

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

JOSÉ EUDES LIMA SANTOS

EFEITO DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS NA ELETRODEPOSIÇÃO DA LIGA Ni-
Mo-P

CUITÉ – PB

2014

JOSÉ EUDES LIMA SANTOS

EFEITO DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS NA ELETRODEPOSIÇÃO DA LIGA Ni-Mo-P

Monografia apresentada ao Curso de Licenciatura em Química da Universidade Federal de Campina Grande, como forma de obtenção do Grau de Licenciatura.

Orientador: Prof. Drº Renato Alexandre Costa de Santana

CUITÉ - PB

2014

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

S237e Santos, José Eudes Lima.

Efeito dos parâmetros operacionais na eletrodeposição da liga Ni-MoP. / José Eudes Lima Santos. – Cuité: CES, 2014.

61 fl.

Monografia (Curso de Licenciatura em Química) – Centro de Educação e Saúde / UFCG, 2014.

Orientador: Renato Alexandre Costa de Santana.

1. Eletrodeposição de Ni-Mo-P. 2. Corrosão - resistência.
3. Banho de citrato. I. Título.

Biblioteca do CES - UFCG

CDU 54

JOSÉ EUDES LIMA SANTOS

EFEITO DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS NA ELETRODEPOSIÇÃO DA LIGA Ni-
Mo-P

Monografia apresentada ao curso de Química para obtenção do grau de licenciatura em
Química

Aprovada em 29 / 07 / 2014

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Wellington Antonio Barbosa
(DF/CCT/UECE)
(Examinador)

Prof^a. Dr^a. Ana Regina Nascimento Campos
(UAE/CES/UFCG)
(Examinadora)

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela força que me deu durante a realização desse trabalho.

A meus pais, que investiram em minha educação.

Aos amigos e professores da UFCG, que proporcionaram momentos enriquecedores, durante a graduação.

Ao prof. Renato Alexandre Costa de Santana, pela orientação desse trabalho.

RESUMO

Neste trabalho foi estudado o efeito da variação dos parâmetros operacionais densidade de corrente, temperatura e pH do banho eletrolítico na eletrodeposição da liga Ni-Mo-P utilizando citrato de sódio como agente complexante em função do comportamento anticorrosivo da mesma, da composição química, microestrutura e morfologia dos revestimentos. A caracterização das camadas foi feita por microscopia eletrônica de varredura (MEV), energia dispersiva de raios X (EDX) e difração de raios X (DRX). Os ensaios de corrosão foram realizados à temperatura ambiente em NaCl 0,1 M pelas técnicas de polarização potenciodiâmica linear (PPL) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Como ferramenta de otimização foi utilizado um planejamento fatorial completo 2^3 associado a metodologia da superfície de resposta (MSR). As propriedades de corrosão e composição química dos revestimentos de Ni-Mo-P obtidos mostraram ser dependentes da densidade de corrente, temperatura e pH do banho eletrolítico. A resistência à corrosão aumentou com o aumento da densidade de corrente e diminuição da temperatura para pH 9,0. Já a morfologia das camadas obtidas e a estrutura de fase foi dependente dos conteúdos de fósforo e molibdênio onde foi verificado a formação de uma estrutura amorfa para a maior porcentagem em massa de fósforo nos revestimentos da liga e de uma estrutura cristalina para maior porcentagem em massa de molibdênio. A ausência de trincas foi verificada para revestimentos com baixo conteúdo de molibdênio e mostrou ser um requerimento necessário para obtenção de eletrodepósitos com boas propriedades de resistência à corrosão. Os resultados revelaram que o revestimento que apresentou melhor resistência à corrosão foi obtido em densidade de corrente 100 mA cm^{-1} , temperatura de $40 \text{ }^\circ\text{C}$ e pH 9,0 com composição de 87 wt.% Ni, 6 wt.% Mo e 7 wt.% P e morfologia nodular.

Palavras-chave: Eletrodeposição de Ni-Mo-P; Resistência à corrosão; Planejamento fatorial; Banho de Citrato

ABSTRACT

In this work, the effect of variation of the operating parameters of current density, temperature and pH of the electrolytic bath on the electrodeposition of Ni-Mo-P using sodium citrate as a complexing agent due to the corrosion behavior of the same, the chemical composition was studied microstructure and morphology of the coatings. The characterization of the layers was done by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray (EDX) and X-ray diffraction (XRD). The corrosion tests were performed at room temperature in 0.1 M NaCl by linear potentiodynamic polarization techniques (PPL) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). As an optimization tool, a complete 23 factorial design associated with response surface methodology (RSM) was used. The corrosion properties and chemical composition of the coatings of Ni-Mo-P showed to be dependent on the current density, temperature and pH of the electrolytic bath. The corrosion resistance increased with increasing current density and decreasing temperature to pH 9.0. Since the morphology of the obtained layers and the phase structure was dependent on the contents of phosphorus and molybdenum, which found the formation of an amorphous structure to a higher percentage mass of phosphorus in the alloy coating and a crystalline structure to a higher percentage by mass molybdenum. The absence of cracks was observed for coatings with a low content of molybdenum and proved to be a necessary requirement for obtaining good properties with electrodeposited corrosion resistance. The results revealed that the coating had the best corrosion resistance was obtained at current density of 100 mA cm⁻¹ at 40 ° C and pH 9.0 with composition of 87 wt.% Ni, 6 wt. 7% Mo and wt.% P and nodular morphology.

Keywords: Electrodeposition of Ni-Mo-P; Corrosion resistance; Factorial design; Citrate Bath

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama hipotético de polarização de Tafel anódico e catódico.	21
Figura 2 Esquema de montagem da célula de eletrodeposição	31
Figura 3. Esquema de montagem da célula de corrosão	32
Figura 4. Gráfico de contorno da resistência à polarização em função da densidade de corrente e da temperatura em pH 9,0.....	41
Figura 5. Gráfico de contorno da corrente de corrosão em função da densidade de corrente e pH do banho em temperatura de 40 °C.	41
Figura 6. Imagens de MEV com ampliação de 1000x mostrando o conteúdo de molibdênio nos depósitos da liga Ni-Mo-P.	42
Figura 7. Gráfico de contorno da porcentagem em peso de níquel nos depósitos em função da densidade de corrente e da temperatura em pH 9,0.	42
Figura 8. Gráfico de contorno da porcentagem em peso de molibdênio nos depósitos em função da densidade de corrente e da temperatura em pH 6,0.	43
Figura 9. Gráfico de contorno da porcentagem em peso de fósforo nos depósitos em função da densidade de corrente e da temperatura em pH 9,0.	43
Figura 10. Gráfico de contorno da eficiência de corrente em função da densidade de corrente e da temperatura em pH 9,0.	44
Figura 11. Difrátogramas de raios-X dos eletrodepósitos de Ni-Mo-P com menor (a) e maior (b) conteúdo de Mo.....	47
Figura 12. Curvas de polarização para o cobre revestido com ligas de Ni-Mo-P obtidas em diferentes conteúdos de molibdênio.....	48
Figura 13. Diagramas de Nyquist para a liga Ni-Mo-P obtidos em uma solução de NaCl 0,1 M em 27 °C com diferentes conteúdos de molibdênio e fósforo.....	49
Figura 14. Modelo do circuito equivalente utilizado para as medidas de impedância.	50
Figura 15. Diagrama de Bode para a liga Ni ₈₇ Mo ₆ P ₇ obtido em NaCl 0,1 M em 27 °C.	51
Figura 16. Diagrama de Bode para a liga Ni ₃₇ Mo ₆₀ P ₃ obtido em NaCl 0,1 M em 27 °C.	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição do banho eletrolítico utilizado na eletrodeposição da liga Ni-Mo-P...	30
Tabela 2. Os fatores e níveis utilizados no planejamento experimental.	33
Tabela 3. Variáveis, níveis, valores para corrente de corrosão, resistência à polarização, eficiência de corrente para o planejamento fatorial 2^3	36
Tabela 4. Resultados da ANOVA para as respostas dos parâmetros.....	38
Tabela 5. Parâmetros de impedância das amostras da liga Ni-Mo-P contendo diferentes Mo wt.% e P wt.% em 0,1 M de NaCl e 27 °C.....	50

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	8
1. INTRODUÇÃO	8
1.1. OBJETIVOS.....	10
1.1.1. Objetivo Geral	10
1.1.2. Objetivos Específicos.....	10
1.2. JUSTIFICATIVA	10
CAPÍTULO 2	12
2. REFERENCIAL TEÓRICO.....	12
2.1. Corrosão: definição e consequências	12
2.2. Conceitos Básicos para entendimento da corrosão.....	13
2.2.1. Características importantes dos metais do ponto de vista da corrosão	14
2.2.2. Características da Solução.....	17
2.3. Técnicas Eletroquímicas para o Estudo do Processo de Corrosão	19
2.3.1. Extrapolação das Retas de Tafel.....	20
2.3.2. Método da Resistência de polarização	21
2.3.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	23
2.4. Eletrodeposição	24
2.4.1. Definição	24
2.4.2. Eletrodeposição de metais.....	25
2.4.3. Eletrodeposição de ligas.....	26
2.4.4. Fatores que afetam as propriedades dos depósitos	27
CAPÍTULO 3	30
3. METODOLOGIA.....	30
3.1. Banho eletrolítico.....	30
3.2. Célula eletroquímica	30
3.3. Medidas eletroquímicas	31
3.4. Eficiência de corrente	32
3.5. Planejamento experimental	33
3.6. Composição química.....	34
3.7. Morfologia da liga	34
3.8. Análise de Difração de Raios-X (DRX)	34
CAPÍTULO 4	36

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
4.1. Estudo da influência das variáveis de entrada sobre as respostas pela Metodologia da Superfície de Resposta.....	39
4.1.1. Efeito da densidade de corrente.....	39
4.1.2. Efeito do pH.....	44
4.1.3. Efeito da temperatura.....	45
4.2. Análise de DRX dos depósitos de Ni-Mo-P.....	46
4.3. Medidas de corrosão.....	47
4.4. Estudos de espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	48
5. CONCLUSÃO.....	53
6. REFERÊNCIAS.....	54

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

Os revestimentos metálicos obtidos por eletrodeposição apresentam propriedades superiores comparados a materiais simples e, por isso, têm ampla aplicabilidade. Contudo, a escolha dos elementos metálicos que serão codepositados é feita de acordo com a aplicação a que se destina o revestimento. Sendo assim, o revestimento é aplicado para resolver um determinado problema. Um dos problemas recorrentes na sociedade é a corrosão dos materiais, principalmente, os metálicos, pois vivemos em uma sociedade dependente dos metais. Para resolver esse problema tem-se estudado revestimentos de ligas metálicas binárias e ternárias resistentes à corrosão para proteger os materiais. As propriedades dessas ligas, tais como resistência à corrosão, dependem da composição da liga, de sua microestrutura, morfologia e dos elementos da liga (ALLONGUE & MAROUN, 2006; ZANDER & KOSTER, 2004; LIU et al., 2007). Em relação à microestrutura, as ligas metálicas amorfas que são ligas de uma fase simples têm maior resistência à corrosão do que as cristalinas com composição elementar similar, uma vez que elas não têm fronteiras de grãos e defeitos cristalinos que poderiam atuar como sítios de iniciação da corrosão (GAVRILOVIC et al., 2011) em virtude de sua homogeneidade química. A estrutura dessas ligas, como a de um metal amorfo, consiste de uma distribuição aleatória dos átomos (CREMASCHI et al., 2002). Enquanto os materiais nanocristalinos devem ter uma resistência à corrosão muito baixa por causa de sua enorme quantidade de fronteiras de grãos que atuam como caminhos de corrosão preferencial podendo acelerar a corrosão pela formação de um grande número de células micro-eletróquímicas com a matriz (GAO et al., 2004; HONG et al., 2010). Assim, é preferível obter ligas metálicas amorfas para utilizar como revestimentos resistentes à corrosão.

O método mais comumente utilizado para produção dessas ligas metálicas é o processo de eletrodeposição. Esse processo eletroquímico consiste na redução dos íons metálicos, geralmente complexos, em um substrato condutor. Os íons metálicos são provenientes de uma solução aquosa dos sais dos metais. O processo é realizado em uma célula de três eletrodos e a redução ocorre pela aplicação de uma diferença de potencial por uma fonte de energia externa. As propriedades dos filmes, assim obtidos, dependem da concentração do eletrólito, pH, densidade de corrente, potencial de deposição e uso de aditivos.

O revestimento mais utilizado para proteger os materiais contra a corrosão é o revestimento de cromo duro, mas o banho eletrolítico utilizado para obtenção deste revestimento contém espécies de cromo (VI) que são altamente tóxicas e cancerígenas (BELTOWSKA-LEHMAN et al., 2008; HAMID, 2003). Assim, é preciso buscar alternativas para substituí-lo.

Uma das alternativas são os revestimentos obtidos por eletrodeposição contendo molibdênio ou tungstênio. Como o molibdênio tem custo relativamente mais baixo do que o tungstênio e apresenta propriedades semelhantes como alta dureza, excelente resistência à corrosão e alto ponto de fusão (OKADO et al., 1999), ele é preferencialmente escolhido. A liga Ni-Mo é um candidato em potencial para substituir os revestimentos de cromo duro e é caracterizada por elevada dureza, alta resistência ao desgaste, resistência térmica e à corrosão, e boas propriedades catalíticas para a reação de evolução de hidrogênio (REH) em meio alcalino (BELTOWSKA-LEHMAN et al., 2011). Por isso pode ser aplicada como materiais de proteção, por exemplo, nas indústrias automotiva e de aviação, para partes de várias máquinas que operam em temperaturas elevadas e ambientes agressivos, bem como eletrodos para as reações de evolução de hidrogênio (ALLAHYARZADEH M.H. a et al, 2011) e, também, pode ser utilizada como catalisador para hidrocessamento de óleos aromáticos e hidrogenação de benzeno na fase gasosa (BELTOWSKA-LEHMAN et al., 2011).

Além da liga binária Ni-Mo, revestimentos da liga de Ni-P obtidos por eletrodeposição ou pelo método de deposição autocatalítica apresentam propriedades magnéticas, de resistência mecânica, boa resistência à corrosão e ao desgaste tendo, portanto, ampla aplicabilidade (CROUSIER et al., 1994). Essas propriedades podem ser melhoradas ainda mais pela adição de um terceiro elemento ao sistema binário para formar uma liga ternária o que só dependerá da aplicação. Um exemplo de liga ternária é a liga Ni-Mo-P que é obtida pela adição de molibdênio ao sistema binário Ni-P e apresenta propriedades superiores às ligas Ni-P e Ni-Mo (LU & ZANGARI, 2002; HASSAN & HAMID, 2013; MELO et al., 2012).

Como ferramenta de otimização do processo de eletrodeposição de ligas metálicas, como a liga Ni-Mo-P, pode ser utilizado o planejamento fatorial que permite que os fatores sejam simultaneamente variados ao mesmo tempo e não um a um como nos métodos clássicos e, assim, podem-se observar as interações antagônicas e a sinergia envolvida nos fatores analisados. Associado ao planejamento fatorial experimental é utilizada a metodologia de superfície de respostas (MSR) que consiste em uma coleção de técnicas matemáticas e estatísticas utilizada para desenvolvimento, melhoramento e otimização de processos. Ela

pode ser usada para avaliar a significância relativa de muitos fatores que são afetados por interações complexas (MURAT et al., 2002; CUETOS et al., 2007). O principal objetivo da MSR é determinar as condições ótimas de operação para um sistema ou determinar uma região que satisfaça as especificações operacionais (RAVIKUMAR et al., 2005).

1.1. OBJETIVOS

1.1.1. Objetivo Geral

Desenvolver o banho eletrolítico e otimizar os parâmetros de operação para obtenção da liga Ni-Mo-P, caracterizando quanto à sua dureza e resistência à corrosão.

1.1.2. Objetivos Específicos

- ✓ Desenvolver um banho preliminar para eletrodepositar ligas de Ni-Mo-P;
- ✓ Otimização as condições de operação (densidade de corrente, pH e temperatura do banho) para eletrodeposição da liga Ni-Mo-P;
- ✓ Analisar a morfologia das superfícies das ligas depositadas e suas composições;
- ✓ Estudar o efeito da corrosão sobre as ligas obtidas por diferentes técnicas.

1.2. JUSTIFICATIVA

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

A descoberta de reservas gigantes de petróleo e gás na camada do pré-sal trouxe um grande desafio para o país, à Petrobras e à comunidade científica brasileira: transpor o patamar tecnológico para viabilizar a exploração em poços situados a 300 quilômetros da costa, sob uma camada de até 3 mil metros de água e 4 mil metros de sal e sedimentos. As refinarias em todo o Brasil necessitam cada vez mais de revestimentos que atendam requisitos como resistência química e mecânica, alta produtividade e baixos custos (COPPE, 2011).

A conseqüência da corrosão pode ser apenas de ordem econômica, com a manutenção ou substituição dos materiais corroídos, como é o caso da corrosão de tubulações residenciais, veículos, eletrodomésticos, etc. Mas, em outros casos, a corrosão poderá ocasionar graves acidentes com sérias conseqüências, tanto para a preservação da natureza quanto do homem,

pode-se citar como exemplos, a perfuração de tubulações utilizadas no transporte de combustíveis, como também, a queda de pontes e viadutos, que podem causar incêndios ou contaminação. Portanto é notável a importância da corrosão tanto do ponto de vista tecnológico como do ponto de vista social.

