a qualidade do depósito.

#### 4.2.1.4 - Efeito do Hidróxido de Amônio e do Sulfato de Amônio

A incorporação do hidróxido de amônio e de sais de amônio ao banho eletrolítico aumentam sua estabilidade e melhoram a sua operação. Viu-se, experimentalmente, que valores acima de 0,13M de sulfato de amônio não produzem efeitos benéficos.

#### 4.2.1.5 - Efeito do pH

Os banhos alcalinos tem sido utilizados numa faixa de pH de 7 a 10. Utilizando o banho de composição descrita na Tabela 4.10, várias experiências de deposição foram realizadas com valores de pH situados entre 7,0 e 10,5. Para valores abaixo de 7,0 não ocorreu deposição da liga metálica, sendo observada uma camada escura e pulverulenta sobre o substrato. Este resíduo escuro é, possivelmente, uma camada de óxido como a relatada por Brenner (1963), para banhos ácidos destinados à deposição de ligas de molibdênio. Valores elevados de pH não favoreceram a deposição da liga.

#### 4.2.2 - Efeito das Variáveis Operacionais

As variáveis operacionais estudadas foram a densidade de corrente catódica, a temperatura e a velocidade de rotação catódica. As experiências realizadas com temperaturas entre 25 e 90° C mostraram que melhores deposições ocorrem para valores de 70 e 75° C. Em temperaturas mais baixas a deposição era insatisfatória, possivelmente devido à inclusões gasosas. As variáveis densidade de corrente e rotação mecânica apresentaram maiores efeitos sobre a deposição. Os valores obtidos nas eletrólises onde estudou-se o efeito da densidade de corrente catódica e velocidade de rotação mecânica sobre a qualidade do depósito, estão contidos nas Tabelas 4.14 e 4.15 do Apêndice.

##### 4.2.2.1 - Efeito da Densidade de Corrente Catódica

O estudo da densidade de corrente foi realizado em banhos contendo a mesma composição do banho da Tabela 4.10, mantendo-se constante a rotação catódica de 15 rpm, pH 9,5 e temperatura de 75<sup>o</sup>C (Figuras 4.8 e 4.9).

Nas eletrólises com densidade de corrente acima de 100mA/cm<sup>2</sup>, os depósitos se apresentaram quebradiços e pouco aderentes. À densidades de corrente abaixo de 75mA/cm<sup>2</sup>, não ocorreu deposição metálica, e sim a formação de um material escuro sobre o substrato. Este, possivelmente, é o óxido de molibdênio, que não foi reduzido. Com densidades de corrente entre 80 e 100mA/cm<sup>2</sup>, os depósitos se apresentaram com melhor aspecto e maior rendimento catódico.

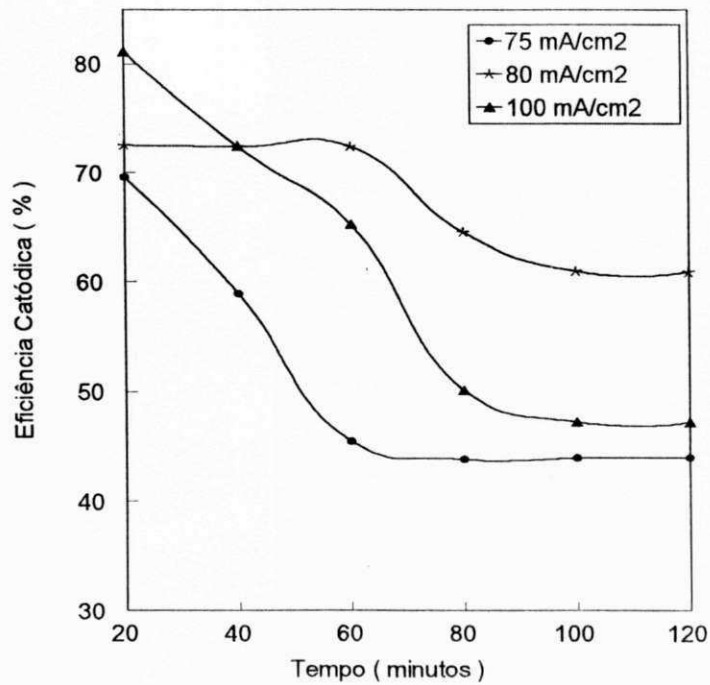


Figura 4.8 - Eficiências catódicas para diferentes valores de densidade de corrente (75 mA/cm<sup>2</sup>, 80 mA/cm<sup>2</sup> e 100mA/cm<sup>2</sup>).

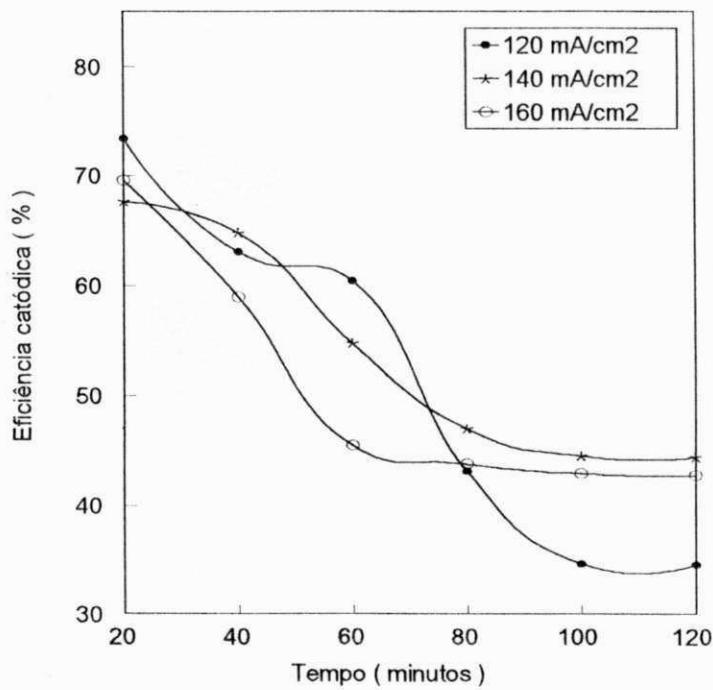


Figura 4.9 - Eficiências catódicas para diferentes valores de densidade de corrente (120 mA/cm<sup>2</sup>, 140 mA/cm<sup>2</sup> e 160mA/cm<sup>2</sup>).

