

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

**ESTUDO DO EFEITO DA DENSIDADE DE CORRENTE E DA AGITAÇÃO NO  
PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO DA LIGA Ni-W**

CUITÉ - PB  
2013

TIAGO ROBERTO DA SILVA

**ESTUDO DO EFEITO DA DENSIDADE DE CORRENTE E DA AGITAÇÃO NO  
PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO DA LIGA Ni-W**

Monografia apresentada ao Curso de Licenciatura em Química da Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Educação e Saúde, como parte de obtenção do Grau de Licenciado.

Orientador: Prof<sup>o</sup>. Dr. Renato Alexandre Costa de Santana

CUITÉ – PB

2013

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

S586e Silva, Tiago Roberto da.

Estudo do efeito da densidade de corrente e da agitação no processo de eletrodeposição da liga Ni-W. / Tiago Roberto da Silva – Cuité: CES, 2013.

46 fl.

Monografia (Curso de Licenciatura em Química) – Centro de Educação e Saúde / UFCG, 2013.

Orientador: Renato Alexandre Costa de Santana.

1. Química. 2. Eletrodeposição. 3. Corrosão. I. Título.

CDU 54

TIAGO ROBERTO DA SILVA

**ESTUDO DO EFEITO DA DENSIDADE DE CORRENTE E DA AGITAÇÃO NO  
PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO DA LIGA Ni-W**

Monografia apresentada ao Curso de Química, para obtenção do grau de licenciatura plena em  
Química.

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

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof.Dr. Renato Alexandre Costa de Santana (Orientador)

---

Prof<sup>ª</sup>. Dra. Ana Regina Nascimento Campos

---

Prof. Dr. Marciano Henrique de Lucena Neto

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a meus pais Antônio e Cleonice,  
pois, me deram muito apoio, força e incentivo.

## AGRADECIMENTO

Primeiramente a Deus, por cuidar de mim. Sou grato pela vida e pelas oportunidades que o Senhor me proporcionou;

A minha família, em especial minha mãe Cleonice e meu pai Antônio;

Ao professor Renato Santana, obrigado pela orientação;

A minha namorada, pelo amor, paciência e carinhos a mim dedicados;

Ao Laboratório de Corrosão da UFCG, pelas condições de trabalho;

A todos meus amigos que me deram força e torceram por mim;

A Todos que direta ou indiretamente contribuíram com o desenvolvimento deste trabalho.

“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo.  
Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas  
admiráveis.”

(José de Alencar)

## RESUMO

Os revestimentos protetores, além de constituírem uma importante forma de prevenção à corrosão metálica, principalmente da atmosférica, podem melhorar consideravelmente as propriedades físico-químicas das superfícies, os revestimentos mais comuns são os de cobre, níquel e cromo. A eletrodeposição representa uma boa maneira de revestir as superfícies metálicas. Os revestimentos protetores podem ser obtidos por diversos métodos, o mais utilizado é o obtido por eletrodeposição, esta técnica consiste em depositar uma camada fina sobre a superfície de um substrato por meio da eletrolise. Apesar de sua excelente resistência à corrosão, e suas propriedades mecânica, os revestimentos de cromo duro são cada vez menos popular nas aplicações industriais, devido a problemas ambientais e toxicológicos, pois no banho da cromagem são usados íons cancerígenos  $\text{Cr}^{6+}$ . Nos últimos anos a eletrodeposição da liga Ni-W tem recebido atenção considerável devido à sua resistência ao desgaste e a corrosão, juntamente com alta resistência à tração e dureza elevada. Além disso, ligas Ni-W podem ser utilizadas como um substrato em supercondutores submetidos a altas temperaturas. Este trabalho tem como objetivo obter revestimentos de Ni-W e avaliar a resistência a corrosão das ligas obtidas. Na preparação do banho foram utilizados reagentes com alto grau de pureza analítica: sulfato de amônio, tungstato de sódio, oxalato de sódio e o sulfato de níquel. O pH das soluções foi 7,0 e este foi ajustado adicionando-se hidróxido de amônio ou ácido sulfúrico. Na otimização do processo de eletrodeposição da liga de Ni-W, foi utilizado um planejamento fatorial completo  $2^2$ , com 1 experimentos no ponto central totalizando 5 experimentos, em duplicata. Por meio da metodologia de superfícies de respostas (MSR) foi feito o estudo dos efeitos principais e de interação sobre a eficiência de deposição do sistema, resistência à polarização e potencial de corrosão. Foi obtida com sucesso por meio da eletrodeposição uma liga binária de Ni-W. Foi observado que o melhor valor de potencial de corrosão foi -0,276 V este obtido com o aumento da densidade de corrente ( $100 \text{ mA/cm}^2$ ) e com a diminuição da agitação (0).