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

CAPÍTULO 2

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1. Corrosão: definição e consequências

Uma vez que os átomos dos metais estão presentes na natureza em compostos químicos, isto é, minerais, de forma que para extraí-los desses minerais é requerida uma determinada quantidade de energia. Essa mesma energia será emitida durante as reações químicas que produzem a corrosão e o metal retornará ao seu estado combinado em compostos químicos que são similares ou mesmo idênticos aos minerais dos quais foram extraídos (JONES, 1996). Assim, a corrosão é um processo natural e como todo processo natural tende para o menor estado de energia possível (DAVIS, 2000). Ela é definida como destruição (UHLIG), deterioração (STANSBURY & BUCHANAN), degradação (AHMAD) dos materiais resultante de suas interações/reações com o ambiente. Estes materiais podem ser metais, polímeros e cerâmicas que são utilizados na construção de máquinas, equipamentos de processos e outros produtos manufaturados e os ambientes são gases ou líquidos (STANSBURY & BUCHANAN, 2000). Os ambientes corrosivos típicos são o ar e a umidade, sal, água do mar, atmosfera natural, urbana, marinha e industrial, vapores e gases, amônia, sulfeto de hidrogênio, dióxido de enxofre e óxidos de nitrogênio, ácidos, álcalis, etc. (AHMAD, 2006). No caso de um metal, a reação de corrosão é representada pela seguinte equação:



onde M é um metal qualquer.

As consequências da corrosão são de ordem econômica e de segurança, ambiental, etc. Devido à corrosão, máquinas, equipamentos e produtos funcionais podem falhar causando danos de tal maneira que podem resultar em lesão pessoal (STANSBURY & BUCHANAN, 2000). Exemplos de tais consequências vão desde o desligamento de máquinas que podem causar vários problemas a indústria e ao consumidor a perdas de produtos, de eficiência, contaminação de produtos químicos e farmacêuticos e riscos nucleares (AHMAD, 2006). Por isso é importante estudá-la, a fim de evitar ou minimizar problemas sociais relacionados com a vida humana e segurança, os custos da corrosão, a conservação dos materiais e melhor entender esse fenômeno já que vivemos em uma sociedade dependente de metais.

2.2. Conceitos Básicos para entendimento da corrosão

Agora que já foi visto a definição de corrosão, suas consequências e a importância de estudá-la serão apresentados alguns conceitos básicos importantes para entendimento da corrosão que incluem os principais comportamentos possíveis que um metal pode apresentar quando imerso em uma solução, o essencial para que a corrosão ocorra, fatores metalúrgicos importantes que influenciam o comportamento de corrosão, a tendência inerente de um metal a corroer (i. e. sua reatividade), tendência dos metais a formar produtos de corrosão, características importantes da solução com respeito a corrosão e determinação das taxas de corrosão e seus limites permitidos.

Quando um metal é imerso (no caso de corrosão em meio aquoso) em um ambiente, ele pode comporta-se de três formas possíveis. Ser imune aquele ambiente (não reativo), ativo ou passivo (DAVIS, 2000). O comportamento imune, como o próprio nome diz, o metal é imune em um ambiente. O que significa que para essa combinação de metal e ambiente resultar em comportamento imune é que não há reação do metal, tampouco corrosão do mesmo. Esse comportamento é uma consequência da estabilidade termodinâmica do metal nesse ambiente particular, o que implica que a reação de corrosão não ocorre espontaneamente. Metais que mostram esse comportamento são denominados metais nobres. Dentre eles, incluem-se o ouro, a prata e a platina. Outro possível comportamento é que o metal é corroído na solução. O comportamento do metal é descrito como ativo. Nesse caso, o metal dissolve-se na solução para formar produtos de corrosão solúveis e não protetores. Como esses produtos não são capazes de prevenir a subsequente corrosão ou dissolução do metal na solução, ela continua. Esse tipo de corrosão é caracterizado por alta perda de massa do metal diferente do comportamento imune em que não há perda nem ganho de massa. No comportamento passivo, na imersão do metal na solução há uma reação, ou seja, o metal é corroído, mas um comportamento passivo é observado. Esse fato deve-se a formação de um filme protetor a partir do produto de corrosão que é insolúvel. Esse filme protetor, conhecido como filme passivo, limita a taxa de reação a níveis muito baixos. Contudo, a resistência à corrosão, neste caso, depende da integridade desse filme protetor. De fato, se esse filme protetor é quebrado ou dissolvido o metal volta a apresentar comportamento ativo e sua rápida dissolução pode ocorrer. Portanto, o comportamento de corrosão desejado do ponto de vista do controle à corrosão é o comportamento imune ou passivo e aquele que deve ser evitado é o ativo.

A formação de uma célula de corrosão é essencial para que a corrosão ocorra (AHMAD, 2006). Ela é composta por quatro componentes: anodo, catodo, eletrólito (caminho iônico da corrente) e metal (caminho eletrônico) (AHMAD, 2006; DAVIS, 2000). O anodo é um dos dois diferentes eletrodos de metal em uma célula eletrolítica, representado como o terminal negativo da célula e é, geralmente, onde a corrosão ocorre. Nele os elétrons são liberados. O cátodo é o eletrodo que é representado em uma célula eletrolítica com o terminal positivo. Nele ocorrem reações catódicas ou de redução e os elétrons são consumidos. O eletrólito é uma solução eletricamente condutora (por exemplo, solução de sal) que deve estar presente para que ocorra a corrosão, ou seja, ele permitirá o fluxo de corrente entre o catodo e o anodo fechando o circuito elétrico. Dessa forma, o catodo e anodo estarão conectados através do eletrólito por um caminho de corrente iônica e através do metal por elétrons. A reação eletroquímica ocorrerá à medida que houver a transferência de elétrons de uma espécie para a outra promovendo o fluxo de corrente direta através da célula de corrosão. A corrente direta na célula de corrosão se moverá através da solução por um caminho iônico, enquanto no metal se moverá por um caminho eletrônico. Na solução da célula de corrosão a corrente flui do anodo para o catodo pelo movimento de íons carregados na solução, podendo ser ânions ou cátions. Os íons carregados positivamente (cátions) movem-se do anodo para o catodo e os íons carregados negativamente (ânions) movem-se do catodo para o anodo. Esse movimento de íons carregados permite o fluxo de corrente através da solução, ou seja, eles são o veículo para o fluxo de corrente através dessa porção da célula de corrosão. No metal da célula de corrosão, a corrente direta move-se através de um caminho eletrônico (elétrons). Os elétrons, gerados no anodo por uma reação de oxidação, movem-se para o catodo onde são consumidos por reações de redução. A corrosão só ocorrerá se todos esses componentes estiverem presentes e sua taxa será controlada pelo equilíbrio líquido entre todos eles. Isso significa que se uma reação de redução é reduzida, em contra partida a reação de dissolução diminuirá. Uma resistência no caminho iônico ou eletrônico minimizará a reação de corrosão pelo limite da quantidade de corrente que poderá fluir pela célula de corrosão. A eliminação de quaisquer desses componentes da celular de corrosão para a reação de corrosão (DAVIS, 2000).

2.2.1. Características importantes dos metais do ponto de vista da corrosão

Para entender o processo de corrosão dos metais é essencial o conhecimento das características que afetam seu comportamento de corrosão. Tais como características metalúrgicas, reatividade inerente e tendência a formar produtos de corrosão insolúveis.

As características metalúrgicas importantes a serem consideradas é a estrutura cristalográfica dos metais, as fronteiras de grãos, misturas de metais e estruturas multifásicas, microestrutura, efeito de inclusões e precipitados, efeito da condutividade, efeito do tratamento térmico e efeito da soldagem.

Os metais são cristalográficos na natureza, ou seja, os átomos do metal estão organizados de um modo ordenado e estruturado ao longo do cristal do metal (DAVIS, 2000). Diferentes tipos de empacotamento dos átomos nos cristais do metal resultam em estruturas diferentes. Exemplos de tais estruturas são a cúbica de face centrada (FCC), empacotamento compacto hexagonal (HCP) e cúbica de corpo centrado (BCC). Nessas estruturas, células unitárias, os átomos do metal têm um arranjo muito bem definido, ordenado em relação ao outro e que se repete. O cristal do metal pode ser montado pela união de camadas de planos que tem um arranjo idêntico de átomos de metal dentro dele para construir o volume global do cristal. A aparência da superfície desse cristal do metal, em escala atômica, depende do ângulo dos planos que interceptam a superfície. Dessa forma, se a superfície é paralela ao ângulo dos planos, então só um plano atômico simples é exposto ao longo da superfície. Por outro lado, quando o ângulo de interseção dos planos com a superfície aumenta, mais e mais bordas dos planos são expostas. Como consequência, a energia de ligação desses átomos localizados na borda dos planos (átomos terminais) torna-se menor do que a dos átomos no plano de forma que a reatividade do metal e sua resistência à corrosão são afetadas.

Até aqui foram considerados materiais que são formados por cristais simples e idênticos. Mas muitos materiais utilizados em trabalhos não são constituídos por cristais simples sendo compostos de muitos cristais individuais ou grãos. Esses grãos do metal têm planos característicos da estrutura do cristal daquele metal e os planos de grão a grão não estão na mesma orientação o que dá origem a fronteiras de grãos entre os cristais adjacentes. Estas são uma área de transição de orientação cristalográfica de um grão para com o grão vizinho. São, ainda, locais de descontinuidade estrutural e podem ter, também, diferenças químicas e microestruturais com relação a maior parte dos grãos o que pode afetar a resistência à corrosão do material.

Os metais puros têm muitas aplicações, mas misturas de diferentes metais são trabalhadas mais comumente. Isso por que essa mistura intencional de metais é realizada com o intuito de obter propriedades desejáveis não observadas usando metais simples. Essa mistura intencional de metais é denominada ligas. Porém, a microestrutura resultante dessas ligas pode variar muito. Quando os elementos são completamente solúveis um no outro será observada a formação de uma estrutura homogênea e de fase simples. Já quando os metais

apresentam solubilidade limitada, a liga resultante é multifásica, isto é, é composta por várias fases diferentes. Como consequência, cada fase tem sua estrutura cristalográfica característica e composição química. Assim, quando essas estruturas são expostas a um ambiente corrosivo essas diferentes fases exibirão diferentes comportamentos de corrosão o que leva a corrosão preferencial de um constituinte específico da liga. Outro problema que pode resultar em variação local na resistência à corrosão de ligas é a presença de precipitados e impurezas que são fases com propriedades eletroquímicas muito diferentes. Exemplos de precipitados indesejáveis são óxidos e sulfetos que precipitam no metal a partir do oxigênio e enxofre dissolvidos no processo de produção do metal. A formação de precipitados também ocorre como resultado do tratamento térmico que é utilizado para melhorar propriedades como dureza e resistência e, também pela soldagem que envolve o aquecimento local de um material, o que pode conduzir a transformações de fase e formação de precipitados secundários (DAVIS, 2000).

Outra característica importante dos metais do ponto de vista da corrosão é sua condutividade, pois os metais fornecem um caminho eficiente para o transporte de elétrons do anodo para o catodo. Se o metal ou liga não é um bom condutor o fluxo de corrente será reduzido o que limita a corrosão do material como foi visto anteriormente. Metais altamente condutores apresentam menor resistividade, pois resistividade e condutividade são relações inversas, isto é, maior resistividade resulta em menor condutividade (DAVIS, 2000).

O trabalho a frio dos metais é outra característica metalúrgica importante que afeta a corrosão dos materiais. Nesse processo o material é plasticamente deformado para alguma forma desejável. Isso leva a formação de grãos alongados e altamente deformados e uma diminuição na resistência à corrosão e, também pode introduzir tensão residual que torna o material susceptível à rachadura de tensão de corrosão (DAVIS, 2000).

A reatividade inerente dos metais também é uma característica dos metais importante do ponto de vista da corrosão, pois cada metal tem sua própria tendência inerente a corroer. Essa característica é entendida melhor quando se observa como os metais são encontrados na natureza, pois na natureza eles se apresentam na sua forma mais estável, ou seja, de menor energia. De fato, a maioria dos metais é encontrada na natureza na forma de óxidos revelando que esta é sua forma termodinâmica mais estável. Alguns metais, por outro lado, como o ouro e a prata, são muito nobres (pouco reativos) e tem pequena tendência a corroer. Eles podem ser encontrados na natureza em seu estado metálico. Um modo alternativo para expressar a reatividade inerente deles é observar a quantidade de energia requerida para converter um metal de seu óxido. Mais energia é requerida para metais mais ativos, enquanto para os mais

nobres que têm pequena tendência a formar seus óxidos são mais facilmente convertidos de um óxido do metal, ou seja, menos energia é requerida.

A reatividade inerente dos metais é representada por uma classificação formal denominada série de força eletromotriz (f.e.m). Em uma tabela de série de força eletromotriz para muitos metais, os mais nobres estão no topo da série de f.e.m e têm os potenciais de eletrodo padrão mais positivos. Já os mais ativos estão no fim da tabela ou parte inferior da série e têm os potenciais de eletrodo padrão mais negativos. Todos esses potenciais de eletrodo padrão são referidos ao valor para o eletrodo padrão de hidrogênio (EPH) que é tomado como zero por convenção aceita internacionalmente. Os valores de potencial de eletrodo padrão são determinados para uma configuração especial de condições, ou seja, o potencial padrão é para o equilíbrio do metal puro com seus próprios íons em uma concentração específica, de forma que nenhuns outros íons são considerados no equilíbrio. Através de cálculos termodinâmicos obtêm-se os potenciais de eletrodo padrão para cada metal sob essas condições específicas. A série de f.e.m é mais utilizada para indicar a reatividade inerente de metais, mas pode ser utilizada para muitas aplicações de corrosão que tratam com reações mistas, isto é, não só reações do metal com seus próprios íons, mas também as reações do metal com outras espécies presentes na solução, como por exemplo, íons hidrogênio ou oxigênio. Em geral, a série de f.e.m classifica os metais com respeito a sua tendência a reagir. Dessa forma, metais na parte superior da série (topo) são mais resistentes à corrosão e apresentam menor tendência a serem oxidados do que aqueles localizados na parte inferior. Assim, para uma solução corroer um metal que está localizado mais alto na série seu poder oxidante deve ser maior em ordem, enquanto para metais mais ativos da série uma solução com baixo poder oxidante é requerida (DAVIS, 2000).

2.2.2. Características da Solução

Até agora foram tratadas só características dos metais e nenhuma consideração com relação a espécies formadas durante a reação de corrosão e características da solução foram abordadas. No decorrer da reação de corrosão substâncias são produzidas e elas exercem influência sobre o controle de corrosão. Essas substâncias são denominadas produtos de corrosão que podem ser solúveis ou insolúveis. A formação de substâncias solúveis leva a perda de massa do substrato e sua conseqüente deterioração. Já a formação de substâncias insolúveis pode retardar a taxa de corrosão do material. Isso dependerá das características desse produto de corrosão como sua estabilidade, o grau de proteção promovido pelos produtos sólidos, aderência à superfície do metal, densidade e porosidade. Produtos insolúveis

que são pouco densos e que podem ser porosos, por exemplo, previnem pouco ou não protegem a corrosão subsequente. A tendência a formar um produto insolúvel é expressa como produto de solubilidade que define a concentração de íons metálicos dissolvidos. Como por exemplo, temos a formação de hidróxido insolúvel de um metal representada a seguir.



Como pode ser visto pela Equação 2, com o aumento da concentração do íon metálico e do pH, a probabilidade de formação de um produto insolúvel aumenta.

O comportamento de corrosão da combinação metal/ambiente é determinado não só pelas características do metal, mas pelo conjunto de característica deste e da solução. As características importantes da solução aquosa incluem condutividade da solução, acidez e alcalinidade, poder oxidante, grau de ionização e solubilidade.

Como já foi abordado anteriormente, um dos requerimentos para a célula de corrosão é um caminho condutor iônico entre o anodo e o catodo, ou seja, é o caminho pelo qual ocorre o fluxo de corrente do anodo para o catodo decorrente do movimento de íons carregados positivamente e negativamente. O movimento desses íons é influenciado pelas propriedades da solução. Uma delas é a condutividade da solução. Ela é uma medida da habilidade para o transporte de corrente. De modo que, soluções altamente condutoras transportam corrente facilmente ao contrário de soluções com baixa condutividade que transportam corrente com muito menos eficiência. O transporte ineficiente de corrente em soluções pouco condutoras é devido à resistividade da solução. Assim, se a condutividade aumenta, a resistividade diminui e vice-versa. Portanto, a condutividade é inversamente proporcional à resistividade. Isso implica para a corrosão que se a resistência do caminho iônico é menor, então há menos resistência na célula de corrosão de forma que a taxa de corrosão pode proceder mais rapidamente.

Outra característica importante da solução é sua acidez ou alcalinidade relativa, visto que sua corrosividade é grandemente afetada para metais particulares. Isso por que alguns metais são resistentes a ambientes alcalinos, enquanto outros não. Como exemplo, temos o níquel que é resistente a ambientes altamente alcalinos. Por outro lado, o alumínio é severamente corroído nestas mesmas condições.

O poder oxidante da solução também é uma importante característica do ponto de vista da corrosão. Este é uma medida da tendência relativa da solução a corroer ou oxidar metais. Uma solução com baixo poder oxidante só corrói metais que têm potenciais de eletrodo padrão mais negativos da série de força eletromotriz. Já soluções com alto poder oxidante corroem quase todos os metais exceto aqueles com potenciais de eletrodo padrão mais

positivos na série de força eletromotriz. Dessa forma, a faixa de poder oxidante encontrada em um ambiente aquosa é de extremamente oxidante a extremamente redutor. Isso porque o poder oxidante é uma propriedade inerente das espécies químicas. Assim, um ambiente aquoso pode ser altamente oxidante para uma determinada espécie química em determinadas condições, mas redutor para outras condições.