## 4.2.2.2 - Efeito da Rotação Catódica

Diversos testes preliminares foram realizados com diferentes valores de rotação catódica. Banhos típicos para este estudo, foram preparados segundo composição da Tabela 4.10. Verificou-se que a eficiência catódica do banho aumenta até o valor de rotação catódica de 20 rpm e depois diminui com o aumento deste (Figuras 4.10 e 4.11).

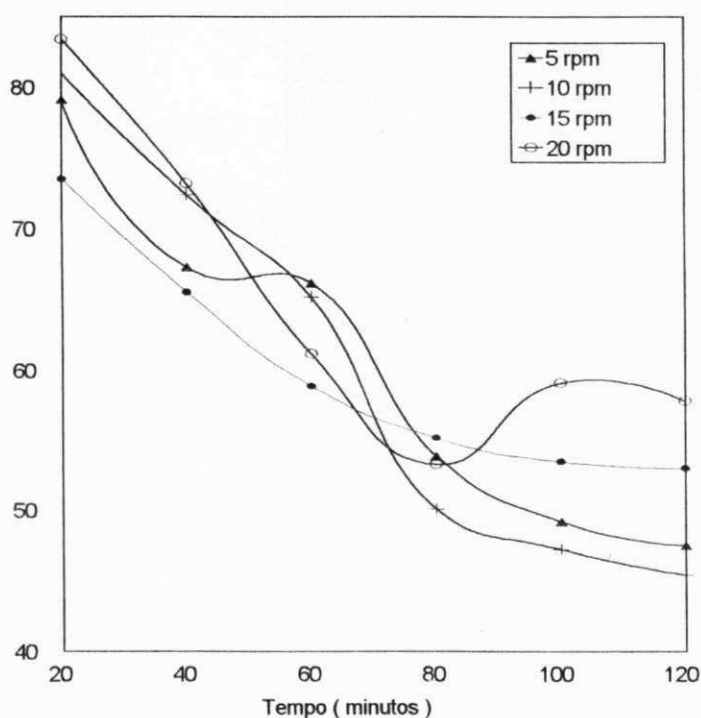


Figura 4.10 - Eficiências catódicas para diferentes valores de rotação mecânica ( 5rpm, 10rpm, 15rpm e 20 rpm ), mantendo-se fixos os valores de temperatura de 75°C, densidade de corrente 100 mA/cm<sup>2</sup> e pH 9,5.

Para valores abaixo de 5rpm a rotação foi insuficiente, por isso a deposição se tornou mínima. Para valores acima de 5 rpm houve boa deposição. Para valores mais elevados que 80 rpm, não houve boa deposição. Este comportamento é explicado pelo efeito da rotação sobre etapas intermediária na redução do complexo de molibdênio; possivelmente devido às espécies intermediárias não terem tido o tempo necessário para sofrerem redução, na superfície do cátodo.

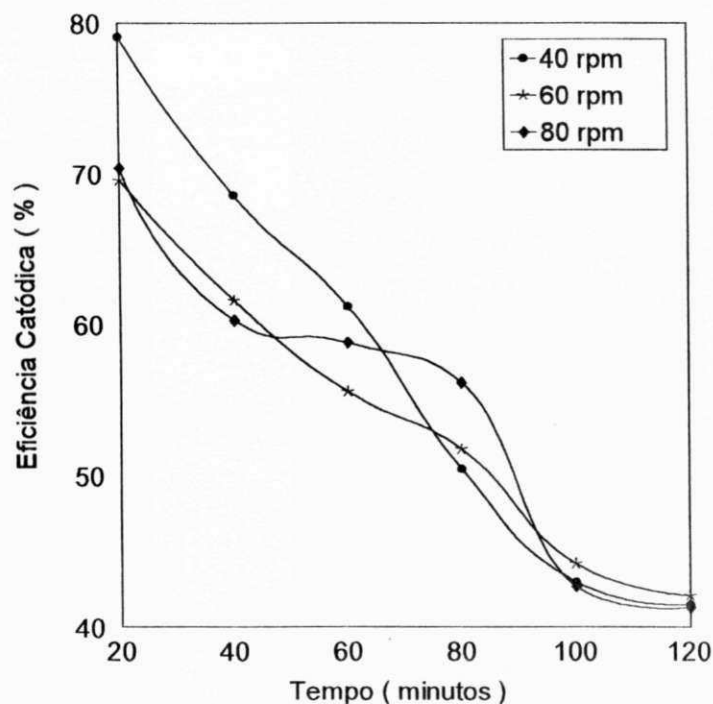


Figura 4.11 - Eficiências catódicas para diferentes valores de rotação mecânica ( 40rpm, 60rpm e 80 rpm ), mantendo-se fixos os valores de temperatura de 75<sup>o</sup>C, densidade de corrente 100 mA/cm<sup>2</sup> e pH 9,5.

#### 4.3 - Propriedades das Ligas Eletrodepositadas de Ni-Mo-B

A realização de sucessivos experimentos, com o ajuste da composição do banho e dos parâmetros operacionais, permitiram a obtenção de uma liga com propriedades bastante interessantes.

Os depósitos apresentaram-se uniformes, aderentes, densos, lisos, com finas granulações e duros. A microdureza Vickers apresentou resultados na faixa de 900-1000 Vickers. Os ensaios de microdureza foram realizados no Laboratório de Solidificação Rápida, no C.T. do Campus I da UFPB. Foi utilizado um Micro-durômetro - Modelo MHP 100, marca CARL ZEISS.

A análise de difração de raios-X indicou uma liga amorfa contendo um teor parcial de níquel no estado cristalino. O filme apresenta um grau de cristalinidade pois o difratograma apresenta dois picos que coincidem com os

valores esperados para o níquel metálico. As condições utilizadas nas análises foram: 0,03 graus/s, radiação  $\text{CuK}\alpha$ , comprimento de onda = 1.5406 angstroms. O equipamento utilizado foi um Difratorômetro SIEMENS, modelo D5000.

Submetida aos ensaios de D.T.A. a liga suportou até 800° C sem sofrer modificações estruturais. Foi utilizado um detector tipo Shimadzu DTA-50. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Termobalança do C.C.E.N. do Campus I da UFPB.