Palavras-Chave: Liga de Ni-W, eletrodeposição, corrosão.

## ABSTRACT

Protective coatings and are an important way to prevent metal corrosion, particularly atmospheric, can greatly improve the physicochemical properties of the surfaces, the coatings are the most common of copper, nickel and chromium. Electroplating is a good way to coat the metal surfaces. Protective coatings may be obtained by several methods, the most widely used is that obtained by electrodeposition, this technique involves depositing a thin layer on the surface of a substrate by means of electrolysis. Despite its excellent corrosion resistance and mechanical properties, hard chrome coatings are becoming less popular in industrial applications due to environmental and toxicological problems, because the plating bath are used carcinogenic  $\text{Cr}^{6+}$  ions. In recent years the electrodeposition of Ni - W have received considerable attention due to its resistance to wear and corrosion, with high tensile strength and high hardness. Furthermore, the Ni -W alloy can be used as a substrate for superconductors subjected to high temperatures. This paper aims to obtain coatings of Ni - W and evaluate the corrosion resistance of the alloys obtained. In preparing the bath reagents were used with a high degree of analytical grade ammonium sulfate, sodium tungstate, sodium oxalate and nickel sulphate . The pH of the solutions was 7.0 and this was adjusted by adding ammonium hydroxide or sulfuric acid. In optimizing the electrodeposition process of Ni- W, we used a  $2^2$  full factorial design with one center point experiments totaling 5 experiments in duplicate. Through the response surface methodology (RSM) was done to study the main and interaction effects on the deposition efficiency of the system, polarization resistance and corrosion potential. Was successfully obtained by electrodeposition of an alloy binary Ni - W. It was observed that the best value of the corrosion potential was -0.276 V that obtained with increasing current density ( $100 \text{ mA/cm}^2$ ) and with decreasing agitation (0).

Key Words : Ni - W alloy , electroplating , corrosion.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 01- Substrato de cobre usado no processo de eletrodeposição.....	28
Figura 02- Representação esquemática da célula eletroquímica .....	30
Figura 03- Gráfico de pareto dos efeitos do planejamento para a liga Ni-W com relação à eficiência de deposição.....	37
Figura 04- Gráfico de pareto dos efeitos do planejamento para a liga Ni-W com relação o potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ).....	37
Figura 05- Gráfico de pareto dos efeitos do planejamento para a liga Ni-W com relação à resistência a polarização .....	38
Figura 06- Superfície de resposta da resistência à polarização sob influência da densidade de corrente vs. agitação.....	39
Figura 07- Superfície de resposta do potencial de corrosão sob influência da densidade de corrente vs. agitação.....	39
Figura 08- Superfície de resposta de deposição sob influência da densidade de corrente vs. agitação .....	40
Figura 09- Superfície de resposta da influência da densidade de corrente e da agitação na porcentagem de massa depositada de níquel .....	41
Figura 10- Superfície de resposta da influência da densidade de corrente e da agitação na porcentagem de massa depositada de tungstênio.....	41

## LISTA DE TABELAS

Tabela 01 - Matriz do planejamento fatorial $2^2$ .....	23
Tabela 02 - Composição do banho eletrolítico da liga Ni-W .....	27
Tabela 03 - Níveis reais e codificados das variáveis do planejamento fatorial $2^2$ .....	29
Tabela 04 - Resultado do planejamento experimental.....	34
Tabela 05 - Resultados da ANOVA para a eficiência de deposição da liga Ni-W.....	35
Tabela 06 - Resultados da ANOVA para o potencial de corrosão da liga Ni-W .....	36
Tabela 07 - Resultados da ANOVA para resistência de polarização da liga Ni-W.....	36

## LISTA DE SIGLAS/ SÍMBOLOS

$a$  e  $b$  - Constantes de tafel;

$E_{\text{corr}}$  - Potencial de corrosão;

EDX - Energia dispersiva de raios-x;

$E_q$  = Equivalente-grama;

$F$  - Constante de faraday;

$i$  - Corrente elétrica;

$i_{\text{corr}}$  - Corrente de corrosão;

$i_o$  - Densidade de troca;

$j$  - Densidade de corrente medida;

$m$  - Massa depositada;

$m t$  - Massa total do depósito;

MEV- Microscopia eletrônica de varredura;

MSR - Metodologia de superfícies de respostas.