A corrosividade de um ambiente é fortemente dependente do grau de dissociação ou ionização das espécies na solução. Isso acarretará em uma maior ou menor taxa de corrosão, pois as espécies iônicas são mais reativas do que as substâncias das quais elas tiveram origem. A dissociação ou ionização é dependente de outra propriedade da solução, a solubilidade. Ela é uma medida da quantidade de íons ou gás em solução (DAVIS, 2000).

2.3. Técnicas Eletroquímicas para o Estudo do Processo de Corrosão

No estudo dos processos corrosivos para se verificar se um metal, num determinado meio, irá ou não corroer é utilizado como grandeza de medida o potencial de corrosão. Dessa forma, comparando-se o potencial de corrosão com o potencial de equilíbrio do metal, pode-se verificar se o metal tem tendência ou não para sofrer corrosão. Se o potencial de corrosão for menor que o potencial de equilíbrio, o metal não corroerá. Por outro lado, se o potencial de corrosão for maior que o potencial de equilíbrio, o metal corroerá. Porém, o conhecimento do potencial de corrosão trata-se de um estudo termodinâmico que prevê apenas se uma reação irá ou não ocorrer, não informando sobre seus mecanismos ou sobre sua velocidade. Para isso, é necessário conhecer a velocidade de corrosão ou taxa de corrosão, ou ainda, a densidade de corrente de corrosão (WOLYNEC, 2003).

Quando um metal é colocado em uma solução corrosiva, ele se dissolverá a uma taxa finita, equivalente a sua taxa de corrosão ou corrente de corrosão, i_{corr} , e exibe um potencial, chamado potencial de corrosão, E_{corr} . O potencial de corrosão (E_{corr}) pode ser medido simplesmente com relação a um eletrodo de referência. Por outro lado, a corrente de corrosão (i_{corr}) não pode ser medida diretamente como um fluxo de corrente. Sendo assim, a corrente de corrosão só pode ser medida através de métodos indiretos (WALTER, 1977) como, por exemplo, técnicas eletroquímicas tais como extrapolação das retas de Tafel, medida da resistência à polarização e impedância que são realizadas em sistema de célula de três eletrodos formado pelo metal que será corroído como o eletrodo de trabalho, um eletrodo de referência e um eletrodo auxiliar, todos imersos em uma solução de teste. O metal a ser corroído é perturbado por uma perturbação externa e a resposta resultante registrada. Isso pode ser feito de dois modos gerais. No primeiro, pelo controle do potencial do metal

corroendo e medida da corrente da célula (potenciostático) e, no segundo, pelo controle da corrente da célula e medida do potencial do metal (galvanostático). Os métodos eletroquímicos a serem utilizados dependem do tipo de corrosão estudada. Para estudar a corrosão uniforme são utilizados os métodos de polarização. Os mais utilizados são a extrapolação de Tafel, resistência à polarização e impedância eletroquímica. Já para estudar a corrosão por pite, os métodos mais comuns de polarização são a polarização potenciodinâmica cíclica, polarização galvanostática cíclica e polarização potenciostática (YANG, 2008).

2.3.1. Extrapolação das Retas de Tafel

Se um eletrodo é polarizado para potenciais suficientemente grandes ambos em direções anódica e catódicas há uma relação linear entre E (potencial) e $\log i$ (logaritmo da corrente) o que foi observado por Tafel. As regiões em que tais relações existem são denominadas regiões de Tafel e matematicamente essa relação é dada pela seguinte equação:

$$i = i_{corr} \left[\exp \left\{ \frac{2.303(E - E_{corr})}{\beta_a} \right\} - \exp \left\{ \frac{2.303(E - E_{corr})}{\beta_c} \right\} \right] \quad (3)$$

em que i é a corrente, i_{corr} é a corrente no potencial de corrosão, E_{corr} , E é o potencial aplicado, β_a e β_c são os declives anódicos e catódicos de Tafel, respectivamente, do gráfico de E - $\log i$ nas regiões de Tafel (YANG, 2008) e o sobrepotencial $E - E_{corr} = \eta$ (WOLYNEC, 2003). Na Figura 1 é mostrado um gráfico da corrosão de um metal que mostra comportamento de Tafel quando polarizado.

Para valores de η tipicamente entre 100 mV e 500 mV na direção anódica, ou seja, η_a , a Equação 2 pode ser reescrita como

$$\eta_a = \beta_a \log \frac{i}{i_{corr}} \quad (4)$$

e similarmente na direção catódica, isto é, η_c , a Equação 2 torna-se

$$\eta_c = -\beta_c \log \frac{i}{i_{corr}} \quad (5)$$

Nos casos em que o comportamento de Tafel é observado i_{corr} pode ser determinado pela extrapolação das regiões ou anódica ou catódica ou de ambas para E_{corr} .

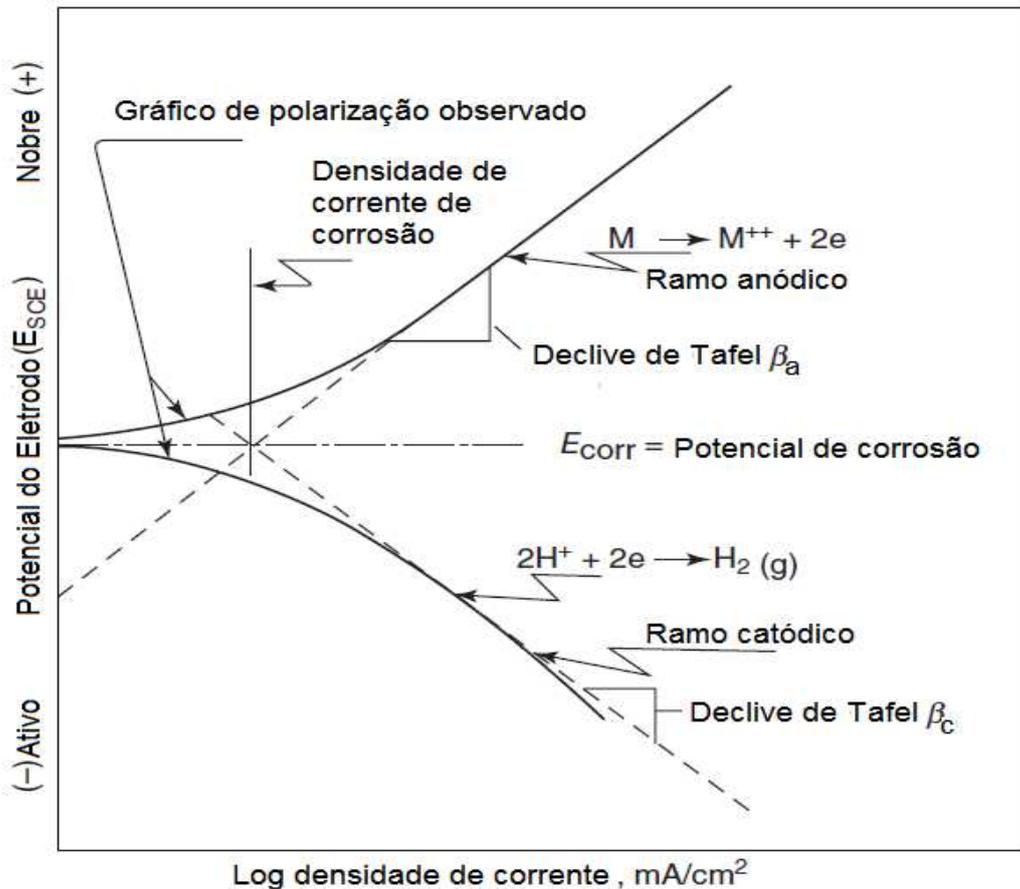


Figura 1. Diagrama hipotético de polarização de Tafel anódico e catódico.

Nesse método, o potencial de corrosão é o primeiro a ser medido por cerca de uma hora ou até que o eletrodo estabilize. Então é aplicado um sobrepotencial de 500 mV em ambas as direções catódicas e anódicas a partir do potencial de corrosão a uma taxa constante de 0,6 V/h. Ao final da medida as informações obtidas são a corrente de corrosão (i_{corr}) e os declives de Tafel anódico e catódico (YANG, 2008).

2.3.2. Método da Resistência de polarização

O termo resistência de polarização (R_p) foi proposto por Stern em 1958 (WOLYNEC, 2003) e é definido como a resistência do espécime à oxidação durante a aplicação de um potencial externo (KOLEVA et al., 2005). O R_p é definido matematicamente (YANG, 2008) como:

$$R_p = \left(\frac{\Delta E}{\Delta I} \right)_{E_{corr}} \quad (6)$$

e sua relação com as constantes de Tafel (KOLEVA et al., 2005) é dado por:

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3(I_{corr})(\beta_a + \beta_c)} \quad (7)$$

onde $\Delta E/\Delta I$ é o declive da região linear ($= R_p$), E é expresso em V, I é expresso em μA , β_a é a constante de Tafel anódica expressa em V dec^{-1} , β_c é a constante de Tafel catódica expressa em V dec^{-1} , I_{corr} é a corrente de corrosão em μA , $\Delta E = E - E_{corr}$ (diferença entre o potencial aplicado e o potencial de corrosão) e ΔI (diferença entre as correntes anódica e as catódicas). O rearranjo da Equação 8 resulta em:

$$I_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3(\beta_a + \beta_c)} \frac{\Delta I}{\Delta E} = B \frac{1}{R_p} \quad (8)$$

Pode ser visto pela Equação 8 que a corrente de corrosão é diretamente relacionada a R_p e pode ser calculada a partir dele. E mais, a resistência à polarização e a corrente de corrosão assumem uma relação inversa, isto é, se uma aumenta a outra diminui e vice-versa.

Os valores de R_p podem ser utilizados para avaliar a habilidade relativa de um metal em resistir à corrosão. Para tanto, as amostras analisadas devem ter área superficial igual para que possa ser feita a comparação entre elas. De modo que os metais com os maiores valores de R_p e, conseqüentemente, menor corrente de corrosão tem a maior resistência à corrosão com relação a outros materiais e capacidade de proteção no caso de revestimentos depositados em diferentes substratos (KOLEVA et al., 2005).

Para calcular a corrente de corrosão, contudo, são necessários os valores de β_a e β_c que podem ser determinados pelo método da extrapolação de Tafel ou podem ser assumidos. De fato, em muitos casos um valor de 120 mV é adotado para β_a e β_c , já que para a maioria dos casos os valores de β se encontram entre 60 e 120 mV (YANG, 2008). Sendo assim, a Equação 8 se resume a:

$$I_{corr} = \frac{26}{R_p} \quad (9)$$

Na Equação 9, $B = 26$ mV e utilizando esse valor o erro máximo é 2 (ANDRADE & ALONSO, 1996).

Este método evita algumas dificuldades práticas quando comparado com o método da extrapolação de Tafel, uma vez que a influência da queda ôhmica e dos fenômenos de transporte pode ser minimizada, visto que a densidade de corrente utilizada é baixa (SANTANA, 2007).

As medidas realizadas por esse método consistem na aplicação de ± 30 mV (tipicamente ± 10 mV) em volta do potencial de corrosão a uma taxa constante de 60 mV h^{-1} . A informação obtida é a corrente de corrosão e é utilizada para estudar a corrosão geral (YANG, 2008).

2.3.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

O método de impedância eletroquímica ou método de impedância AC ou, ainda, espectroscopia de impedância eletroquímica é caracterizado por utilizar um potencial de corrente alternada ao invés de um potencial de corrente contínua (WOLYNEC, 2003), como acontece com os métodos de extrapolação de Tafel e medidas de resistência de polarização. Nessa técnica, tipicamente uma perturbação senoidal de potencial de pequena amplitude (10 – 20 mV) é aplicada ao eletrodo de trabalho, mantido em seu E_{corr} por um potenciostato, em uma faixa extensa de frequências. Tem-se como resposta para cada frequência outro sinal senoidal com amplitude diferente e uma fase relativa à posição para o sinal de entrada (ANDRADE & ALONSO, 1996). A resposta da corrente elétrica a oscilação do potencial é dada pela expressão que segue:

$$I(t) = B \text{sen}(wt + \phi) \quad (10)$$

onde ϕ é a defasagem da corrente com relação ao potencial e é conhecido como ângulo de fase (WOLYNEC, 2003).

A impedância eletroquímica, $Z(\omega)$, é um fator de proporcionalidade dependente da frequência que estabelece uma relação entre sinal de excitação da voltagem e a resposta da corrente do sistema conforme Equação 11.

$$Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{I(\omega)} \quad (11)$$

onde $E(\omega)$ representa a variação da voltagem com o tempo através do circuito e, é dado por $E(\omega) = E_0 \text{sen}(\omega t)$; $I(\omega)$ representa a variação da densidade de corrente com o tempo através do circuito sendo dada por $I(\omega) = I_0 \text{sen}(\omega t + \phi)$; $Z(\omega)$ é a impedância em $\Omega\text{-cm}^2$ e t é o tempo em s (BABOIAN, 2005).

A impedância é definida como um número complexo sendo descrita pelo módulo da dependência da frequência, $|Z|$, e o ângulo de fase, ϕ , ou pelo componente real, Z' , e pelo componente imaginário, Z'' . Logo, a equação para a impedância eletroquímica é:

$$Z = Z' + jZ'' \quad (12)$$

onde j é um número complexo que é utilizado para separar os componentes real e imaginário (REVIE & UHLIG, 2008). A análise de impedância eletroquímica pode ser realizada por meio de três diferentes tipos de gráficos: o diagrama de Nyquist que é um plano complexo mostrando $-Z''$ versus Z' e dois diferentes tipos de gráfico de Bode. Em um deles é mostrado a magnitude da impedância versus o log da frequência e no outro o ângulo de fase versus log da frequência.

Através da espectroscopia de impedância eletroquímica é possível estudar os processos de corrosão e passivação (ALTUBE et al., 2003), ou seja, caracterizar os processos que ocorrem na interface do eletrodo (NIU et al., 2003).

2.4. Eletrodeposição

A eletrodeposição tem uma ampla faixa de aplicabilidade (HAMID & HASSAN, 2012) e é um processo altamente relevante comercialmente, pois fornece a base para muitas aplicações industriais, como por exemplo, eletroextração, refinamento e revestimento de metais. Este último é, talvez, o que está mais próximo da vida cotidiana das pessoas, pois estamos cercados por objetos que têm um revestimento protetor ou decorativo. Exemplos desses objetos são relógios, botões, fivelas de cinto, maçanetas, guidões, nos circuitos de computadores, televisores, etc (PASA & MUNFORD, 2006). A eletrodeposição é uma técnica relativamente simples, de baixo custo comparada a outras técnicas e de baixa temperatura podendo, assim, ser aplicada para a produção em massa (BELTOWSKA-LEHMAN, 2012). Com a eletrodeposição é possível a produção de materiais com microestrutura amorfa ou cristalina, com tamanhos de grãos variados e, até com microestrutura nanocristalina (BELTOWSKA-LEHMAN, 2012; HALIM, 2012) como no caso das ligas metálicas. As propriedades físico-químicas dos materiais eletrodepositados dependem dos parâmetros de eletrodeposição, tais como composição do banho eletroquímico, pH, temperatura, densidade de corrente, etc. (HALIM, 2012).

No caso da produção de ligas metálicas resistentes à corrosão obtidas por eletrodeposição é desejável que sua microestrutura seja amorfa comparada às cristalinas com composição elementar similar, visto que elas não têm fronteiras de grãos ou defeitos cristalinos que podem atuar como sítios de iniciação da corrosão (GAVRILOVIC et al., 2011). A amorficidade das liga pode ser conseguida pela eletrodeposição de elementos não metálicos como fósforo (HAMID & HASSAN, 2012).

2.4.1. Definição

A eletrodeposição é um processo eletroquímico que permite a preparação de um revestimento metálico na superfície de um material base condutor através da redução eletroquímica de íons metálicos de um eletrólito por uma fonte de energia externa (GAMBURG & ZANGARI, 2011; LOU & HUANG, 2006; PASA & MUNFORD, 2006). A redução de íons metálicos é realizada a partir de eletrólitos aquosos, orgânicos e de sais fundidos (PAUNOVIC, 2006).

2.4.2. Eletrodeposição de metais

Na eletrodeposição de metais, geralmente, um íon metálico M^{z+} é transferido da solução para a rede cristalina do metal pela transferência de z elétrons fornecidos por uma fonte externa de energia para o mar de elétrons no metal. Esse processo pode ser representado de forma atômica simplificada pela Equação 12 (SCHLESINGER & PAUNOVIC, 2010), cujo potencial redox padrão é $E_0 = E(M^{z+}/M)$ (ALLONGUE & MOROUN, 2006).



O potencial E do eletrodo M^{z+}/M é uma função da atividade de seus íons na solução e é descrito de acordo com a Equação 14 que é a equação de Nernst.

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln a(M^{z+}) \quad (14)$$

A Equação 14 pode ser reescrita na forma da Equação 15 convertendo-se o logaritmo natural em logaritmo decimal.

$$E = E_0 + 2,303 \frac{RT}{zF} \log a(M^{z+}) \quad (15)$$

onde R é a constante dos gases, T é a temperatura absoluta, z é o número de elétrons envolvidos na reação, F é a constante de Faraday (96 500 C), $a(M^{z+})$ é a atividade do íon M^{z+} e é definida como $a(M^{z+}) = \gamma c(M^{z+})$ sendo $c(M^{z+})$ a concentração do íon M^{z+} em mols por litro e $\gamma(M^{z+})$ o coeficiente de atividade de M^{z+} (SCHLESINGER & PAUNOVIC, 2010). A 25 °C (298 K) a Equação 15 pode ser reescrita como na Equação 16 substituindo-se os valores de R , T e F .

$$E = E_0 + \frac{0,0592}{z} \log a(M^{z+}) \quad (16)$$

No processo de eletrodeposição de espécies metálicas que são dissolvidas na solução na forma de cátions solvatados ou complexos, o processo ocorreria segundo a Equação 17 que representa a reação geral para o processo de formação do metal (GAMBURG & ZANGARI, 2011).



onde L é uma molécula, um íon ou um radical, M é o íon metálico e $(M_x L_y)^z$ é uma espécie complexa.