Os resultados podem ser vistos no Apêndice.

## CAPÍTULO 5

## CONCLUSÃO

A partir dos estudos realizados para a otimização e controle de banhos para a eletrodeposição de ligas de Ni-Mo-B, obteve-se as seguintes conclusões:

1. A química dos banhos é muito complexa, coexistindo poliânions metálicos, agentes complexantes, soluções-tampão, abrillantadores e niveladores, estabilizadores, contaminantes, etc. Os efeitos das variáveis da composição do banho e dos parâmetros operacionais somente podem ser determinados pela condução dos processos de deposição, por não estar disponível uma teoria que permita prever a qualidade do produto depositado.

2. Os ânions metálicos presentes nos banhos de deposição passam por modificações consideráveis em sua composição em decorrência da variação do pH, sendo essencial controlar o pH na região catódica do banho a fim de assegurar um depósito com características adequadas e uniforme. Viu-se que, nas diferentes faixas de pH, tem-se:

Ânion	Fórmula do ânion e sua faixa de pH		
Molibdato	$\text{MoO}_4^{2-}$	$\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$	$\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$
	pH > 6,0	pH 5,4-5,6	pH 4,0-4,2



3. A composição ótima ( em g/l ) do banho eletrolítico para deposição de Ni-Mo-B foi:

$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,0175 M
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,175 M
$\text{BPO}_4$	0,0728 M
$\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,4 M
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0,13 M
Dodecilsulfato de sódio	0,035 g/l
Sacarina	0,35 g/l
$\text{NH}_4\text{OH}$ para ajustar o pH para 9,5	

Os valores mais adequados dos parâmetros operacionais foram

Temperatura	75° C
Densidade de corrente	100 mA/cm <sup>2</sup>
Velocidade de rotação catódica	15 rpm

A liga eletrodepositada sobre o cátodo tinha a seguinte composição média: 79% Ni - 20% Mo - 1 % B.

Cada componente que constitui a liga tem um papel expressivo nas propriedades que a mesma apresenta. O níquel, que constitui 80% da composição do depósito, favorece a codeposição do molibdênio que é muito duro e possui um alto ponto de fusão. O boro, presente em pequena quantidade, atua como inibidor da formação de estruturas cristalinas, tornando os depósitos amorfos.

4. Os depósitos apresentaram-se uniformes, aderentes, densos, lisos, com finas granulações e duros ( 900-1000 Vickers). Submetida aos ensaios de A.T.D. a liga suportou até 800° C sem sofrer modificações estruturais. A análise de difração de raios-X indicou uma liga amorfa contendo um teor parcial de níquel no estado cristalino. Os principais fatores que influenciaram na determinação dessas características dos depósitos foram a evolução do hidrogênio, o pH do banho, a densidade de corrente catódica, a agitação mecânica, a temperatura e a presença de agentes complexantes, surfactantes e niveladores. Um aumento da densidade de corrente aumentou a quantidade do metal menos nobre na liga, efeito que foi compensado pela agitação mecânica. Da mesma forma, um aumento na temperatura proporcionou o aumento do metal mais nobre na liga. Os agentes químicos complexantes estabilizaram o banho e diminuíram a descarga dos íons, proporcionando uma deposição mais uniforme e homogênea. Os agentes surfactantes reduziram a formação de poros na superfície, impedindo a adesão de grandes bolhas de hidrogênio. Os agentes niveladores favoreceram a obtenção de depósitos brilhantes.

O sistema de eletrodeposição é muito complexo. Com pequenas variações na composição ou nos parâmetros operacionais, o depósito muda sua composição e suas propriedades características. É importante assinalar, do ponto de vista de meio ambiente, que os banhos utilizados nesse processo não são agressivos, sendo potencialmente recicláveis.

## CAPÍTULO 6

### PERSPECTIVAS

Para a continuação desta linha de pesquisa, pode-se apresentar as seguintes sugestões:

1. A otimização e controle de banhos eletrolíticos para a obtenção de ligas de Co-Mo-B e Fe-Mo-B.
2. O desenvolvimento de um método simples e direto para o monitoramento automático dos processos de eletrodeposição, com cálculo de resultados e implementação de ações corretivas, quando necessárias.
3. Estudo da degradação anódica de banhos eletrolíticos.
4. Comparação da qualidade de eletrodeposições do molibdênio com os metais do grupo do ferro, em células com eletrodos contidos no mesmo compartimento ou em compartimentos separados.
5. Teste de resistência à corrosão.

## CAPÍTULO 7

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BAIER, S. Electrotinning. *Tin Res. Inst. Pub. N<sup>o</sup> 92*, 3<sup>a</sup> ed., 1940.

BAILAR, J. C.; EMELEÚS, H. J.; NYHOLM, S. R. & TROTMAN-DICKENSON, A. F. (eds) *Comprehensive Inorganic Chemistry*. Pergamon Press Ltd., Oxford, 1973.

BLUM, W. & HARING, H. E. The electrodeposition of lead-tin alloys. *Trans. Am. Electrochem. Soc.* **40**, 287-304, 1921.

BOCKRIS, J.O'M. & DAMJANOVIC, A. M. In: *Modern Aspects of Electrochemistry* (eds. J. O'M. Bockris and B. E. Conway). Butterworth's, Washington, D. C., V. 3, p. 224-346. 1964.

BOCKRIS, J. O'M. & RAZUMNEY, G. A.. *Fundamental Aspects of Electrocrystalization*. Plenum Press, New York, 1967.

BRENNER, A. *Electrodeposition of copper-bismuth alloys from a perchlorate bath*. Ph.D. Thesis, University of Maryland, 1939.

BUDEWSKI, E. & KAISCHEW, R. Nucleation phenomena on dislocation-free (100) faces of silver single crystals. *Electrochim. Acta.* **11**, 1697- 707, 1966.

CLARKE, S. G.; BRADSHAW, W. N. & LONGHURST, E. E. Studies on brss plating. *J. Electrodepositors' Tech.Soc.* **19**, 63-89, 1944.

COTTON, F. A. & WILKINSON, G. *Advanced Inorganic Chemistry*. 3rd. ed. Interscience, New York, 1972.