$N$  - Numero de oxidação da espécie eletroativa;

PPL - Polarização potenciodinâmica linear;

$Q$  - Carga elétrica

$R$  - Constante dos gases;

$R_p$  - Resistência de polarização;

$x$  - Percentagem em peso do indutor presente no depósito;

$y$  - Percentagem em peso do tungstênio presente no depósito;

$\beta$  - Coeficiente de transferência;

## SUMÁRIO

### LISTA DE FIGURAS

### LISTA DE TABELAS

### LISTA DE SIGLAS/ SÍMBOLOS

1. INTRODUÇÃO .....	13
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	15
2.1 Corrosão.....	15
2.2 Eletrodeposição.....	15
2.3 Ligas de Ni-W.....	16
2.4 Parâmetros do sistema .....	17
2.5 Efeitos da densidade de corrente .....	17
2.6 Efeitos da agitação mecânica.....	19
2.7 Técnicas eletroquímicas para o estudo do processo corrosivo .....	19
2.8 Resistências de polarização .....	20
2.9 Extrapolações das retas de tafel.....	21
2.10 Planejamento experimental.....	22
2.11 Propriedades do tungstênio.....	24
2.12 Cálculo da massa depositada .....	25
3 MATERIAIS E MÉTODOS .....	27
3.1 Preparações do banho eletrolítico.....	27
3.2 Preparações do substrato .....	27
3.3 Planejamento experimental .....	28
3.4 Eletrodeposição.....	29
3.5 Energias dispersiva de raios-x (EDX) .....	30
3.6 Polarização potenciodinâmica linear (PPL).....	30
3.7 Cálculo da eficiência.....	31
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	33
4.1 Metodologia de superfícies de respostas (MSR) .....	33
4.2 Efeito da densidade de corrente e da agitação .....	38
4.3 Efeito da composição química dos depósitos .....	40
5. CONCLUSÃO .....	42
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	43

## 1. INTRODUÇÃO

Os revestimentos protetores, além de constituírem uma importante forma de prevenção à corrosão metálica, principalmente da atmosférica, podem melhorar consideravelmente as propriedades físico-químicas das superfícies, os revestimentos mais comuns são os de cobre, níquel e cromo (HAMID, 2003). A eletrodeposição representa uma boa maneira de revestir as superfícies metálicas (GRAEF et al., 1996) uma das aplicações industriais mais importantes da eletrodeposição é o revestimento com a finalidade de inibir a corrosão, que ocorre na superfície do metal e nas suas estruturas sob a influencia do meio ambiente (DONTEN et al., 2005).

Os revestimentos protetores podem ser obtidos por diversos métodos, o mais utilizado é o obtido por eletrodeposição, esta técnica consiste em depositar uma camada fina sobre a superfície de um substrato por meio da eletrolise. Com o propósito de se obter propriedades específicas, dois ou mais metais podem ser codepositados como uma liga metálica, resultando propriedades superiores àquelas oriundas da eletrodeposição de um simples metal. Em relação à eletrodeposição de um único metal, as ligas depositadas apresentam-se mais densas e mais duras, mais resistentes à corrosão em determinadas faixas de composição, melhores em propriedades magnéticas e mais adequadas para um posterior revestimento por eletrodeposição (SONG; CHIN, 2002).

Apesar de sua excelente resistência à corrosão e propriedades mecânica, os revestimentos de cromo duro são cada vez menos popular nas aplicações industriais, devido a problemas ambientais e toxicológicos, pois no banho da cromagem são encontrados íons cancerígenas de  $\text{Cr}^{6+}$  (NETOA, 2010).

Em particular, as ligas de tungstênio e molibdênio com metais do grupo do ferro têm atraído considerável atenção devido a suas propriedades de condutividade térmica e resistência a corrosão. Ligas de níquel e tungstênio (W, Ni) são particularmente interessantes porque apresentam boa resistência à corrosão em solução aquosa, dureza, alta ductilidade e propriedades magnéticas anisotrópicas (ARGAÑARAZ et al., 2012).