O processo de eletrodeposição consiste basicamente na imersão do objeto a ser revestido em um recipiente contendo o eletrólito e um contra-eletrodo que é a constituição essencial de uma célula eletrolítica. Os dois eletrodos são conectados a uma fonte de energia externa para que seja possível a corrente fluir, ou seja, é aplicada uma diferença de potencial por meio de uma fonte de energia externa de modo a provocar uma redução em um dos

eletrodos, chamado cátodo, e uma oxidação no outro chamado ânodo. Sendo assim, o objeto a ser revestido (cátodo) é conectado ao terminal negativo da fonte de energia externa, de tal modo que os íons metálicos são reduzidos a átomos de metal na superfície dele formando o depósito (GAMBURG & ZANGARI, 2011; ALCIDES, 1976).

Entretanto, para que a deposição de um metal A ocorra o potencial aplicado deve ser mais negativo do que seu potencial padrão de redução, isto é, $E < E_{0,A}$. Um segundo metal B pode ser depositado junto com A se ele tiver um potencial padrão de redução mais negativo do que A, ou seja, $E_{0,B} < E_{0,A}$. Sendo assim, a deposição de B pode iniciar em potencial E no intervalo $E_{0,B} \leq E < E_{0,A}$ e em qualquer caso para $E < E_{0,B}$ (PLIETH, 2008-*Electrochemistry for materials science*).

2.4.3. Eletrodeposição de ligas

A deposição de ligas segue os mesmos princípios da deposição de um metal simples. Contudo, ela requer, por definição, a codeposição de dois ou mais metais cujos íons metálicos devem estar presentes na solução eletrolítica que proporciona um filme catódico. Os potenciais de deposição individuais dos metais podem ter valores próximos um ao outro ou mesmo serem idênticos. Contudo, se seus potenciais diferirem muito o único modo de conseguir a deposição da liga é controlando a atividade dos íons pela variação de suas concentrações. Com a eletrodeposição de ligas é possível, frequentemente, obter depósitos com propriedades superiores aos obtidos pelo emprego da eletrodeposição de metais simples (SCHLESINGER & PAUNOVIC, 2010).

A deposição catódica de metais simples ou de ligas ocorre através de três estágios principais, a saber: migração iônica, transferência de elétrons e incorporação. Elas descrevem o caminho percorrido pelos íons solvatados ou complexados através da solução até a superfície do cátodo. O movimento desses íons ocorre por meio de gradientes de concentração, no caso da difusão, e pela presença de um campo elétrico aplicado (migração). Na migração, os íons hidratados no eletrólito migram para o cátodo sob a influência de potencial aplicado por meio de difusão e/ou convecção. Para atingir a superfície do cátodo onde será realizada a transferência de elétrons e redução do metal, os íons solvatados ou complexados tem que entrar na dupla camada de difusão onde as moléculas de água dos íons hidratados são alinhadas pelo campo dessa camada. Eles continuam a avançar e entram, posteriormente, na dupla camada fixa onde por causa do maior campo presente perdem a estrutura hidratada e, assim, na superfície do cátodo o íon individual pode ser neutralizado e é adsorvido. O passo final é a aglomeração desses átomos adsorvidos que crescem formando

núcleos de crescimento. Essa etapa é a incorporação em que os átomos adsorvidos deslocam-se para um ponto de crescimento no cátodo e são incorporados no retículo de crescimento (TAYLOR & FRANCIS, 2006; SCHLESINGER & PAUNOVIC, 2010).

Há cinco tipos de sistemas de deposição de ligas que são caracterizados pelo tipo de transporte iônico das espécies, pelo potencial dos metais, características da solução, maior deposição de um metal em relação ao outro e pela deposição de determinados metais que não podem ser depositados sozinhos. São eles: codeposição regular, irregular, de equilíbrio, anômala e induzida.

Na codeposição regular a deposição acontece sob controle por difusão. Sendo assim, os efeitos das variáveis na composição dos depósitos são determinados por mudanças na concentração dos íons metálicos na camada de difusão do cátodo e podem ser explicadas pela teoria da difusão simples. Na codeposição irregular a deposição é controlada pelo potencial de ativação do que pelo fenômeno de difusão. Na codeposição de equilíbrio a deposição ocorre por meio de uma solução que está em equilíbrio químico com ambos os metais a serem eletrodepositados. Na codeposição anômala o metal menos nobre tende a depositar preferencialmente. No último tipo de codeposição, a induzida, é a deposição de ligas que contém metais que não podem ser depositados sozinhos a partir de banhos aquosos, tais como molibdênio, tungstênio ou germânio (MUDALI & RAJ, 2008).

2.4.4. Fatores que afetam as propriedades dos depósitos

A eletrodeposição de ligas metálicas é geralmente afetada pela composição do banho eletrolítico, bem como pelos parâmetros operacionais que influenciam as propriedades dos filmes obtidos. Alguns desses parâmetros são os físicos, tais como a espessura, estrutura cristalina e orientação do substrato, enquanto outros são químicos como a concentração do eletrólito, pH, temperatura, densidade de corrente, potenciais de deposição e uso de aditivos. O ajuste desses parâmetros de deposição torna possível o controle e otimização das propriedades estruturais, mecânicas, magnéticas, etc. dos eletrodepósitos. Geralmente, ligas são eletrodepositadas a partir de eletrólitos complexos (FRANK & SUMODJO, 2014; HACIISMAILOGLU & ALPER, 2011; BELTWOSKA-LEHMAN & INDYKA, 2012). Em particular, os aditivos orgânicos têm um impacto considerável no processo de eletrocristalização de metais individuais, e assim, na composição química, microestrutura e propriedades funcionais dos revestimentos da liga que depende do tipo e da concentração dos aditivos (BELTWOSKA-LEHMAN & INDYKA, 2012).

Esses fatores determinam a qualidade dos depósitos obtidos. Assim, podem conseguir-se depósitos de alta qualidade ou de baixa. Os depósitos de alta qualidade são caracterizados por serem contínuos, uniformes, não porosos, terem boa aderência ao substrato, devem ser finamente granulados, brilhantes e lustrosos, além de serem duros e dúcteis. Essas propriedades dos metais eletrodepositados dependem, principalmente, do tamanho e arranjo dos cristais individuais que constituem metais eletrodepositados. Cada um desses cristais é formado por um grande número de unidades reticulares. Já os cristais produzidos sob dadas condições dependem, principalmente da taxa de formação de núcleos dos quais novos cristais são desenvolvidos que são favorecidos por depósitos de grão fino que contém mais, mas cristais menores e, também, do crescimento de cristais existentes que são favorecidos por um menor número de cristais, mas maiores (GADAG & SHETTY, 2007).

2.4.4.1. Densidade de corrente

A densidade de corrente controla tanto a taxa de deposição quanto o processo de nucleação ou eletrocristalização influenciando a natureza dos grãos formados. Em altas densidades de corrente a taxa de deposição é aumentada. Já quando a densidade de corrente é baixa, o metal é depositado lentamente fornecendo tempo adequado para o núcleo metálico crescer impedindo que novos núcleos sejam criados. Como resultado, o depósito é grosseiramente granuloso. Todavia, a densidade de corrente pode ser aumentada até um valor limite sem prejuízos para os depósitos. Um aumento da densidade de corrente, dentro desse limite, aumenta a taxa de eletrodeposição, o tamanho do cristal é reduzido e, assim, os depósitos produzidos nesta faixa serão finamente granulados e uniformes. Por outro lado, quando a densidade de corrente ultrapassa o valor limite para um dado banho e temperatura, depósitos de baixa qualidade são obtidos. Estes são rugosos e arborescentes por causa da rápida descarga de íons metálicos no catodo com uma tendência a crescer por fora para o volume da solução. Outra possibilidade quando a densidade de corrente está acima do seu valor limite é a formação de um depósito queimado e esponjoso que é causada por fatores como descarga de hidrogênio no catodo, aumento da concentração de hidroxila no eletrólito na vizinhança imediata do catodo. Com isso hidróxidos do metal são precipitados. Quando hidróxidos estão incluídos nos eletrodepósitos em grande quantidade, o depósito tem aparência queimada, esponjosa e escura. Portanto, para obter um depósito de boa qualidade a partir de um determinado banho uma densidade de corrente ótima deve ser aplicada (GADAG & SHETTY, 2007).

2.4.4.2. pH do banho eletrolítico

O pH é outro fator que afeta a natureza dos eletrodepósitos. Sendo assim, para um bom depósito o pH do banho deve ser, prontamente, mantido em uma faixa definida. Para tanto, tampões são usados.

Os depósitos são afetados por dois motivos principais causados pela variação do pH. Um deles é a evolução de hidrogênio que ocorre no catodo para valores muito baixos de pH. O outro é a precipitação de hidróxidos ou formação de óxidos dos metais em um pH alto.

2.4.4.3. Temperatura

Assim como os outros fatores, a diminuição ou o aumento da temperatura exerce influência sobre as propriedades dos eletrodepósitos, visto que a variação da temperatura altera as propriedades do eletrólito e das espécies presentes. De modo geral, um aumento da temperatura de deposição resulta em um aumento no tamanho do cristal. Contudo, para obter um bom depósito, finamente granulado e liso é empregada uma temperatura ligeiramente alta. A razão para isso é que em alta temperatura a solubilidade e dissociação do sal do metal aumenta o que conduz a uma maior condutividade da solução. A mobilidade dos íons metálicos também aumenta e a viscosidade da solução diminui de modo que o catodo é reabastecido mais rapidamente. Isto impede que uma massa de cristais, agregados de forma arborescente obtido por precipitação de um metal a partir de uma solução, seja formado e, também, aumenta a densidade de corrente obtida com uma dada voltagem. Mas manter a temperatura alta tem suas desvantagens como a corrosão do equipamento do processo, evolução de hidrogênio no catodo e decomposição de aditivos orgânicos presentes no banho.

 CAPÍTULO 3

3. METODOLOGIA

3.1. Banho eletrolítico

A composição química do banho eletrolítico utilizado para eletrodeposição da liga Ni-Mo-P é dado na Tabela 1. O banho de eletrodeposição foi preparado pela dissolução de citrato de sódio em água deionizada seguida pela adição de quantidades apropriadas de sulfato de níquel, molibdato de sódio, hipofosfito de sódio e, então a sacarina, o sulfato de amônio e o dodecilsulfato de sódio foram adicionados. O pH da solução foi ajustado pela adição de ácido sulfúrico ou hidróxido de amônio.

Tabela 1. Composição do banho eletrolítico utilizado na eletrodeposição da liga Ni-Mo-P

Composição do eletrólito	Concentrações		Função
	mol L ⁻¹	g L ⁻¹	
Citrato de sódio, C₆H₅Na₃O₇·2H₂O	0,2	58,82	Agente complexante
Sulfato de Níquel, NiSO₄·6H₂O	0,15	39,4275	Fonte de íons níquel
Molibdato de sódio, Na₂MoO₄·2H₂O	0,05	12,0975	Fonte de metal molibdênio
Hipofosfito de sódio, NaH₂PO₂·H₂O	0,1	10,599	Fonte de fósforo
Sacarina, C₇H₅NO₃S	0,0011	0,2	Redutor da tensão interna
Sulfato de amônio, (NH₄)₂SO₄	0,13	17,2	Complexante auxiliar
Dodecil Sulfato de Sódio, C₁₂H₂₅NaO₄S	0,00026	0,075	Surfactante

3.2. Célula eletroquímica

O eletrodo de trabalho utilizado foi um substrato de cobre quadrangular com área de 4 cm². A área total eletrodepositada foi 8 cm², ou seja, ambos os lados do substrato. Antes da eletrodeposição, o eletrodo de trabalho foi tratado mecanicamente e quimicamente. O tratamento mecânico consiste em polir com lixa d'água de SiC com granulações de P400, P600 e P1200. O tratamento químico consiste em mergulhar o eletrodo em uma solução de NaOH 10 % para remover algum álcali residual e em solução de H₂SO₄ 1% para remover a camada de óxido formada sempre sendo lavados com água destilada os polimentos e

imersões. A eletrodeposição foi conduzida por controle galvanostático sobre o substrato retangular de cobre, atuando como cátodo, que foi inserido no interior de um eletrodo cilíndrico de platina (ânodo) como esquematizado na Figura 2. Um potenciostato/galvanostato MQPG-01 da MICROQUÍMICA foi utilizado no controle da densidade de corrente. A temperatura foi variada por um termostato MTAKutesz MD2.

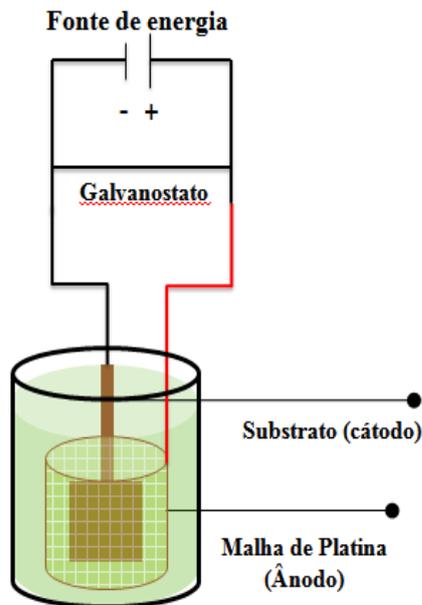


Figura 2 Esquema de montagem da célula de eletrodeposição

3.3. Medidas eletroquímicas

As medidas de corrosão foram realizadas potenciostaticamente em uma célula convencional de três eletrodos (Figura 3) por meio de um potenciostato/galvanostato PGSTAT30 da Autolab controlado pelo *software* Nova 1.9, usando uma espiral de platina como contra eletrodo, o eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho revestido com a liga Ni-Mo-P. A distância entre os eletrodos foi fixada durante todos os experimentos. Todos os potenciais são referidos ao eletrodo de calomelano saturado. As curvas de polarização potenciodinâmica linear (PPL) foram obtidas com uma taxa de varredura de 1 mV s^{-1} a $\pm 300 \text{ mV}$ do potencial de circuito aberto (OCP). Todos os testes de corrosão eletroquímica foram realizados em meio corrosivo contendo NaCl 0,1 M em solução a temperatura ambiente de aproximadamente $27 \text{ }^\circ\text{C}$.

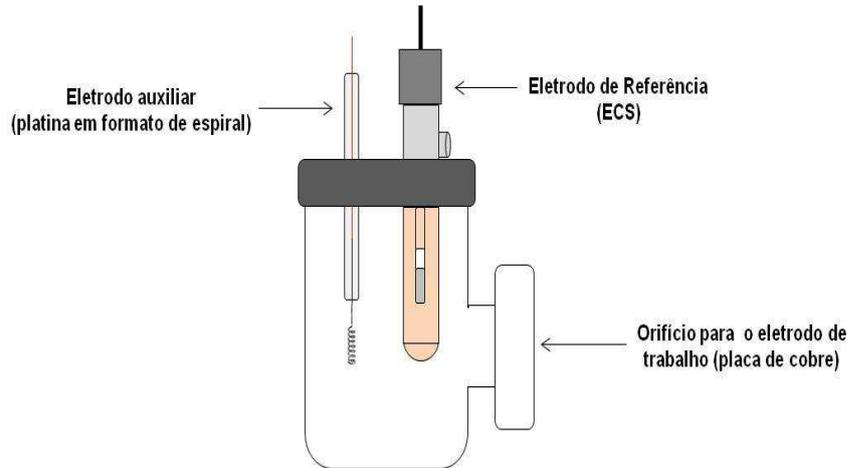


Figura 3. Esquema de montagem da célula de corrosão

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizadas em temperatura ambiente (aproximadamente 27 ± 2 °C) utilizando 50 mL de uma solução de NaCl 0,1 M em uma célula de corrosão de três eletrodos consistindo de um eletrodo de referência de calomelano saturado, uma espiral de platina como contra-eleto-rodo e o eletrodo de trabalho (placa de cobre revestida com a liga Ni-Mo-P) com uma área exposta de $0,785 \text{ cm}^2$ e conduzidas com um potenciostato/galvanostato PGSTAT 30 da Autolab (Metrohm Autolab) e controlado pelo software Nova 1.9. Elas foram realizadas em potencial de circuito aberto (OCP) em uma faixa de frequência de 10 mHz a 100 kHz com uma amplitude de 5 mV (10 pontos por década). Antes das medidas de EIS, os experimentos de OCP foram monitorados por 1200 s até atingir um valor estável. As medidas eletroquímicas foram realizadas com a célula eletroquímica dentro de uma gaiola de Faraday, com o intuito de reduzir tanto quanto possível o efeito de distúrbios causados por quaisquer sinais eletromagnéticos externos no sistema sob estudo.

Os dados de impedância foram exibidos como diagramas de Nyquist e Bode. O diagrama de Nyquist é um diagrama da impedância real (Z') versus a impedância imaginária (Z''). A partir desse diagrama o valor para resistência da solução é obtida em alta frequência, enquanto em baixa frequência a resistência à transferência de carga é deduzida. Já o diagrama de Bode é um diagrama de $\log|Z|$ versus $\log f$ e $\log f$ versus o ângulo de fase (θ), onde $|Z|$ é a impedância absoluta e f é a frequência (BALARAJU et al., 2006).