DU ROSE, A. H. The effect of concentration of some leveling agents on metal deposition rates. *7th. Int. Met. Finish Conf.*, Hanover, maio, 1968.

ELECTRODE PROCESSES. Discussion of the Faraday Society, N<sup>o</sup>. 1. 1947, citado em LAINER, V. I. *Modern Electroplating*. Israel Program of Scientific Translation, Jerusalem, 1970.

ERNST, D. W.; AMLIE, R. F. & HOLT, M. L. The electrodeposition of molybdenum alloys from aqueous solutions. *J. electrochem. Soc.* **102**, 461-75,1955.

FAUST, C. L. Electrodeposition of alloys. *Trans. Electrochem. Soc.* **78**, 383-417, 1940.

FAUST, C. L. *Alloy Plating*, in: *Modern Electroplating* (R. O. Hull, ed.) Electrochem. Soc., New York, 1942.

FIELD, S. Conditions which determine the composition of electrodeposited alloys. Part I, copper-zinc alloys. *Trans. Faraday Soc.* **5**, 172-194, 1909.

FIELD, S. *The Principles of Electrodeposition*. Longmans, Green, London, 1911.

FRANK, F. C. *On the Kinematic Theory of Cristal Growth and Dissolution Processes*, in: R. H. Doremus, R. W. Roberts and D. Turnbull, eds. *Growth and Perfection of Cristals*. Jonh Wiley and Sons, p.441, New York, 1958.

GLASSTONE, S. & SPEAKMAN, J. C. The electrodeposition of cobalt-nickel alloys. II. *Trans. Faraday Soc.* **27**, 29-35, 1931.

GORE, G. *The Art of Electrometallurgy*. 3rd. ed. Longmans, Green, New York, 1910.

HOING, A. Beitrag zur kennntnis der galvanischen vermessingung. *Z. Electrochem.* **22**, 286-293, 1916.

HOLT, M. L. & BLACK, R. E. Electrodeposition of iron-tungsten alloys an acid plating bath. *Trans. Electrochem. Soc.* **82**, 205-215, 1942.

HOLT, M. L.; BLACK, R. E. & HOGLAND, P. F. Electrodeposition of cobalt-tungsten alloys from an acid plating bath. *Trans. Electrochem. Soc.* **84**, 353-361, 1943.

HOLT, M. L. & HOGLAND, P. F. The electrodeposition of nickel-cobalt-tungsten alloys from an acid plating bath. *Trans. Electrochem. Soc.* **88**, 359-369, 1945.

HOLT, M. L. & SEIM, H. J. Electrodeposition of molybdenum with cobalt, nickel and iron. U.S. Patent 2,599,178, 1952.

HOLT, M. L. *Met. Finish.* **54** (9), 48 (1954), citado em HOLT, M. L. *Uncommon Metals*, in: *Modern Electroplating* ( F. A. Lowenheim, ed. ). 3rd. ed. John Wiley & Sons, New York, 1974.

HOLT, M. L. *Uncommon Metals*, in: *Modern Electroplating* ( F. A. Lowenheim, ed. ). 3rd. ed. John Wiley & Sons, New York, 1974.

KARDOS, O. & FOULKE, D. G. *Advances in Electrochemical Engineering*. Vol. 2 ( C. W. Tobias, ed.) Interscience Publishers, New York, 1962.

KARDOS, O. *Proc. Int. Conf. Protection Against Corrosion by Metal Finishing*. Basel, 1966. Forest Verlag AG, Zurich, 1966.

KRONSBEIN, J. Current and metal distribution in electrodeposition (I) Critical review of the literature. *Plating.* **37**(6), 851-54, 1950.

KRONSBELN, J. Current and metal distribution in electrodeposition (III) Experimental determination of metal distribution. *Plating*. **40**(8), 898-901, 1953.

LAINER, D. I. *Stuktura i lit'e splavov tsvetnykh metallov*. metallurgizdat, 1945, citado em LAINER, V. I. *Modern Electroplating*. Israel Program of Scientific Translation, Jerusalem, 1970.

LAINER, D. I. *Premenenie rentgenovskikh luchej k issledovaniyu metallov*, Mashgiz, 1949, citado em LAINER, V. I. *Modern Electroplating*. Israel Program of Scientific Translation, Jerusalem, 1970.

LAINER, V. I. *Modern Electroplating*. Israel Program of Scientific Translation, Jerusalem, 1970, p. 57-71.

LAITNEN, H. A. & KOLTHOFF, I. M. A study of diffusion process by electrolysis with microelectrodes. *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 3344-49, 1939.

LEIDHEISER, Jr., H. The mechanism of leveling during the electrodeposition of nickel in presence of organic compounds. *Z. Elektrochem.* **59**, 756-66, 1955.

LYONS, Jr. E. H. *Fundamental Principles*, in: *Modern Electroplating* ( F. A. Lowenheim, ed. ). 3rd. ed. John Wiley & Sons, New York, 1974.

ONICIU, L. & MORESAN, L. Some fundamental aspects of leveling and brightening in metal deposition. *J. Appl. Electrochem.* **21**, 565-574, 1991.

PRASAD, S. & OSTERYOUNG, J. G. Determination of nickel in plating baths by squarewave voltammetry. *PittCon'92*. New Orleans, USA. Paper N<sup>o</sup> 1264, 1992.

PRASAD, S. Otimização e controle de banhos para a eletrodeposição de ligas. Tese do concurso para professor titular na UFPB, CCT, DEQ, 1996.

PHILIP, A. *The Electroplating and Electrorefining of metals* (being a new edition of A. Waat's 1855 'Electrodeposition'). Crosby lockwood, London, 1911.

RAUB, E. *Metalloberflache*, Vol. 7, 1953; *Metalloberflache* , Vol. 8, 1957, citado em *Modern Electroplating* ( F. A. Lowenheim, ed. ). 3rd. ed. John Wiley & Sons, New York, 1974.

READ, H. J. & WEIL, R. *Metalurgical Principles em: Modern Electroplating* ( F. A. Lowenheim, ed. ). 3rd. ed. John Wiley & Sons, New York, 1974.

RUOLZ, M. Sur les moyens par lesquels on peut la precipitation du bronze dans les opérations galvanoplastiques. *Compt. rend.acaad. sci.* **15**, 280-283, 1842.