O Níquel (Ni) é um dos metais mais interessantes para galvanoplastia, em comparação com outras utilizadas para revestimento. Este metal não pode ser revestido a partir de soluções de tampões, não na presença de tungstênio, porque os íons de hidrogênio da água são preferencialmente reduzida sobre os íons metálicos. Para a eletrodeposição de algumas ligas metálicas foi atribuído o termo “codeposição induzida”, este foi apresentado por Brenner

(FEDRIZZE et al., 2002) para descrever uma situação em que um metal não pode ser eletrodepositado a partir de solução aquosa na sua forma pura e sim codepositado na presença de outro metal, formando dessa forma uma liga.

No processo de otimização será utilizado como ferramenta de otimização o planejamento experimental.

Este trabalho teve como objetivo geral desenvolver e otimizar o banho eletrolítico para obtenção da liga Ni-W de boa qualidade e caracterizar essas ligas quanto sua dureza, estabilidade térmica e principalmente sua resistência à corrosão utilizando como complexante o oxalato de sódio. Como ferramenta de otimização foi utilizado um planejamento fatorial completo associado a metodologia de superfície de resposta.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 Corrosão**

A corrosão consiste na deterioração dos materiais pela ação química ou eletroquímica do meio, podendo estar ou não associada a esforços mecânicos. A deterioração pode incidir sobre diversos tipos de materiais, sejam metálicos como os aços ou as ligas, ou não metálicos, como concreto, borracha, polímeros e madeira também são considerados como corrosão (GENTIL, 2005). A ênfase aqui descrita foi sobre a corrosão dos materiais metálicos. Esta corrosão é denominada corrosão metálica.

A corrosão acelera o processo destrutivo combinando com outras formas de deterioração de materiais, como ocorre nos casos de fadiga, erosão e abrasão. Em temperaturas elevadas a corrosão é, em geral, bastante intensa e ocorre através de interação com os gases, constituindo a oxidação, ou com sais ou óxidos fundidos, constituindo a corrosão quente.

São bastantes tipos e formas com que a corrosão se manifesta e os mecanismos envolvidos são bastante complexos e, em muitos casos, ainda pouco conhecidos. A corrosão sob tensão, apesar de ser um dos fenômenos mais intensamente investigados em corrosão, ainda está à espera de um modelo que explique a sua ocorrência. Do mesmo modo, apesar dos grandes avanços na tecnologia de controle da corrosão, ainda se tem muitas formas de ataque de difícil diagnóstico e combate (PRASAD, 1996).

### **2.2 Eletrodeposição**

Os processos corrosivos para o controle efetivo um pré-requisito é o conhecimento do mecanismo das reações envolvidas. O próprio mecanismo da corrosão pode sugerir modos de combate ao processo corrosivo.

Há diversas formas de proteção metálica e as camadas metálicas protetoras são bastante utilizadas, elas são aplicadas por diversas técnicas como: Imersão à quente, cimentação, revestimento mecânico, eletrodeposição, condensação de vapor de metal e pulverização do metal. Em decorrência do desenvolvimento dos geradores de corrente contínua a prática da eletrodeposição tornou-se o processo mais usado para a proteção dos metais (WOLYNEC, 1988).

A eletrodeposição é um processo frequentemente utilizado, pois se consegue revestimento muito fino. Importante economicamente, porque se consegue proteção adequada com uma camada bem fina, evitando excesso do metal eletrodepositado, que pode ser de alto custo. Neste processo, o catodo de uma cuba eletrolítica é o material a ser protegido, onde os eletrólitos contêm sal do metal a ser usado no revestimento podendo o anodo ser também do metal a ser depositado. A espessura da película e suas propriedades dependem de diversos fatores: densidade de corrente aplicada, concentração de sais, temperatura do banho, presença de aditivos e natureza do metal-base (catodo), (GENTIL, 2005).

Eletrodeposição tem muitas vantagens, uma vez que requer muito menos complexo aparelhos do que as técnicas baseadas em vácuo tais como pulverização catódica e epitaxial de feixe molecular. Este método oferece vantagens reais porque permite a grandes substratos, mesmo quando eles têm geometrias complexas, pelas condições de ajuste para o crescimento conformado. Portanto, eletrodeposição é uma estratégia fácil e de baixo custo para produzir revestimentos de liga com propriedades novas e emocionantes (ARGAÑARAZ, 2012).

### **2.3 Ligas de Ni-W**

Eletrodeposição da liga Ni-W têm recebido atenção considerável (WANG, 2012). São materiais promissores para aplicações em que é necessária a estabilidade mecânica temperatura relativamente elevados (BORGIA, 2011). Nos últimos anos, devido à sua excelente desgaste e corrosão resistência, juntamente com alta resistência à tracção e dureza elevada (WANG et al., 2012; GENÇ; OVEÇOGLU, 2010). E também um melhor comportamento à corrosão do que o Ni elementar. Além disso, ligas Ni-W podem ser utilizadas como um substrato para em supercondutores submetidos a altas temperaturas (GENÇ; OVEÇOGLU, 2010).