3.4. Eficiência de corrente

A eficiência de corrente (EC) é definida como a razão da corrente parcial do processo de interesse pela corrente total (GAMBURG & ZANGARI, 2011). No processo de eletrodeposição a corrente total aplicada ao sistema é consumida por outros processos que

ocorrem em paralelo com a deposição do metal, como por exemplo, a redução de hidrogênio, de forma que a eficiência do processo nunca é 100%. Logo, ela é um parâmetro importante que determina o intervalo ótimo de aplicabilidade da eletrodeposição. No caso de redução, a eficiência de corrente é dita catódica e, na oxidação, anódica.

A determinação da eficiência de corrente (EC) foi determinada pela massa dos revestimentos obtida como resultado da diferença da massa antes e depois da deposição que foram medidas em uma balança analítica com precisão de 0,0001 mg, pela carga aplicada e composição química dos depósitos que foi determinada pela análise de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX). A eficiência de corrente foi calculada pela seguinte equação (HOSSEINI et al., 2010):

$$EC = \frac{w}{It} \sum \frac{c_i n_i F}{BM_i} \times 100 \quad (18)$$

onde w é a massa medida do depósito (g), t é o tempo de deposição (h), I é a corrente aplicada (A), c_i é fração peso do elemento na liga depositada, n_i é o número de elétrons transferidos na redução de 1 mol de átomos dos elementos ($n_i = 2$ para o níquel, 6 para o molibdênio e 1 para o fósforo), M_i é a massa atômica dos elementos (g mol^{-1}), F é a constante Faraday (96485 C mol^{-1}) e B é um fator de unidade de conversão ($3600 \text{ CA}^{-1} \text{ h}^{-1}$).

3.5. Planejamento experimental

As condições ótimas na obtenção da liga Ni-Mo-P foram determinadas pela utilização de um planejamento fatorial 2^3 com 2 pontos centrais. Três respostas (resistência à corrosão, eficiência de deposição e composição química dos depósitos) estão sendo simultaneamente otimizadas pelo estudo de três fatores (densidade de corrente, j , pH e temperatura do banho) em dois níveis (baixo e alto) como mostrado na Tabela 2. O *software* STATISTICA 8 foi utilizado para geração e avaliação do planejamento experimental estatístico.

Tabela 2. Os fatores e níveis utilizados no planejamento experimental.

Variáveis independentes	Níveis codificados		
	-1	0	1
	Níveis reais		
j (mA cm^{-2})	33	66,5	100
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	40	55	70
pH	6	7,5	9

Para otimização, os efeitos das variáveis independentes sobre as respostas medidas foram modelados usando a seguinte equação matemática que envolve as variáveis independentes e suas interações para várias respostas medidas geradas pelo planejamento fatorial 2^3 :

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_4X_1X_2 + b_5X_1X_3 + b_6X_2X_3 \quad (19)$$

onde Y é a variável independente (resposta), enquanto b_0 é o interseção, b_1 , b_2 , b_3 , b_4 , b_5 e b_6 são coeficientes de regressão; X_1 , X_2 e X_3 são as variáveis independentes; X_1X_2 , X_1X_3 e X_2X_3 são as interações entre as variáveis (MALAKAR & NAYAK, 2012). A análise de variância (ANOVA) foi aplicada para estimar a significância do modelo ($p < 0,05$) e os parâmetros de resposta individual.

3.6. Composição química

A análise da composição química da liga foi determinada por Energia Dispersiva de Raios-X utilizando um Espectrômetro de Energia Dispersiva de Raio-X (SHIMADZU EDX-720).

O princípio dessa técnica consiste em um feixe de elétrons incidente que gera emissão de raios – X característicos do elemento presente na superfície da amostra analisada. Dessa forma, é realizada a identificação elementar das espécies da superfície (YANG, 2008).

3.7. Morfologia da liga

A morfologia dos revestimentos obtidos foi estudada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As análises de MEV foram realizadas utilizando SHIMADZU X550.

Na microscopia eletrônica de varredura (MEV) também é utilizado um feixe de elétrons incidentes só que diferente da técnica de EDX é gerada uma emissão secundária de elétrons que é utilizada para gerar a imagem da estrutura da superfície da amostra (YANG, 2008).

3.8. Análise de Difração de Raios-X (DRX)

A estrutura das camadas da liga Ni-Mo-P eletrodepositadas foi investigada através da Difração de Raios-X (DRX) utilizando um difratômetro SHIMADZU XRD – 6000. As

medidas foram realizadas com radiação K – alfa do cobre (Cu K – α , $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) em 40 kV e 40 mA.

A análise de DRX consiste na difração do feixe de raios – X incidente a partir de vários planos do retículo cristalino que cria um padrão de difração característico da amostra. Essa técnica é utilizada para identificação elementar e de fase e, também, a composição de produtos de corrosão inorgânicos (YANG, 2008).

 CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de resistência à polarização, corrente de corrosão, eficiência de corrente e composição química obtidos com auxílio da matriz fatorial utilizada para a otimização dos parâmetros operacionais do banho eletrolítico da liga Ni-Mo-P são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3. Variáveis, níveis, valores para corrente de corrosão, resistência à polarização, eficiência de corrente para o planejamento fatorial 2³.

Exp.	j (mA cm ⁻²)	T (°C)	pH	i_{corr} (A)	Rp (Ohm)	Ni wt%	Mo wt%	P wt%	Eff. %
1	-1	-1	-1	7.138×10^{-6}	9083.200	37	60	3	14
2	1	-1	-1	3.564×10^{-6}	15233.000	71	26	3	21
3	-1	1	-1	5.684×10^{-6}	9253.600	45	53	2	13
4	1	1	-1	2.255×10^{-6}	16176.000	37	60	3	21
5	-1	-1	1	6.588×10^{-6}	10868.000	69	29	2	6
6	1	-1	1	1.740×10^{-6}	52752.000	87	6	7	55
7	-1	1	1	2.384×10^{-6}	16636.000	72	27	1	4
8	1	1	1	3.494×10^{-6}	13037.000	65	33	2	35
9	0	0	0	2.907×10^{-6}	16712.000	50	48	2	17
10	0	0	0	4.440×10^{-6}	12259.000	65	33	2	15
1	-1	-1	-1	5.242×10^{-6}	9701.600	48	50	2	12
2	1	-1	-1	1.836×10^{-6}	14321.000	62	37	1	26
3	-1	1	-1	10.751×10^{-6}	12187.000	50	48	2	10
4	1	1	-1	2.889×10^{-6}	19470.000	39	59	2	22
5	-1	-1	1	7.236×10^{-6}	14386.000	62	36	2	10
6	1	-1	1	4.600×10^{-7}	54933.000	87	8	5	57
7	-1	1	1	2.798×10^{-6}	13921.000	72	26	2	4
8	1	1	1	3.159×10^{-6}	13186.000	66	33	1	31
9	0	0	0	4.539×10^{-6}	17090.000	42	56	2	19
10	0	0	0	3.122×10^{-6}	15602.000	42	56	2	17

j : densidade de corrente; Rp: resistência à polarização; i_{corr} : corrente de corrosão; T: temperatura; Eff.: eficiência de corrente

Os resultados foram submetidos à análise de regressão não-linear múltipla para obtenção dos coeficientes para cada parâmetro. Estimativas dos coeficientes com níveis mais altos que 95% ($P < 0,05$) foram incluídas no modelo final. A resistência à polarização (R_p), corrente de corrosão (I_{corr}) e eficiência de corrente (Eff.) podem ser expressos em função dos fatores independentes por um modelo matemático de 1ª ordem representados pelas Equações 20, 21 e 22 onde X_1 é a densidade de corrente, X_2 a temperatura do e X_3 o pH do banho, X_1X_2 a interação entre a densidade de corrente e a temperatura do banho, X_1X_3 a interação entre a densidade de corrente e o pH do banho, X_2X_3 a interação ente a temperatura e o pH do banho e, $X_1X_2X_3$ a interação ente as três variáveis independentes. As equações para cada resposta são mostradas a seguir e os valores em negrito correspondem aos valores significativos.

$$R_p = 17840.37 + 6441.975X_1 - 4213.2X_2 - 5208.05X_1X_2 + 3320.15X_1X_3 - 5306.675X_2X_3 - 5637.575X_1X_2X_3 + 5268.35X_3 \quad (20)$$

$$I_{corr} = 0.000004111268 - 0.0000017764275X_1 - 0.0000000244725X_2 + 0.0000005490025X_1X_2 + 0.00000050741X_1X_3 - 0.00000049926X_2X_3 + 0.000001087915X_1X_2X_3 + 0.000000719X_3 \quad (21)$$

$$Eff. = 21.476585402701 + 13.048520552743X_1 - 4.3791497304242X_2 - 3.0645346212014X_1X_2 + 7.9073744334855X_1X_3 - 3.5378655700578X_2X_3 - 2.9042751936648X_1X_2X_3 + 4.69645983X_3 \quad (22)$$

A análise de variância (ANOVA) para o modelo foi realizada com nível de confiança de 95% para $P < 0,05$ (SHASHIKANT & RAHEMAN, 2006). O ajuste do modelo também foi expresso pelo coeficiente de regressão (R^2) que para a resistência à polarização foi 0,96524, para eficiência de corrente foi 0,97529 e para corrente de corrosão foi 0,81662 indicando um alto grau de ajustamento entre a resposta e as variáveis independentes em R_p , Eff. e i_{corr} , respectivamente.

- F é a razão entre a média dos efeitos quadrados e a média dos erros quadrados. O teste F é utilizado para verificar a significância de cada fator (ou interação) na variável de resposta.

$$F = \frac{\text{Média Quadrática}_{\text{Efeito}}}{\text{Média Quadrática}_{\text{Erro}}} \quad (23)$$

- p é o valor de probabilidade que dá o grau de confiança em que cada fator (ou interação) é significativa (ROBIN et al., 2010).

Na ANOVA, para um grau de liberdade de 1 para o numerador (efeito) e 12 para o denominador (erro), o fator é significativo com nível de confiança de 95% se F excede 4,75 ou se o valor-p é menor do que 0,05 (MONTGOMERY, 2001). A Tabela 4 mostra as variáveis independentes (fatores) tiveram influência estatística significativa (em vermelho) sobre as respostas para um nível de confiança de 95%.

Tabela 4. Resultados da ANOVA para as respostas dos parâmetros

Fatores	SQ	GL	MQ	F	P
a) Para resistência à polarização					
Densidade de corrente (X₁)	6,639847E+08	1	663984670	119,8618	0,000000
Temperatura (X₂)	2,840169E+08	1	284016868	51,2704	0,000011
pH (X₃)	4,440882E+08	1	444088188	80,1663	0,000001
X₁X₂	4,339806E+08	1	433980557	78,3417	0,000001
X₁X₃	1,763743E+08	1	176374336	31,389	0,000109
X₂X₃	4,505728E+08	1	450572793	81,3369	0,000001
X₁X₂X₃	5,085160E+08	1	508516030	91,7968	0,000001
Erro	6,647502E+07	12	5539585		
Soma Total	3,028008E+09	19			
R²	0,97805				
R² ajustado	0,96524				
MS residual	553958,5				
b) Para eficiência de corrente					
Densidade de corrente (X₁)	2724,222	1	2724,222	265,0013	0,000000
Temperatura (X₂)	306,831	1	306,831	29,8473	0,000145
pH (X₃)	352,908	1	352,908	34,3294	0,000077
X₁X₂	150,262	1	150,262	14,6169	0,002425
X₁X₃	1000,425	1	1000,425	97,3173	0,000000
X₂X₃	200,264	1	200,264	19,4809	0,000845
X₁X₂X₃	134,957	1	134,957	13,1281	0,003494
Erro	123,360	12	10,280		

Soma Total	4993,230	19			
R²	0,97529				
R² ajustado	0.96088				
MS residual	10.28003				
c) Para corrente de corrosão					
Densidade de corrente (X₁)	0,000000	1	0,000000	29,76979	0,000146
Temperatura (X₂)	0,000000	1	0,000000	0,00565	0,941322
pH (X₃)	0,000000	1	0,000000	4,87365	0,047482
X₁X₂	0,000000	1	0,000000	2,84334	0,117555
X₁X₃	0,000000	1	0,000000	2,42884	0,145092
X₂X₃	0,000000	1	0,000000	2,35144	0,151099
X₁X₂X₃	0,000000	1	0,000000	11,16531	0,005872
Erro	0,000000	12	0,000000		
Soma Total	0,000000	19			
R²	0,81662				
R² ajustado	0,70965				
MS residual	0				

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

4.1. Estudo da influência das variáveis de entrada sobre as respostas pela Metodologia da Superfície de Resposta

Segundo Guaracho et al. (2009) a Metodologia da Superfície de Resposta (MSR) é uma técnica de modelagem estatística empregada para análise de regressão múltipla usando dados quantitativos obtidos a partir de experimentos adequadamente projetados para resolver equações multivariadas simultaneamente. A MSR foi utilizada para determinar a resposta ótima para resistência à corrosão (R_p e i_{corr}), composição química e eficiência do processo de eletrodeposição. Ela pode ser visualizada como gráfico tridimensional que mostra a resposta como função de dois fatores, enquanto o terceiro é mantido constante.

4.1.1. Efeito da densidade de corrente

A densidade de corrente é a mais importante das variáveis operacionais no processo de eletrodeposição, uma vez que ela controla a composição química, a microestrutura, bem como

a taxa de eletrodeposição e eficiência de corrente (SANTANA et al., 2003; BELTOWSKA-LEHMAN et al. 2012).

O efeito da densidade de corrente na resistência à polarização, na composição dos depósitos e na eficiência de corrente foi estudado na faixa de 33 a 100 mA cm⁻². A Figura 4 mostra a superfície de contorno da resistência à polarização (R_p) como uma função da densidade de corrente e da temperatura do banho eletroquímico para o maior valor de pH e a mostra o gráfico de contorno da corrente de corrosão (I_{corr}) em função da densidade de corrente e do pH em temperatura de deposição de 40 °C. Foi verificado um aumento na resistência à polarização com a elevação da densidade de corrente e uma diminuição na corrente de corrosão que corresponde aos revestimentos com maior conteúdo de níquel e fósforo e menor de molibdênio (Figuras 7, 8 e 9). O valor ótimo encontrado foi em nível de densidade de corrente alto que corresponde a 100 mA cm⁻² para as duas variáveis. Seu efeito sobre a resistência à polarização foi o mais significativo estatisticamente como mostrado na Tabela 4 apresentado um valor F alto.

As Figuras 7, 8 e 9 mostram o efeito da variação da densidade de corrente na composição química dos filmes de Ni-Mo-P em pH 9.0 e temperatura de 40 °C. Como pode ser visto o aumento da densidade de corrente favorece a obtenção de filmes com alta porcentagem em peso de níquel e de fósforo e baixa de molibdênio. Com o aumento da densidade de corrente (33-100 mA.cm⁻²) o conteúdo de molibdênio nos depósitos diminuiu de 26 para 6 wt% em temperatura de 40 °C e pH 9.0. Resultados semelhantes foram encontrados por Beltowska-Lehman et al. (2012) que ao variar a densidade de corrente de 5 a 100 mA.cm⁻² verificou uma diminuição significativa no conteúdo de molibdênio de cerca de 22 para 5 wt% no estudo de revestimentos nanocristalinos de Ni-Mo. Segundo Halim et al. (2012) isso ocorre porque ao aumentar a densidade de corrente, a taxa de redução de íons Ni²⁺ é aumentada não dando chance para que intermediários adsorvidos na superfície sejam formados, dessa forma, haverá uma possibilidade menor de Mo ser codepositado com Ni e isto leva a uma redução do conteúdo de Mo nas ligas de Ni-Mo em altas densidades de corrente. Já os conteúdos de níquel e fósforo aumentaram de 69 para 87 wt% e 2 para 7 wt%, respectivamente (Tabela 3). A alta resistência à polarização está associada à formação de depósitos de Ni-Mo-P sem defeitos na superfície (Figura 6b).

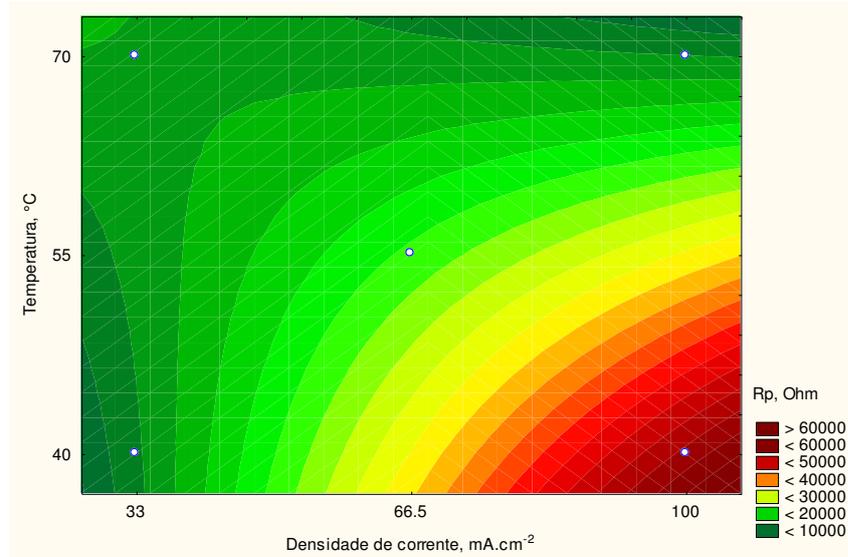


Figura 4. Gráfico de contorno da resistência à polarização em função da densidade de corrente e da temperatura em pH 9,0.