SCHLOTTER, M. *Russian-German Bulletin on Plating*, N<sup>o</sup> 2, 1932.

SPITZER, F. Über das elektromotorische verhalten von kupfer und zink gegenüber ihren cyankalischen losungen. *Z. Elektrochem.* **11**, 345-68, 1905.

STRANSKI, I. N. The theory of critical growth. *Z. Physik. Chem. (Leipzig)*. **136**, 259-78, 1928.

YNTEMA. L. F. & KSYCKI, *J. Electrochem. Soc.*, **96**, 48 (1949), citado em HOLT, M. L. *Uncommon Metals*, em: *Modern Electroplating* ( F. A. Lowenheim, ed. ). 3rd. ed. John Wiley & Sons, New York, 1974.

YNTEMA. L. F. & KSYCKI, M. J., U. S. Patents 2, 499, 807-8 (1950), citado em HOLT, M. L. *Uncommon Metals*, em: *Modern Electroplating* ( F. A. Lowenheim, ed. ). 3rd. ed. John Wiley & Sons, New York, 1974.

YOUNG, C. B. F. & STRUYK, C. Deposition of nickel-cobalt alloys from chloride solutions. *Trans. Electrochem. Soc.* **89**, 383-412, 1946.

WAAL, W. H. *Galvanoplastic Manipulations: A Pratical Guide for the Gold and Silver Electroplater and the Galvanoplastic Operator*. Henry Carey Baird, Philadelphia, 1883.

WEIL, R. *Plating*, **57**, 1231, 1970, citado em READ, H. J. & WEIL, R. *Metalurgical Principles* em: *Modern Electroplating* ( F. A. Lowenheim, ed. ). 3rd. ed. John Wiley & Sons, New York, 1974..

WEISBERG, L. Commercial electrodeposition of cobalt-nickel alloys. *Trans. Electrochem. Soc.* **73**, 435-44, 1938. *Met. Finish.* **38**, 318-20, 1940.

ZENTNER, V.; BRENNER, A. & JENNINGS, C. W. Physical properties of electodeposited metals. *Nickel Plating.* **39**, 865-927, 1952.

## APÊNDICE



Tabela 4.2 - Dados experimentais das titulações potenciométrica e condutométrica do molibdato de sódio a 0,10M com ácido sulfúrico a 0,02M.

Volume inicial de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  para a titulação potenciométrica = 25ml

Volume inicial de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  para a titulação condutométrica = 40ml

Volume de $\text{H}_2\text{SO}_4$ ( ml )	pH	dpH/dV	Condutância corrigida
0,0	7,07	-	14,00
0,2	6,88	0,95	23,15
0,4	6,70	0,85	23,15
0,6	6,56	0,70	23,16
0,8	6,45	0,55	23,19
1,0	6,38	0,35	23,21
1,2	6,30	0,40	23,35
1,4	6,27	0,15	23,37
1,6	6,25	0,10	23,47
1,8	6,21	0,20	23,54
2,0	6,16	0,25	23,61
2,2	6,12	0,20	23,72
2,4	6,09	0,15	23,80
2,6	6,03	0,30	23,89
2,8	5,75	1,40	24,00
3,0	5,07	2,50	24,38
3,2	4,85	1,10	24,80
3,4	4,78	0,55	24,20
3,6	4,18	3,00	25,65
3,8	3,78	2,25	25,98

Continuação da Tabela 4.2.

Volume de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ( ml )	pH	dpH/dV	Condutância corrigida
4,0	3,53	1,25	26,70
4,2	3,36	0,85	29,00
4,4	3,26	0,50	31,00
4,6	3,17	0,45	32,60
4,8	3,05	0,60	34,00
5,0	2,97	0,40	35,59
5,2	2,89	0,40	-
5,4	2,81	0,40	-
5,6	2,76	0,25	-
5,8	2,71	0,25	-
6,0	2,67	0,20	-
6,2	2,63	0,20	-
6,4	2,60	0,15	-
6,6	2,57	0,15	-
6,8	2,54	0,15	-
7,0	2,53	0,05	-

Tabela 4.3 - Dados experimentais das titulações potenciométrica e condutométrica do molibdato de sódio a 0,05M com ácido sulfúrico a 0,0125M.

Volume inicial de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  para a titulação potenciométrica = 25ml

Volume inicial de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  para a titulação condutométrica = 40ml

Volume de $\text{H}_2\text{SO}_4$ ( ml )	pH	dpH/dV	Condutância corrigida
0,0	6,35		13,65
0,2	6,30	0,25	13,68
0,4	6,25	0,25	13,74
0,6	6,20	0,25	13,81
0,8	6,15	0,25	13,91
1,0	6,12	0,15	14,09
1,2	6,08	0,20	14,15
1,4	6,03	0,20	14,19
1,6	6,00	0,20	14,23
1,8	5,97	0,2	14,38
2,0	5,92	0,2	14,45
2,2	5,89	0,15	14,49
2,4	5,85	0,20	14,58
2,6	5,82	0,15	14,63
2,8	5,78	0,20	14,71
3,0	5,76	0,10	14,74
3,2	5,71	0,25	14,78
3,4	5,60	0,55	14,90
3,6	5,30	1,5	15,01
3,8	5,15	0,75	15,31

Continuação da Tabela 4.3.

Volume de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ( ml )	pH	dpH/dV	Condutância corrigida
4,0	5,09	0,30	15,51
4,2	5,02	0,35	15,61
4,4	4,95	0,25	15,80
4,6	4,80	0,85	16,11
4,8	4,20	3,50	16,50
5,0	3,90	1,50	17,51
5,2	3,75	0,50	18,50
5,4	3,65	0,50	19,51
5,6	3,32	0,40	21,02
5,8	3,42	0,50	22,16
6,0	3,35	0,50	23,36

Tabela 4.4 - Dados experimentais das titulações potenciométrica e condutométrica do molibdato de sódio a 0,034M com ácido sulfúrico a 0,0067M.