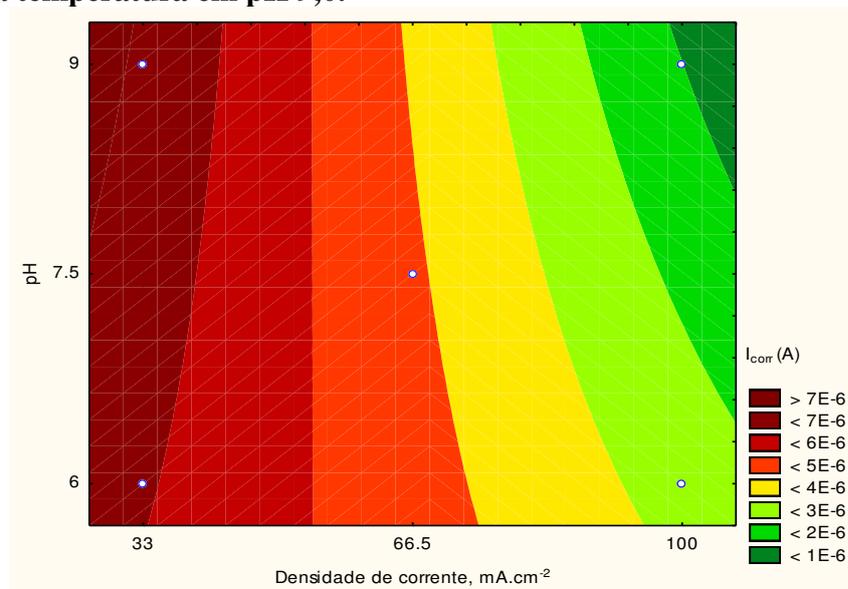


Figura 5. Gráfico de contorno da corrente de corrosão em função da densidade de corrente e pH do banho em temperatura de 40 °C.

Em baixa densidade de corrente, foi observado que o conteúdo de molibdênio aumenta em temperatura de 40 °C e pH 6.0. O maior valor de conteúdo de molibdênio encontrado foi 60 wt % (Tabela 3) que corresponde a menor resistência à polarização. Isso se deve, possivelmente, as microtrincas na superfície dos revestimentos de Ni-Mo-P (Figura 6a) que podem ser atribuídas a alta tensão interna resultante do alto conteúdo de molibdênio nas camadas depositadas ou a reação de evolução de hidrogênio que ocorre durante todo o processo (HALIM et al. 2012) que é consideravelmente aumentada pela codescarga de

molibdênio devido a baixa sobrevoltagem de hidrogênio nas ligas de Mo (BELTOWSKA-LEHMAN et al. 2012).

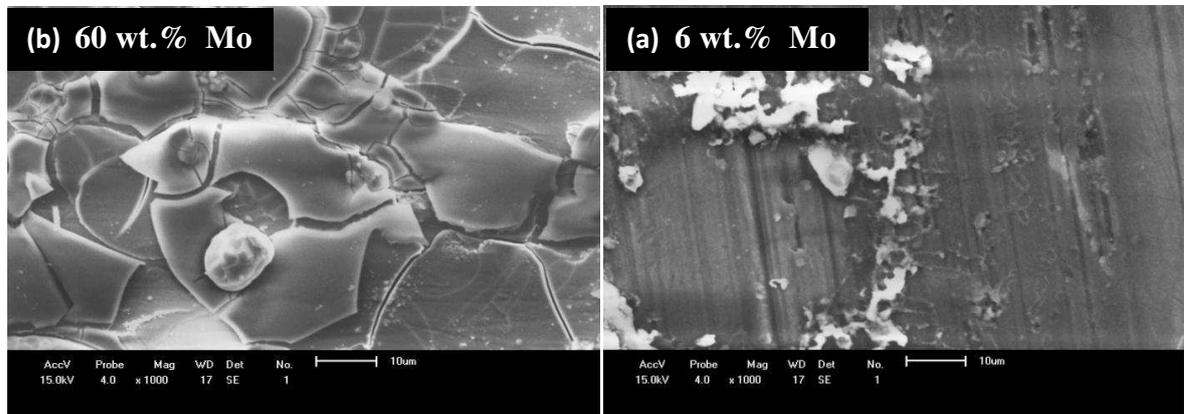


Figura 6. Imagens de MEV com ampliação de 1000x mostrando o do conteúdo de molibdênio nos depósitos da liga Ni-Mo-P.

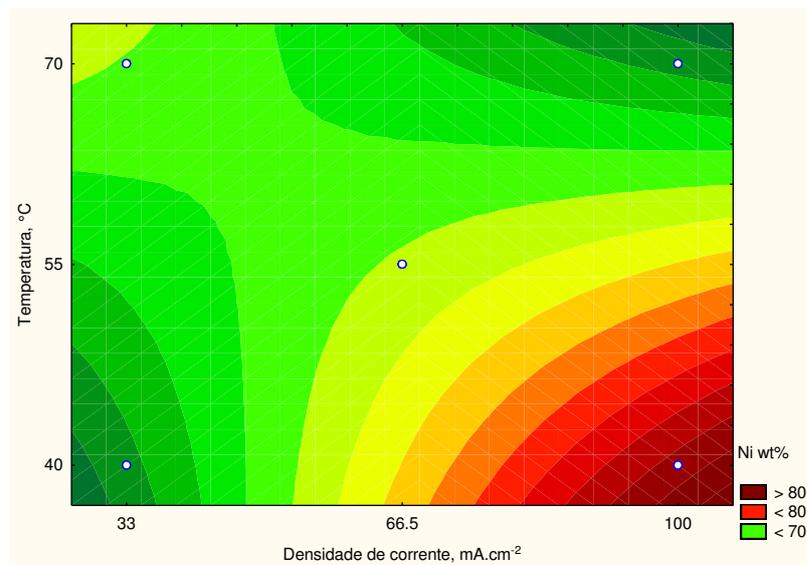


Figura 7. Gráfico de contorno da porcentagem em peso de níquel nos depósitos em função da densidade de corrente e da temperatura em pH 9,0.

A Figura 10 demonstra que o aumento da densidade de corrente com temperatura de 40 °C e pH 9,0 favoreceu depósitos com maior eficiência de deposição. Dentro da faixa de densidade estudada o valor ótimo encontrado foi 100 mA cm⁻² com uma eficiência de corrente de aproximadamente 57 %.

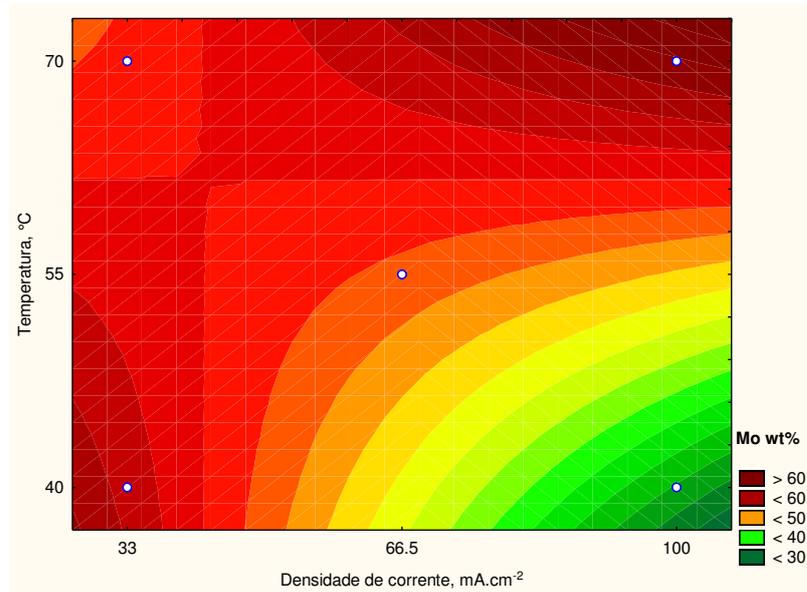


Figura 8. Gráfico de contorno da porcentagem em peso de molibdênio nos depósitos em função da densidade de corrente e da temperatura em pH 6.0.

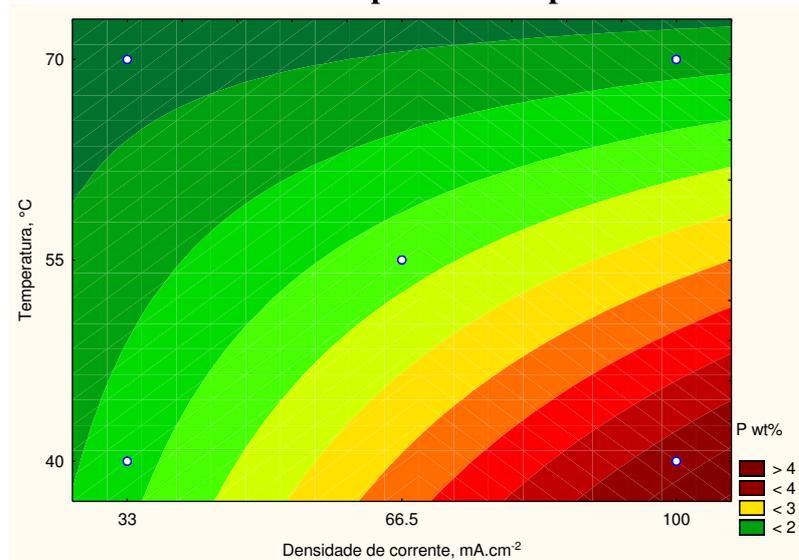


Figura 9. Gráfico de contorno da porcentagem em peso de fósforo nos depósitos em função da densidade de corrente e da temperatura em pH 9.0.

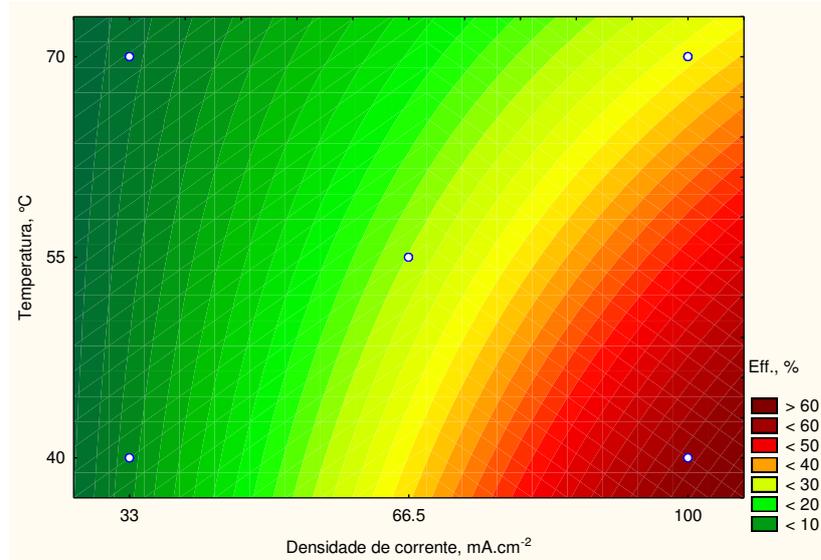


Figura 10. Gráfico de contorno da eficiência de corrente em função da densidade de corrente e da temperatura em pH 9.0.

4.1.2. Efeito do pH

De acordo com Santana et al. (2010), o pH do banho eletrolítico influencia o potencial da descarga de hidrogênio, na composição dos complexos com os metais a serem depositados e o grau de adsorção dos agentes de adição que são inviáveis de serem preditos, de forma que não é possível prognosticar o melhor intervalo de pH para um determinado processo de eletrodeposição, se não pelo empirismo. A evolução de hidrogênio que ocorre, geralmente, durante a eletrólise de uma solução provocada pela descarga de íons hidrogênio junto com íons dos metais que estão sendo depositados não só tem influência prejudicial na taxa de revestimento e na eficiência de corrente catódica, mas, frequentemente, afeta desfavoravelmente a estrutura e propriedades do metal a ser depositado por produzir depósitos esponjosos e pulverulentos, sulcos ou outros defeitos. O metal com a menor sobrevoltagem de hidrogênio é muito sensível à concentração de íons hidrogênio no eletrólito no processo de eletrodeposição (HAMID et al., 2012).

O melhor valor de resistência à corrosão e eficiência de corrente foi determinado em pH 9,0 com valores mais altos de densidade de corrente e mais baixos de temperatura como mostrado na Tabela 3 e mostrados nos gráficos de contorno da resistência à polarização (Figura 4) e de eficiência catódica (Figura 10). A Tabela 4 mostra que tanto o pH quanto suas interações com as outras variáveis tiveram influência estatística significativa para um nível de confiança de 95 % ($p < 0,05$) na resistência à polarização (a), eficiência de corrente (b) e corrente de corrosão (c). Valores de pH baixos favoreceram a obtenção de depósitos com

maior conteúdo de molibdênio, enquanto valores altos favoreceram a obtenção de revestimentos com maior conteúdo de níquel e fósforo (Tabela 3). Ou seja, o conteúdo de Mo diminuiu com o aumento do valor de pH, enquanto o conteúdo de P aumentou com o aumento do valor de pH. Resultado semelhante foi encontrado por Hamid et al. (2012) ao variar o pH na faixa de 6 a 10. Os diferentes conteúdos de molibdênio e de níquel nos depósitos com a variação do pH pode ser explicado pela formação de diferentes espécies de níquel e molibdênio que são estritamente dependentes do pH do banho de revestimento. A principal espécie de molibdato em pH 6,0 com concentração de íons citrato de 0,2 M é MoO_4^{2-} (GÓMEZ et al., 2003; KAZIMIERCZAK et al., 2013), enquanto a espécie de níquel predominante em condições semelhantes é NiCit^- (KLIMOVA et al., 2013; YAGI et al., 2005). O mecanismo de codeposição induzida de molibdênio com níquel envolve a reação de um intermediário adsorvido formado pelas duas espécies apresentadas anteriormente, $[\text{NiCitMoO}_2]_{\text{ads}}^-$ que é catalisado por níquel e reduzido a molibdênio elementar (JOVIC et al., 2008; HALIM et al., 2012). Por outro lado, em pH 9,0 as espécies predominantes são complexos de níquel com amônia do tipo $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ e $\text{Ni}(\text{NH}_3)_3^{2+}$ (DOTEN et al., 2005) que tornam-se espécies dominantes após a introdução de amônia em pH > 6,0 (BELTOWSKA-LEHMAN & INDYKA, 2012), enquanto as espécies de molibdênio são espécies de molibdato tetraédrico altamente dispersas (KLIMOVA et al., 2013) o que pode explicar a redução no conteúdo de molibdênio e aumento no de níquel com o aumento do valor de pH.

4.1.3. Efeito da temperatura

O efeito do aumento temperatura no processo de eletrodeposição, geralmente, provoca um decréscimo na polarização, aumenta a concentração de metal na camada de difusão e pode afetar a eficiência de corrente catódica da deposição do metal, particularmente aqueles depositados a partir de íons complexos (SANTANA et al., 2003), aumenta o tamanho do cristal, aumenta a solubilidade dos sais dos metais que, por sua vez leva a um aumento na condutividade da solução, a mobilidade dos íons dos metais aumenta e a viscosidade diminui, de modo que a camada de difusão é mais rapidamente reabastecida e, também aumenta a densidade de corrente obtida com uma dada voltagem (HAMID et al., 2012).

A influência da variação da temperatura do banho na resistência à corrosão e na composição química das camadas eletrodepositadas foi estudada na faixa de temperatura de 40 a 70 °C. Essa variável teve efeito estatístico significativo em todas as respostas obtidas como mostra a Tabela 4. O aumento da temperatura fez a resistência à polarização (Figura 4) dos depósitos diminuir, assim como a eficiência de corrente (Figura 10), conteúdos de níquel

(Figura 7) e fósforo (Figura 9) nas camadas eletrodepositadas. Além disso, o conteúdo de molibdênio aumentou com o aumento da temperatura do banho eletroquímico (Tabela 3). Resultado semelhante foi encontrado por Hamid et al. (2012) que observou um aumento do conteúdo de molibdênio nos filmes com o aumento da temperatura da solução de revestimento, enquanto o conteúdo de P diminuiu com o aumento da temperatura do banho. Isso ocorre porque a cinética da reação de deposição química de ligas de Ni-Mo-P é afetada pela temperatura da solução de deposição (LIU et al., 2010) uma vez que a elevação na temperatura aumenta a taxa de quase todas as reações químicas (HAMID et al., 2012; LIU et al., 2010). Além disso, a possibilidade de redução de íons níquel é maior do que a dos outros reagentes contidos na solução de deposição de modo que uma elevação na temperatura da solução de deposição poderia aumentar o conteúdo de átomos de Ni nos filmes de Ni-Mo-P. Como a reação de deposição de Mo é principalmente induzida pela redução de Ni, o conteúdo de Mo nos filmes seria também aumentado com o aumento da taxa de redução de íons Ni devido a elevada temperatura (LIU et al., 2010). Outra razão para a elevação do conteúdo de Mo nos depósitos seria explicada como uma consequência do aumento do transporte de massa causado pelo aumento da mobilidade iônica com a elevação da temperatura (MELO et al., 2012) já que a descarga de Mo(VI) é controlada pelo transporte de massa de espécies de molibdênio para o catodo e a codescarga de molibdênio aumenta consideravelmente a evolução de hidrogênio devido a baixa sobretensão nas ligas de Mo (BELTOWSKA-LEHMAN et al., 2012). Assim, o aumento da evolução de hidrogênio com a elevação da temperatura poderia estar relacionado com a diminuição na eficiência e aumento do conteúdo de Mo nos eletrodepósitos.

4.2. Análise de DRX dos depósitos de Ni-Mo-P

A Figura 11 mostra os difratogramas de raios-X obtidos para eletrodepósitos selecionadas de Ni-Mo-P com maiores e menores conteúdos de Mo e P. Pode ser visto na Figura 11 (a) um único pico largo em 2θ em cerca de 45° característico de estrutura amorfo/nanocristalina com orientação preferida de Ni (111). Resultado similar foi obtido por Hassan & Hamid (2013). Enquanto na Figura 11 (b), pode ser visto em 2θ , picos em, aproximadamente, 44° , 51° e 71° que correspondem aos seguintes planos: (111), (200) e (202) (HASSAN & HAMID, 2013; HAMID & HASSAN, 2012), respectivamente. Nenhum pico correspondente a qualquer composto contendo molibdênio intermetálico foi identificado o que indica que os filmes de Ni-Mo-P foram compostos de uma única fase de solução sólida

de Ni-Mo-P de estrutura cúbica de face centrada (CFC). Comportamento semelhante foi observado por outros autores (HASSAN & HAMID, 2013; HAMID & HASSAN, 2012). A ausência de picos relacionados ao molibdênio no difratograma da liga Ni-Mo-P pode ser explicado, de acordo com Lima-Neto et al. (2010), pela formação de uma solução sólida de molibdênio em níquel consistindo de átomos de molibdênio substancialmente dissolvidos em níquel. Pode ser observado nesse trabalho que quando o conteúdo de fósforo é alto, ou seja, sua codeposição é abundante houve a formação de uma estrutura amorfa com níquel. Já quando a codeposição de molibdênio aumentou, ou seja, o conteúdo de Mo foi maior, inerentemente suprimiu a redução de fósforo, de modo que uma estrutura cristalina foi formada. Wu et al. (2005) observou, semelhantemente, o mesmo resultado. Esse resultado se deve ao fato de que os átomos de P tendem a formar uma estrutura amorfa com níquel quando o filme contém mais fósforo. Por outro lado, a adição de MoO_4^{2-} promove a deposição de Mo, bem como suprime a redução de H_2PO_2^- , provocando uma redução do conteúdo de fósforo nos depósitos formados resultando na formação de uma fase micro/nanocristalina (HAMID & HASSAN, 2012).

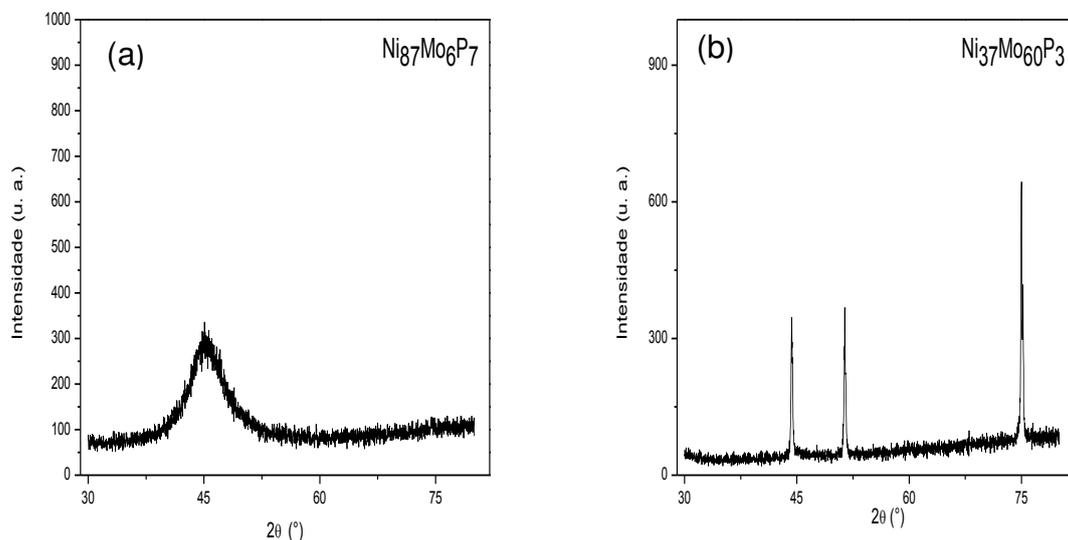


Figura 11. Difratogramas de raios-X dos eletrodepósitos de Ni-Mo-P com menor (a) e maior (b) conteúdo de Mo.

4.3. Medidas de corrosão

Para avaliar a capacidade de proteção do cobre revestido com a liga Ni-Mo-P contra a corrosão, os testes de corrosão com os componentes do banho otimizados foram medidos em meio corrosivo contendo uma solução de cloreto de sódio utilizando medidas de polarização potenciodinâmica linear (PPL) (Figura 12) que forneceram como respostas os valores de resistência à polarização (R_p) e corrente de corrosão (I_{corr}).

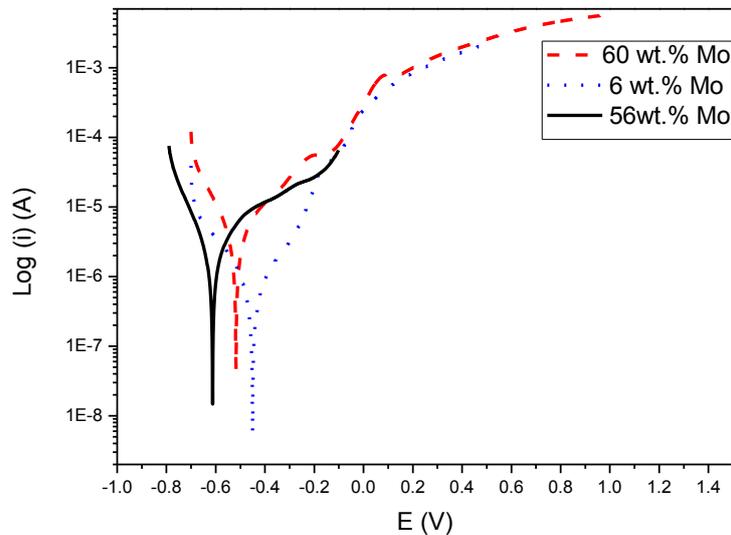


Figura 12. Curvas de polarização para o cobre revestido com ligas de Ni-Mo-P obtidas em diferentes conteúdos de molibdênio

Na Tabela 3 são resumidos os parâmetros de corrosão eletroquímica obtidos a partir das curvas de polarização para revestimentos da liga Ni-Mo-P com diferentes conteúdos de molibdênio. A partir da Tabela 3 fica claro que o valor de maior resistência à polarização foi registrado para o cobre revestido com Ni-Mo-P contendo 6 wt.% de Mo comparado com outro com maior conteúdo de Mo. O aumento da resistência à polarização está relacionado à formação de um revestimento com ausência de microtrincas causadas, possivelmente pelo alto conteúdo de molibdênio e intensificação da reação de evolução de hidrogênio na superfície do substrato. Além disso, os valores de corrente de corrosão (I_{corr}) estão na mesma ordem o que significa que o revestimento de Ni-Mo-P com baixo conteúdo de Mo é o menos corroído, já que apresenta o menor valor de corrente de corrosão de acordo com a Tabela 3.

4.4. Estudos de espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foi empregada para investigar o comportamento da liga Ni-Mo-P em um meio contendo íons Cl^- com as mesmas configurações experimentais. A Figura 13 mostra o diagrama de Nyquist obtido para o cobre revestido com a liga Ni-Mo-P com maior e menor conteúdo de molibdênio em solução de cloreto de sódio 0,1 M. O espectro de impedância de Nyquist mostrou diferentes comportamentos com a variação dos conteúdos de fósforo e molibdênio indicando que há mudanças no mecanismo de corrosão para essas amostras. Pela análise da forma dos diagramas de Nyquist obtidos, pode ser concluído que a curva da amostra $\text{Ni}_{87}\text{Mo}_6\text{P}_7$ exibe a forma de um arco capacitivo, enquanto a da amostra $\text{Ni}_{37}\text{Mo}_{60}\text{P}_3$ tem a forma de um semicírculo inacabado. Observa-se que o diâmetro dos semicírculos para as amostras em estudo aumenta com o aumento do conteúdo de fósforo e diminuição do conteúdo de molibdênio. Esse fato sugere um aumento na resistência à polarização (PRIOTEASA et al., 2010), isto é, boa resistência à corrosão (HAMID & HASSAN, 2012) dessas amostras. Esses resultados estão de acordo com aqueles obtidas pelas curvas de polarização.

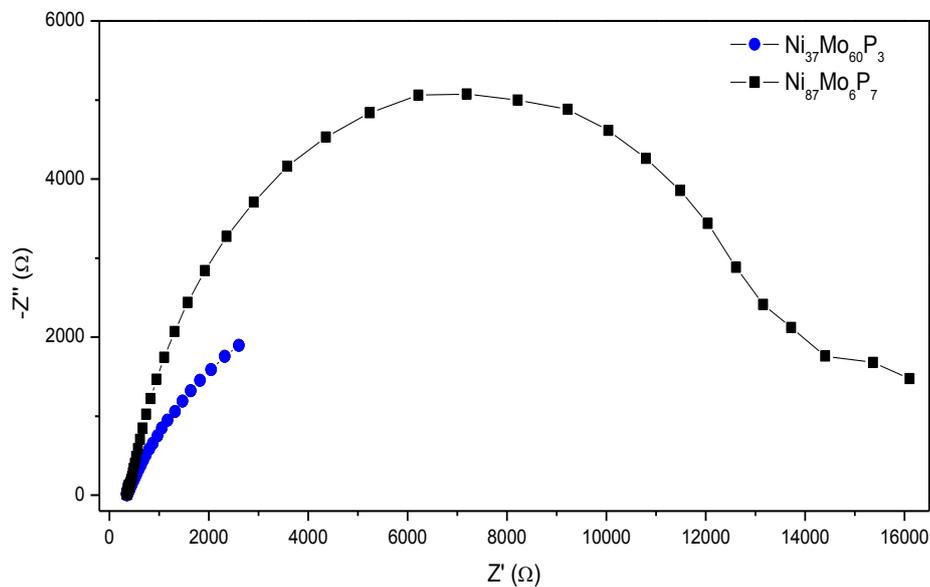


Figura 13. Diagramas de Nyquist para a liga Ni-Mo-P obtidos em uma solução de NaCl 0,1 M em 27 °C com diferentes conteúdos de molibdênio e fósforo.

A análise dos diagramas experimentais ajustados foi realizada utilizando um dos modelos mais simples de circuito elétrico equivalente que consiste em uma combinação da resistência ôhmica da solução (R_s) em série com dois circuitos paralelos sequenciais: o

primeiro contêm a resistência à polarização (R_p) (PRIOTEASA et al., 2010; HAMID & HASSAN, 2012) ou resistência à transferência de carga (R_{ct}) (ALIMADADI et al., 2009) em paralelo com um elemento de constante de fase (CPE) ou capacitância da dupla camada (C_{dl}) (PRIOTEASA et al., 2010; ALIMADADI et al., 2009) utilizado para analisar as propriedades de corrosão que é mostrado na Figura 14. A variação dos parâmetros R_s , R_p e CPE para as duas amostras em estudo de cobre revestido com a liga Ni-Mo-P são mostradas na Tabela 5. Como a resistência a transferência de carga é a resistência oferecida por um átomo de metal a ser ionizado quando em contato com o eletrólito, quanto maior a resistência a transferência de carga, maior a resistência à corrosão. Assim, para um sistema apresentar maior resistência à corrosão sua resistência à transferência de carga deverá ser maior (SRIRAMAN et al., 2007).

Tabela 5. Parâmetros de impedância das amostras da liga Ni-Mo-P contendo diferentes Mo wt.% e P wt.% em 0,1 M de NaCl e 27 °C.

Amostras	R_s , k Ω	R_p , k Ω	CPE, μ F	n
Ni₃₇Mo₆₀P₃	0,357	9,57	1662	0,99314
Ni₈₇Mo₆P₇	0,282	14,24	73,624	0,99631

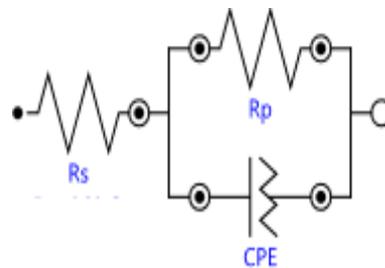


Figura 14. Modelo do circuito equivalente utilizado para as medidas de impedância.

Os resultados da Tabela 5 informam que com o aumento do conteúdo de fósforo e diminuição do de molibdênio, os valores de R_p aumentam. Por outro lado, os valores de capacitância diminuem. Esta é uma indicação da formação de espécies na superfície do catodo resultante da corrosão da liga Ni-Mo-P, tais como $NiCl_2$, uma vez que Cl^- tende a absorver-se preferencialmente em locais especiais, tais como defeitos na rede ou em uma área contendo alto conteúdo de Ni para formar $NiCl_2$ solúvel (WANG et al., 2011) e do fortalecimento da fronteira de grão pelo molibdênio (HAMID & HASSAN, 2012), de forma a melhorar a resistência à corrosão. Outra razão para o comportamento de corrosão dessas ligas seria modificações na morfologia da superfície, quantidade de Mo, bem como de P em wt.% (HAMID & HASSAN, 2012). De fato, a liga que apresentou melhor resistência à corrosão

($\text{Ni}_{87}\text{Mo}_6\text{P}_7$) foi brilhante, lisa, compacta, homogênea, livre de trincas e foi composta pelo maior conteúdo de fósforo e menor de molibdênio, enquanto na que mostrou pior resistência ($\text{Ni}_{37}\text{Mo}_{60}\text{P}_3$) foram detectadas trincas na superfície, apresentou superfície irregular, foi escura e teve o maior conteúdo de molibdênio.

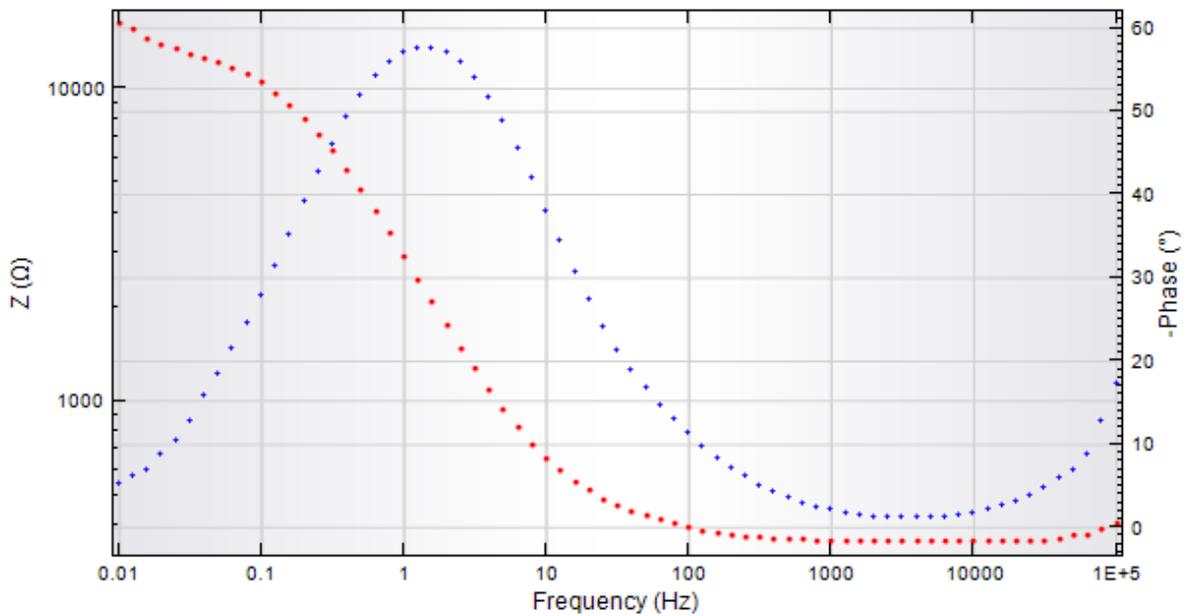


Figura 15. Diagrama de Bode para a liga $\text{Ni}_{87}\text{Mo}_6\text{P}_7$ obtido em NaCl 0,1 M em 27 °C.

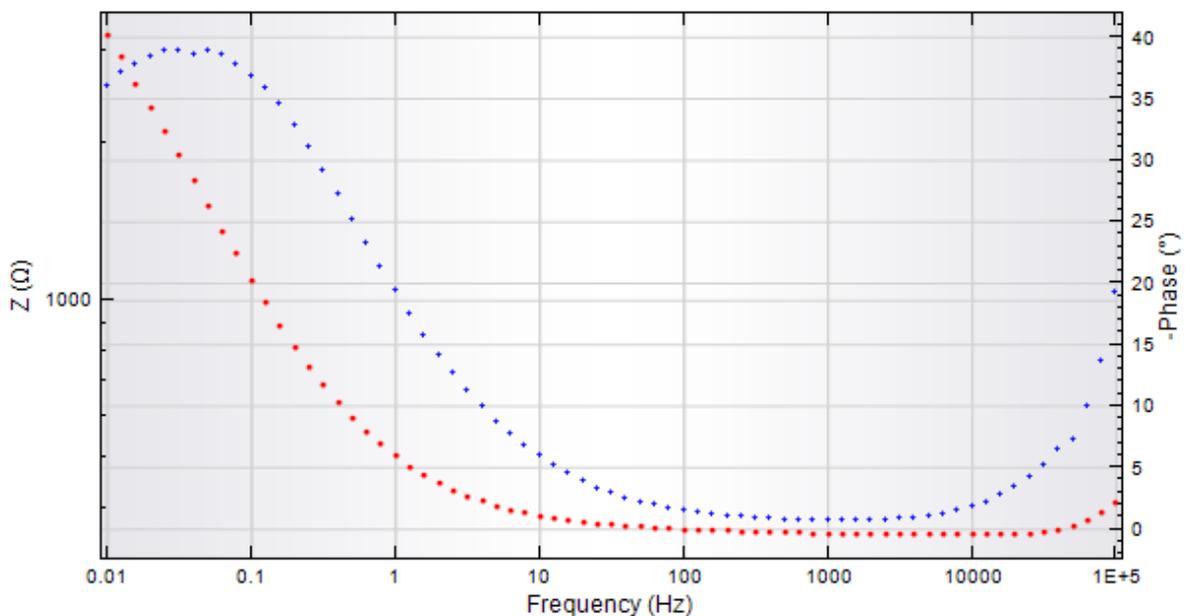


Figura 16. Diagrama de Bode para a liga $\text{Ni}_{37}\text{Mo}_{60}\text{P}_3$ obtido em NaCl 0,1 M em 27 °C.