Volume inicial de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  para a titulação potenciométrica = 25ml

Volume inicial de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  para a titulação condutométrica = 40ml

Volume de $\text{H}_2\text{SO}_4$ ( ml )	pH	dpH/dV	Condutância corrigida
0,0	6,72		9,20
0,2	6,62	0,50	9,22
0,4	6,59	0,15	9,23
0,6	6,57	0,10	9,23
0,8	6,52	0,10	9,24
1,0	6,49	0,15	9,26
1,2	6,47	0,10	9,27
1,4	6,44	0,15	9,29
1,6	6,41	0,15	9,29
1,8	6,39	0,10	9,30
2,0	6,35	0,20	9,32
2,2	6,32	0,15	9,34
2,4	6,24	0,40	9,35
2,6	6,01	1,15	9,39
2,8	5,73	1,40	9,45
3,0	5,54	0,95	9,46
3,2	5,42	0,60	9,46
3,4	5,36	0,30	9,47
3,6	4,84	3,10	9,48
3,8	4,01	4,20	9,55

Continuação da Tabela 4.4.

Volume de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ( ml )	pH	dpH/dV	Condutância corrigida
4,0	3,99	0,55	9,58
4,2	3,97	0,10	9,64
4,4	3,96	0,05	9,73
4,6	3,94	0,10	9,83
4,8	3,92	0,10	9,91
5,0	3,90	0,10	9,99
5,2	3,88	0,10	10,12
5,4	3,87	0,05	10,23
5,6	3,86	0,05	10,29
5,8	3,86	0,00	10,38
6,0	3,86	0,00	10,79

Continuação da Tabela 4.5

Volume de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ( ml )	pH	dpH/dV	Condutância corrigida
4,0	3,60	0,55	9,09
4,2	3,59	0,10	9,16
4,4	3,58	0,05	9,26
4,6	3,57	0,10	9,34
4,8	3,56	0,10	9,46
5,0	3,55	0,10	9,55
5,2	3,55	0,10	9,61
5,4	3,55	0,05	9,76
5,6	3,55	0,05	9,89
5,8	3,54	0,00	10,05
6,0	3,54	0,00	10,18

Tabela 4.6 - Resultados experimentais do método das variações contínuas de Job, empregando soluções de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,02M e de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  0,02M.

$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	Cond. (A)	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	Cond. (B)	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	Cond. (C)	A + B - C
4,0 + 36,0	0,98	0,0 + 40,0	0,00	4,0 + 0,0 + 36	0,98	0,00
3,6 + 36,4	0,96	0,4 + 39,6	0,02	3,6 + 0,4 + 36	0,82	0,16
3,2 + 36,8	0,85	0,8 + 39,2	0,06	3,2 + 0,8 + 36	0,62	0,29
2,8 + 37,2	0,72	1,2 + 38,8	0,10	2,8 + 1,2 + 36	0,44	0,38
2,4 + 37,6	0,62	1,6 + 38,4	0,14	2,4 + 1,6 + 36	0,32	0,44
2,0 + 38,0	0,55	2,0 + 38,0	0,16	2,0 + 2,0 + 36	0,24	0,47
1,6 + 38,4	0,48	2,4 + 37,6	0,22	1,6 + 2,4 + 36	0,23	0,47
1,2 + 38,8	0,39	2,8 + 37,2	0,26	1,2 + 2,8 + 36	0,28	0,37
0,8 + 39,2	0,23	3,2 + 36,8	0,30	0,8 + 3,2 + 36	0,31	0,22
0,4 + 39,6	0,12	3,6 + 36,4	0,33	0,4 + 3,6 + 36	0,34	0,11
0,0 + 40,0	0,01	4,0 + 36,0	0,36	0,0 + 4,0 + 36	0,37	0,00



Tabela 4.7 - Resultados observados de experimentos realizados em banhos com as seguintes especificações:

- composição do banho - sulfato de amônio 0,13M , fosfato de boro 0,0728M e pH 8,5 e 10,5.
- variáveis operacionais - tempo de 15 minutos, rotação catódica de 15 rpm e densidades de corrente catódica variando de 35 - 100 mA/cm<sup>2</sup>.

Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> . 2H <sub>2</sub> O ( mol/l )	NiSO <sub>4</sub> . 7H <sub>2</sub> O ( mol/l )	Na <sub>2</sub> citrato ( mol/l )	Observações
0,3000	0,035	0,4025	não ocorreu deposição
0,1000	0,035	0,4025	não ocorreu deposição
0,1000	0,100	0,4025	não ocorreu deposição
0,1000	0,200	0,4025	não ocorreu deposição

Tabela 4.8 - Resultados observados de experimentos realizados em banhos com as seguintes especificações:

- composição do banho - sulfato de amônio 0,13M , fosfato de boro 0,0728M e valores de pH 8,5 - 10,5.
- variáveis operacionais - tempo de 15 minutos, rotação catódica de 15 rpm e densidade de corrente catódica de 35 mA/cm<sup>2</sup>.

Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> . 2H <sub>2</sub> O ( mol/l )	NiSO <sub>4</sub> . 7H <sub>2</sub> O ( mol/l )	Na <sub>2</sub> citrato ( mol/l )	Observações
0,0035	0,035	0,4025	deposição parcial
0,0070	0,035	0,4025	deposição escura
0,0070	0,070	0,4025	boa deposição

Tabela 4.9 - Resultados observados de experimentos realizados em banhos com as seguintes especificações:

- composição do banho - sulfato de amônio 0,13M , fosfato de boro 0,0728M, molibdato de sódio 0,0075M e 0,0150M, citrato de sódio 0,25M e 0,4025M, sulfato de níquel 0,2M e valores de pH 9,5 e 10,5.
- variáveis operacionais - tempo de 15 minutos, rotação catódica de 15 rpm e valores de densidade de corrente catódica variando de 35 até 250 mA/cm<sup>2</sup>.

Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> . 2H <sub>2</sub> O ( mol/l )	Na <sub>2</sub> citrato ( mol/l )	Observações
0,0075	0,2500	deposição com estresse
0,0150	0,2500	depósito escuro
0,0075	0,4000	depósito escuro
0,0100	0,4000	boa deposição
0,0125	0,4000	depósito escuro
0,0150	0,4000	depósito escuro para baixas densidades de corrente e bom para valores mais altos
0,0175	0,4000	depósito escuro para baixas densidades de corrente e bom para valores mais altos
0,0200	0,4000	depósito escuro para baixas densidades de corrente e bom para valores mais altos
0,0225	0,4000	resíduo preto
0,0075	0,4025	deposição com estresse
0,0150	0,2500	depósito escuro

Tabela 4.11 - Eficiências catódicas para eletrólises realizadas com o banho contendo a composição otimizada da Tabela 10 , a 75° C, 15 rpm e 100 mA/cm<sup>2</sup> .