Pode ser visto nas Figuras 15 e 16 que os diagramas de Bode para ambas as ligas com maior e menor conteúdos de molibdênio mostraram uma constante de tempo simples,

sugerindo que só um mecanismo prevaleceu para a corrosão desses revestimentos (SRIRAMAN et al., 2007). Os diagramas de Bode também mostram que quando o conteúdo de Mo nos depósitos aumenta ambos o módulo de Z e o ângulo fase máximo diminuem. Esse comportamento pode estar associado à retenção de produtos de corrosão e adicional formação de um filme passivo na superfície da liga Ni-Mo-P (PRIOTEASA et al., 2010). Na região de alta frequência, entre 10000 e 1000 Hz para a liga $Ni_{87}Mo_6P_7$, a aproximação do ângulo de fase a 0° indica o comportamento resistivo desse revestimento nessa faixa de frequência (BALARAJU et al., 2006). O mesmo pode ser observado para liga $Ni_{37}Mo_{60}P_3$ na faixa de frequência de 10000 e 100 Hz. Os valores de n em cerca de 0,99 indicam comportamento capacitivo das duas ligas em análise, sendo maior para a liga $Ni_{87}Mo_6P_7$.

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSÃO

Revestimentos de Ni-Mo-P foram eletrodepositados com sucesso a partir de eletrólitos aquosos de citrato-amônia apresentando boa aderência ao substrato de Cu. A composição química dos revestimentos mostrou ser dependente dos parâmetros operacionais: densidade de corrente, temperatura e pH do banho eletrolítico. Ambos conteúdos de P e Mo contribuíram para as propriedades de resistência à corrosão e a ausência de trincas foi um requerimento importante para produzir eletrodepósitos com boas propriedades de resistência à corrosão.

Com o aumento da densidade de corrente e diminuição da temperatura do banho houve um aumento do conteúdo de fósforo e diminuição do de molibdênio na camada dos depósitos o que favoreceu o aumento da resistência à corrosão. A superfície da liga de $\text{Ni}_{87}\text{Mo}_6\text{P}_7$ apresentou maior resistência à oxidação.

O aumento do conteúdo de fósforo e redução do de molibdênio favoreceram a obtenção de eletrodepósitos amorfos, enquanto com alto conteúdo de molibdênio e baixo de fósforo foram obtidos eletrodepósitos nanocristalinos. Os eletrodepósitos amorfos apresentaram maior resistência à corrosão na solução corrosiva de cloretos em relação aos nanocristalinos que foram trincados.

6. REFERÊNCIAS

- AHMAD, Z. **Principles of corrosion engineering and corrosion control**. [S.I.]: Elsevier Science & Technology Books, 2006.
- ALIMADADI, H. et al. **Corrosion properties of electrodeposited nanocrystalline and amorphous patterned Ni-W alloys**. *Materials and Design*, v. 30, p. 1356-136, 2009.
- ALLAHYARZADEH, M. H.; ROOZBEHANI, B.; ASHRAFI, A. **Electrodeposition of high Mo content amorphous/nanocrystalline Ni-Mo alloys using 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid as an additive**. *Electrochimica Acta*, v. 56, p. 10210-10216.
- ALLONGUE, P.; MAROUN, F. **Metal electrodeposition on single crystal metal surfaces mechanisms, structure and applications**. *Current Opinion in Solid and Materials Science*, v. 10, p. 173-181, 2006.
- ALTUBE, A. et al. **A microscopic and impedance spectroscopy study of finemet-Co amorphous alloys**. *Corrosion Science*, v. 45, p. 685-692, 2003.
- ANDRADE, C.; ALONSO, C. **Corrosion rate monitoring in the laboratory and on-site**. *Construction and Building Materials*, v. 10, n. 5, p. 315-328, 1996.
- BABOIAN, R. **Corrosion tests and standards: application and interpretation**. 2nd ed. [S.I.]: ASM International, 2005.
- BALARAJU, J. N. et al. **Electrochemical studies on electroless ternary and quaternary Ni-P based alloys**. *Electrochimica Acta*, v. 52, p. 1064-1074, 2006.
- BALARAJU, J. N. et al. **Studies on electroless Ni-W-P and Ni-W-Cu-P alloy coatings using chloride-based bath**. *Surface & Coatings Technology*, v. 200, p. 4885, 2006.
- BALARAJU, J. N.; ANANDAN, C.; RAJAM, K. S. **Influence of codeposition of copper on the structure and morphology of electroless Ni-W-P alloys from sulphate- and chloride-based baths**. *Surface & Coatings Technology*, v. 200, p. 3675, 2006.
- BELTOWSKA-LEHMAN, E. et al. **Electrodeposition and characterization of nanocrystalline Ni-Mo coatings**. *Surface and Coatings Technology*, 211, 2012, 67-71.
- BELTOWSKA-LEHMAN, E. **Kinetics of induced electrodeposition of alloys containing Mo from citrate solutions**. *Physica Status Solidi (c)*, v. 5, n. 11, p. 3514-3517, 2008.
- BELTOWSKA-LEHMAN, E.; INDYKA P. **Kinetics of Ni-Mo electrodeposition from Ni-rich citrate baths**. *Thin Solid Films*, v. 520, p. 2046-2051, 2012.
- COPPE. **Corrida para o mar – Os desafios tecnológicos e ambientais do pré-sal**. Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ. Disponível em: www.coppe.ufrj.br/pdf_revista/coppe_pre-sal.pdf Acesso em: 27 mai. 2014.
- CREMASCHI, V. et al. **Electrochemical studies of amorphous, nanocrystalline, and crystalline FeSiB based alloys**. *Scripta Materialia*, v. 46, p. 95-100, 2002.

- CROUSIER, J.; HANANE, Z.; CROUSIER, J-P. **Electrodeposition of NiP amorphous alloys. A multilayer structure.** Thin Solid Films, v. 248, p. 51-56, 1994.
- CUETOS, M. J. et al. **Evaluation and simultaneous optimization of bio-hydrogen production using 3² factorial design and the desirability function,** Journal of Power Sources, v. 169, p. 131-139, 2007.
- DAVIS, J. R. **Corrosion: understanding the basics.** ASM International, 2000, p. 21-48.
- DOTEN, M.; CESIULIS, H.; STOJEK, Z. **Electrodeposition of amorphous/nanocrystalline and polycrystalline Ni-Mo alloys from pyrophosphate baths.** Electrochimica Acta, v. 50, p. 1405-1412, 2005.
- GADAG, R. V.; SHETTY, A. N. **Engineering Chemistry.** [S. I.]: I. K. International Pvt Ltd, 2007, cap. 5.
- GAMBURG, Y. D.; ZANGARI, G. **Theory and Practice of Metal Electrodeposition.** Springer Science+Business Media, LLC 2011.
- GAO, Y.; ZHENG, Z. J.; LUO, C. P. **Corrosion resistance of electrolessly deposited Ni-P and Ni-W-P alloys with various structures.** Materials Science and Engineering A, v. 381, p. 98-103, 2004.
- GAVRILOVIC, A. et al. **The corrosion behavior of amorphous and nanocrystalline Fe_{73,5}Cu₁Nb₃Si_{15,5}B₇ alloy.** Corrosion Science, v. 53, p. 2400-2405, 2011.
- GÓMEZ, E.; PELLICER, E.; VALLÉS, E. **Influence of the bath composition and the pH on the induced cobalt-molybdenum electrodeposition.** Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 556, p. 137-145, 2003.
- GUARACHO, V. V. et al. **Central Composite experimental design applied to removal of lead and nickel from sand.** Journal of Hazardous Materials, v. 172, p. 1087 – 1092, 2009.
- HACIISMAILOGLU, M.; ALPER, M. **Effect of electrolyte pH and Cu concentration on microstructure of electrodeposited Ni-Cu alloys films.** Surface & Coatings Technology, v. 206, p. 1430-1438, 2011.
- HALIM, J. et al. **Electrodeposition and characterization of nanocrystalline Ni-Mo catalysts for hydrogen production,** Journal of Nanomaterials, p.1-9, 2012.
- HAMID, Z. A. **Electrodeposition of cobalt-tungsten alloys from acidic bath containing cationic surfactants.** Materials Letters, v. 57, p. 2558-2564, 2003.
- HAMID, Z. A.; HASSAN, H. B. **Influence of electrodeposition parameters on the characteristics of NiMoP film.** Surface & Coatings Technology, v. 212, p. 37 – 45, 2012.
- HASSAN, H. B.; HAMID, Z. A. **The electrocatalytic behavior of electrodeposited Ni-Mo-P alloy films towards ethanol electrooxidation.** Surface and Interface Analysis, v. 45, p. 1135 – 1143, 2013.
- HONG, L. et al. **Comparative study of microstructure and corrosion resistance of electroless Ni-W-P coatings treated by laser and furnace-annealing.** Transactions of Nonferrous Metals Society of China, v. 20, p. 1024-1031, 2010.

- HOSSEINI, M. G.; ABDOLMALEKI, M.; SEYED SADJADI, S. A. **Electrodeposition and Mechanical Properties of Ni-W-B Composites from Tartrate Bath**. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, v. 46, n. 1, p. 117 – 122, 2010.
- JOVIC, B. M. et al. **Characterization of electrodeposited powers of the system Ni-Mo-O**. *Electrochimica Acta*, v. 53, p. 4796-4804, 2008.
- KAZIMIERCZAK, H.; OZGA, P.; SOCHA, R. P. **Investigation of electrochemical co-deposition of zinc and molybdenum from citrate solutions**. *Electrochimica Acta*, v. 104, p. 378-390, 2013.
- KLIMOVA, T. E. et al. **Behavior of Ni-Mo/SBA-15 catalysis prepared with citric acid in simultaneous hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene**. *Journal of Catalysis*, v. 304, p. 29-46, 2013.
- KOLEVA, D. et al. **Electrochemical corrosion behavior and surface morphology of electrodeposited zinc, zinc-cobalt and their composite coatings**. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, v. 83, n. 4, p. 188-193.
- LIMA-NETO, P. et al. **Morphological, Structural, Microhardness and Corrosion Characterisations of Electrodeposited Ni-Mo and Cr Coatings**. *Journal Brazilian Chemical Society*, v. 21, n. 10, p. 1968-1976, 2010.
- LIU, D. L.; YANG, Z. G.; ZHANG, C. **Electroless Ni-Mo-P diffusion barriers with Pd-activated self-assembled monolayer on SiO₂**. *Materials Science and Engineering B*. v. 166, n. 1, p. 67-75, 2010.
- LIU, L.; WANG, F. **Influence of micro-structure on corrosion behavior of a Ni-based superalloy in 3.5% NaCl**. *Electrochimica Acta*, v. 52, p. 7193-7202, 2007.
- LO, Y. L.; CHOU, S. C.; HWANG, B. J. **Characterization of electroless Ni-Mo-P/SnO₂/Ti electrodes for oxygen evolution in alkaline solution**. *Journal Applied Electrochemistry*, v. 26, p. 733-740, 1996.
- LOU, H. H.; HUANG, Y. **Electroplating**. In: LEE, S. **Encyclopedia of Chemical Processing**. New York: Francis & Taylor Group, LLC, 2006. v.2.
- LU, G. J.; ZANGARI, G. **Corrosion resistance of ternary Ni-P based alloys in sulfuric acid solutions**. *Electrochimica Acta*, v. 47, p. 2969, 2002.
- MALAKAR, J.; NAYAK, A. K. **Formulation and statistical optimization of multiple-unit ibuprofen-loaded buoyant system using 2³-factorial design**. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 90, p. 1834 – 1846, 2012.
- MELO, R. L. et al. **Characterisation of electrodeposited and heat-treated Ni-Mo-P coatings**. *Journal Brazilian Chemical Society*, v. 00, n. 00, p. 1-7, 2012.
- MURAT, E. **Response surface methodological approach for inclusion of perfluorocarbon in actinorhodin fermentation medium**. *Process Biochemistry*, 2002, 38, p. 667-673.
- NETO, B. B.; SCARMÍNIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e otimização de experimentos**, Ed. Da UNICAMP: Campinas, 1995.

- NIU, L. et al. **Study on the Impedance Characteristic and Electrocatalytic Activity of Platinum-modified Polyaniline Film**. Journal of Chinese Chemical Society. v. 50, p. 1165-1170, 2003.
- OHLWEILER, O. A. **Química analítica quantitativa**. 2.ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1976. 3v.
- OKADO, J. et al. **Ni-P and Mo: an excellent fretting wear resistant combination**. Wear, v. 225-229, p. 749-757, 1999.
- PASA, A. A.; MUNFORD, M. L. Electrodeposition. In: LEE, S. **Encyclopedia of Chemical Processing**. New York: Francis & Taylor Group, LLC, 2006. v.2.
- PAUNOVIC, M. et al. **Fundamental considerations**. In: SCHLESINGER, M.; PAUNOVIC, M. **Modern Electroplating**, 5th ed., [S. I.]: John Wiley & Sons, 2010, cap. 1, p. 1-32.
- PAUNOVIC, M.; SCHLESINGER, M. **Fundamentals of electrochemical deposition**. 2nd ed. [S. I.]:John Wiley & Sons, 2006.
- PLIETH, W. **Electrochemistry for Materials Science**. [S.I.]: Elsevier B. V., 2008.
- PRIOTEASA, P. et al. **Electrodeposition, Structure and Corrosion Behavior of Ni-Mo Alloys from Citrate Aqueous Electrolyte**. Revista de Chimie, v. 61, n.11, p. 1046-1053, 2010.
- RAVIKUMAR, K. et al. **Decolourization of aqueous dye solutions by a novel adsorbent: Application of statistical designs and surface plots for the optimization analysis**. Journal of Hazardous Materials. v. 122, n.1-2, p. 75-83, 2005.
- ROBIN, A.; ROSA, J. L.; SILVA, M. B. **Electrodeposition and characterization of Cu-Nb composite coatings**. Surface Coatings & Technology, v. 205, p. 2152-2159, 2010.
- SANKARA, T. S. N.; SESHADRI, S. K. **Electro- and electroless plated coatings for corrosion protection**. In: MUDALI, U. K.; RAJ, B. **Corrosion Science and Technology: mechanism, mitigation and monitoring**. [S. I.]: Narosa Book, 2008.
- SANTANA, R. A. C. et al. **Otimização dos constituintes do banho eletrolítico da liga Ni-Mo obtida por eletrodeposição**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos. v. 5, n. 2, p. 01-11, 2010.
- SANTANA, R. A. C. **Otimização do processo de eletrodeposição das ligas Co-Mo e Ni-Co-Mo para mitigar o efeito da corrosão**. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande/Paraíba, 2007.
- SANTANA, R. A. C.; PRASAD, S.; SANTANA, F. S. M. **Revestimento eletrolítico com uma liga amorfa de Ni-W-B, resistente à corrosão e ao desgaste**. Eclética Química, v. 28, p. 69 – 76, 2003.
- SRIRAMAN, K. R.; RAMAN, G. S.; SESHADRI, S. K.; **Corrosion behavior of electrodeposited nanocrystalline Ni-W and Ni-Fe-W alloys**. Materials Science and Engineering A, v. 460-461, p. 39-45, 2007.

STANSBURY, E. E.; BUCHANAN, R. A. **Fundamentals of electrochemical corrosion**. United States of American: ASM International, 2000.

UHLIG, H. H.; REVIE, R. W. **Corrosion and corrosion control: an introduction to corrosion science and engineering**. 4th ed. John Wiley & Sons, 2008.

WALTER, G. W. **Problems arising in the determination of accurate corrosion rates from polarization resistance measurements**. *Corrosion Science*, v. 17, p. 983-993, 1977.

WANG, L. L. et al. **Electrochemical corrosion behavior of electroless Ni-P coating in NaCl and H₂SO₄ solutions**. *Materials and Corrosion*, v. 62, n. 11, p. 1003-1007, 2011.

WOLYNEC, Stephan. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo: EDUSP, 2003.

WU, Y.; WAN, C. C.; WANG, Y. Y.; **Fabrication of potential NiMoP diffusion barrier/seed layers for Cu interconnects via electroless deposition**. *Journal of Electronic Materials*, v. 34, n. 5, p. 541-550, 2005.

YAGI, S. et al. **Ni-Mo alloying of nickel surface by alternating pulsed electrolysis using molybdenum(VI) baths**. *Electrochimica Acta*, v. 52, p. 6041-6051, 2007.

YANG, L. **Techniques for corrosion monitoring**. Cambridge England: Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC, 2008.

ZANDER, D. KÖSTER, U. **Corrosion of amorphous and nanocrystalline Zr-based alloys**. *Materials Science and Engineering A*, v. 375-377, p. 53-59, 2004.