Tempo ( minutos )	Eficiência Catódica ( % )			
	I	II	III	IV
20	73,50	71,32	72,47	71,60
40	65,57	64,68	66,83	65,21
60	58,87	59,72	58,93	58,34
80	55,20	56,84	56,92	55,08
100	53,50	53,36	53,86	52,87
120	53,02	53,09	53,37	52,36

Tabela 4.12 - Eficiências catódicas para diferentes valores de concentração de sulfato de níquel.

Tempo ( min )	E ( % )	E ( % )	E ( % )
	0,150 M	0,175 M	0,200 M
20	68,05	73,50	81,00
40	54,49	65,57	72,40
60	45,53	58,67	65,00
80	40,31	55,20	50,10
100	28,78	53,50	47,2
120	21,42	53,02	43,60

Tabela 4.13 - Eficiências catódicas para diferentes valores de concentração de citrato de sódio, mantendo-se constante a mesma composição do banho da Tabela 4.10, usando 15 rpm, 75°C e densidade de corrente 100mA/cm<sup>2</sup>.

Tempo ( min )	E ( % ) 0,2M	E ( % ) 0,3M	E ( % ) 0,4M	E ( % ) 0,6M	E ( % ) 0,8M
20	69,50	83,30	71,12	69,82	67,20
40	58,98	72,30	55,02	68,60	54,20
60	60,20	64,63	50,25	53,68	46,80
80	46,70	54,37	44,53	45,20	38,20
100	44,0	50,01	42,20	42,8	36,02
120	40,0	48,00	40,11	40,30	34,3

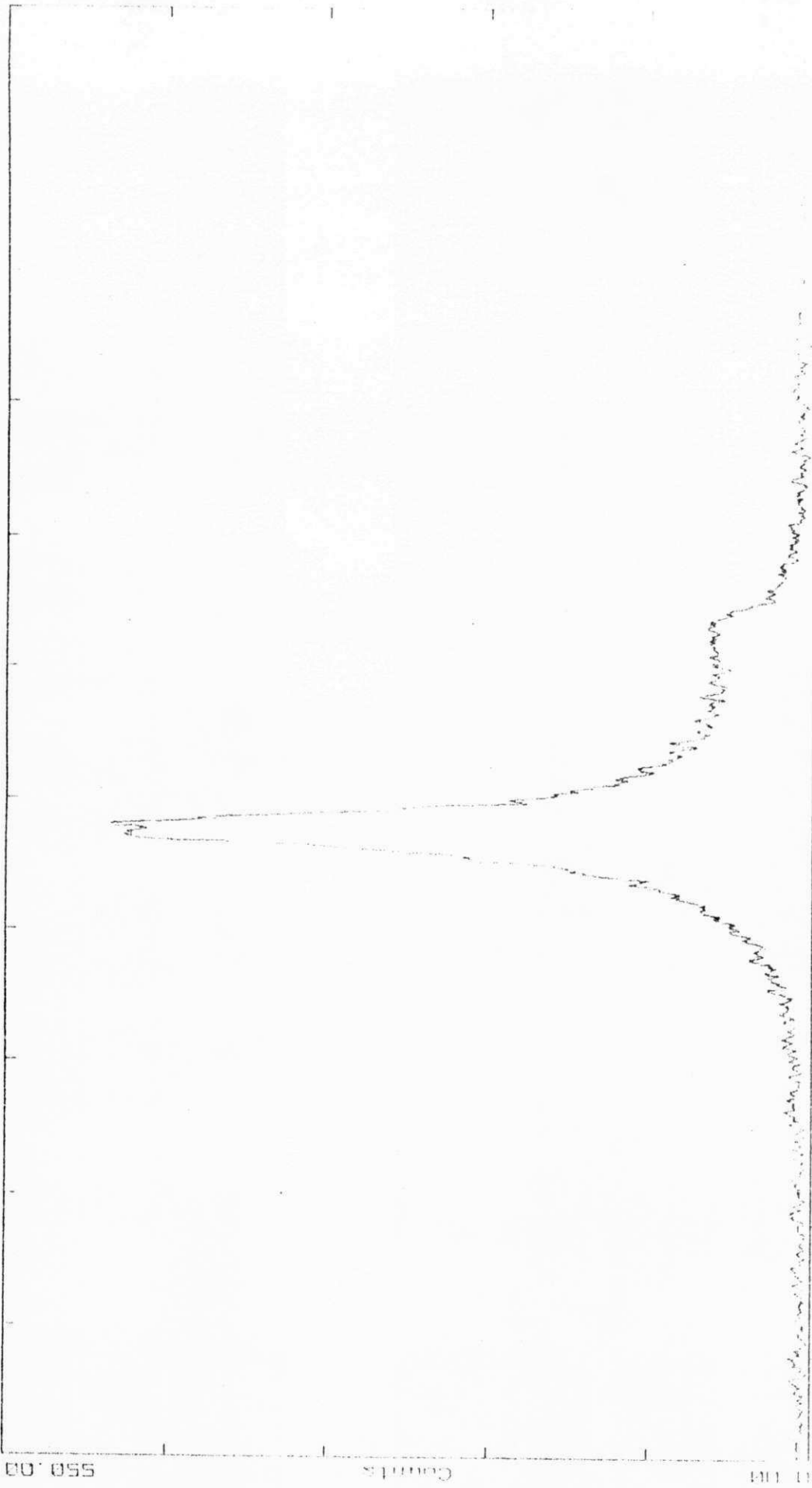
Tabela 4.14 - Eficiências catódicas para diferentes valores de densidades de corrente, em banhos contendo a mesma composição do banho da Tabela 4.10, mantendo-se constante a rotação catódica de 15 rpm, pH 9,5 e temperatura de 75°C.

T (min)	E ( % ) 75mA/cm <sup>2</sup>	E ( % ) 80mA/cm <sup>2</sup>	E ( % ) 100mA/cm <sup>2</sup>	E ( % ) 120mA/cm <sup>2</sup>	E ( % ) 140mA/cm <sup>2</sup>	E ( % ) 160mA/cm <sup>2</sup>
20	69,55	72,50	81,10	73,41	69,70	69,55
40	58,93	72,38	72,40	63,02	64,75	58,93
60	45,46	72,36	65,00	60,39	54,71	45,46
80	43,80	64,52	50,12	43,13	46,97	43,79
100	43,90	60,96	47,21	34,61	44,51	42,91
120	43,90	60,89	47,18	34,52	44,39	42,73

Tabela 4.15 - Eficiências catódicas para diferentes valores de rotação mecânica, em banhos contendo a mesma composição do banho da Tabela 4.10, mantendo-se constante a densidade de corrente de  $100 \text{ mA/cm}^2$ , pH 9,5 e temperatura de  $75^\circ\text{C}$ .

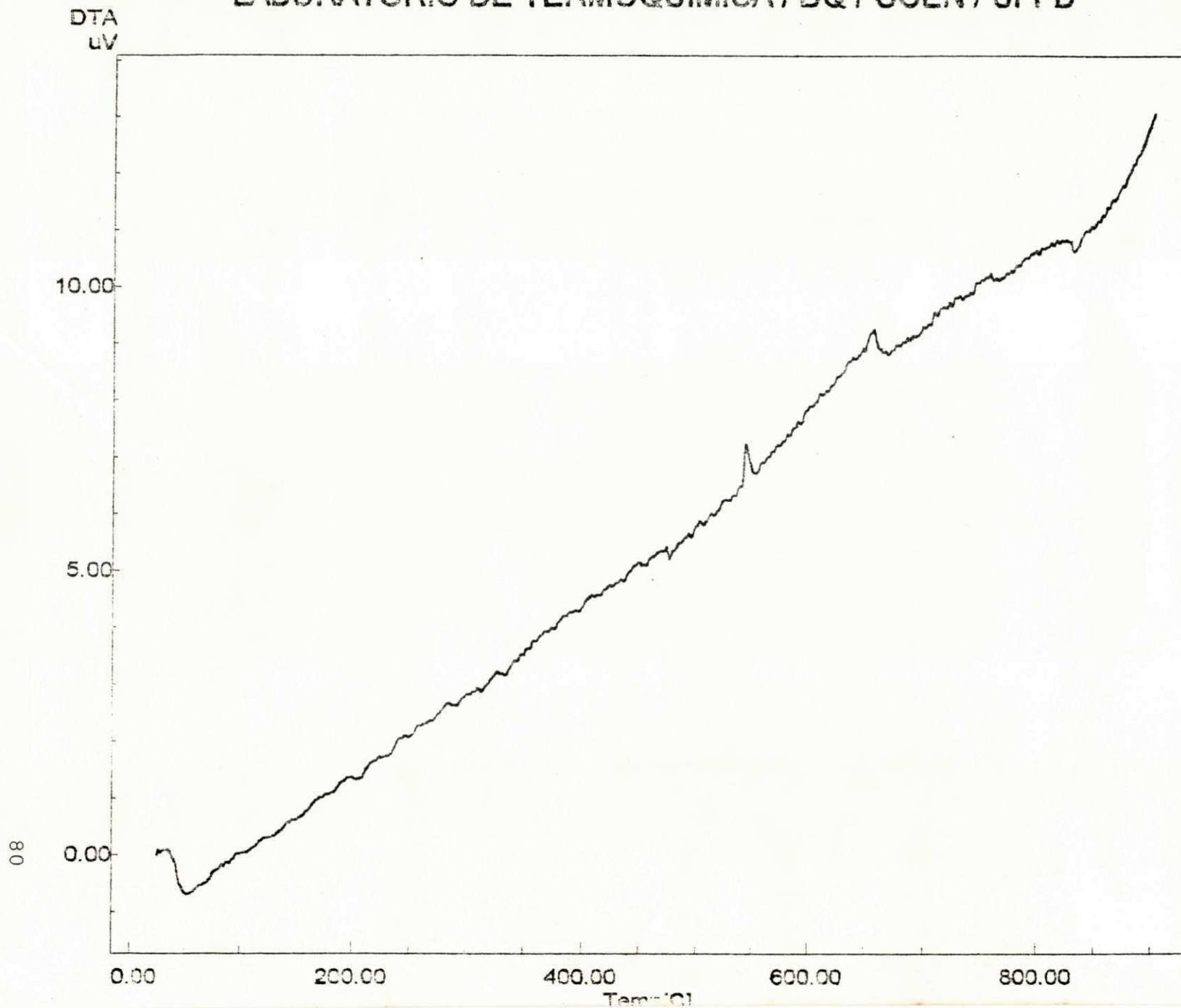
Tempo ( min )	E ( % ) 5 rpm	E ( % ) 10 rpm	E ( % ) 15 rpm	E ( % ) 20 rpm	E ( % ) 40 rpm	E ( % ) 60 rpm	E ( % ) 80 rpm
20	79,10	81,00	73,50	83,40	79,12	69,60	70,40
40	67,30	72,40	65,57	73,20	68,60	61,60	60,30
60	66,20	65,20	58,87	61,20	61,20	55,60	58,80
80	53,90	50,10	55,20	53,30	50,50	51,80	56,20
100	49,20	47,20	53,50	59,10	43,01	44,20	42,70
120	47,50	45,40	53,02	57,80	41,05	42,10	41,30

2-Theta - Scale



25 30 35 40 45 50 55 60 65  
CONJERDAT1\AMOST\_1.RAW AMOST\_1 NI-O-NI S/SACCHARINA PELLO (CT: 1.0s, SS:2.0300dg, NL: 1.540346, TC: 1.0

# LABORATÓRIO DE TERMOQUÍMICA / DQ / CCEN / UFPB



File Name: NI-MO-8.D20  
Detector Type: Shimadzu DTA-50  
Acquisition Date: 96/08/08  
Acquisition Time: 13:42:20

Sample Name: Niquel-Molibdênio-Borr  
Weight: 1.632[mg]

Cell: Platinum  
Operator: Hermano/Lúcia

Temp Program

Rate	Hold Temp	Hold Time
[C/min]	[C]	[min]
10.0	900.0	0.0

Universidade Federal da Paraíba  
Centro Ciências Exatas e da Natureza  
Departamento de Química