Ligas de Ni-W, com alto teor de tungstênio foram depositadas com sucesso a partir de banho eletrolítico fracamente ácido ou alcalino com sulfato de níquel, tungstato de sódio ou APT (WUA, 2003). A eletrodeposição da liga de níquel tungstênio (Ni-W) é possível a partir da solução contendo complexantes orgânicos como o citrato de amônio (SASSI et al., 2012).

Foi demonstrado que a estabilidade térmica, resistência mecânica, propriedades anti-corrosão e anti-desgaste da liga Ni-W aumentaria com teor de tungstênio (KUNG, 2010).

Além disso, as ligas Ni-W podem ser particularmente adequadas para a proteção do aço contra a corrosão peças e erosão nas indústrias de petróleo e naval devido a suas propriedades mecânica e boa adesividade no substrato (ARGÑARAZ, 2011).

Resultados experimentais mostram que o tamanho do grão de Ni-W revestimentos avaliadas por DRX diminuiu com o aumento do teor de tungstênio em revestimentos, no entanto, o micro-dureza aumenta com o aumento de tungstênio conteúdo. Esta pode ser a razão principal porque o ferramental estrutural galvanoplastia com alta dureza, alta dureza, boa resistência ao desgaste e tem uma excelente estabilidade térmica recebeu participações significativas (KUNG, 2010).

## **2.4 Parâmetros do sistema**

No processo de eletrodeposição alguns parâmetros são determinantes e influenciam sobremaneira na a obtenção dos resultados. Esses parâmetros são nomeadamente o do banho, que compreende a sua composição, assim como o seu pH e parâmetros operacionais que incluem a temperatura do sistema, a agitação mecânica do banho, geometria do anodo e a densidade de corrente (PRASAD, 1996; SANTANA et al., 2003).

## **2.5 Efeito da densidade de corrente**

A densidade de corrente é uma das principais variáveis operacionais, definida como a razão entre a corrente elétrica fornecida ao sistema e a área do eletrodo em estudo. Na eletrodeposição, para cada tipo de banho e condições de operação são fixadas faixas de densidade de corrente, tanto catódica, quanto anódica. A densidade de corrente quando aumentada, será seguido, principalmente, por um aumento na taxa de deposição do metal menos nobre (SANTANA et al., 2006). Com densidade de corrente catódica, a deposição com valores acima ou abaixo da faixa fixada, os depósitos não proporcionam qualidades desejáveis podendo ser rugosos, escuros, pulverulentos ou frágeis.

O efeito da densidade de corrente pode ser verificado sob o aspecto de controle da difusão e do potencial do catodo, este último efeito é particularmente elevado quando o potencial do catodo é grandemente alterado. O potencial do catodo torna mais negativo com o

aumento na densidade de corrente e, portanto, as condições de deposição aproximam-se do potencial do metal menos nobre, aumentando a proporção do metal menos nobre no depósito. A partir da teoria da difusão simples, a taxa de deposição de um metal tem um valor limite superior, que está determinado pela taxa em que os íons podem mover-se através da camada de difusão do catodo.

A taxa de deposição do metal mais nobre está relativamente muito mais próxima do seu valor limite do que aquele do metal menos nobre em uma determinada densidade de corrente.

Com o aumento da densidade de corrente no tipo regular de codeposição, o conteúdo do metal menos nobre no depósito aumenta. Entretanto nos outros tipos de codeposição a relação oposta ocorre com frequência e, em alguns exemplos, conforme varie a densidade de corrente o conteúdo de um dos metais atingiu um máximo ou um mínimo. São difíceis de esclarecer estas desconexões das relações qualitativas esperadas.

Na composição de uma liga as grandezas das modificações resultante da variação da densidade de corrente são maiores no tipo de codeposição regular do que nos outros tipos. Todavia não poderá ser formulada qualquer regra geral, uma vez que os citados efeitos dependem das propriedades específicas de cada sistema de deposição de liga (GLASSTONE; SPEAKMAN, 1931).

Poderia imaginar que a densidade de corrente mais adequada fosse à de maior valor permitido, porque o tempo de deposição seria mínimo e, conseqüentemente, o rendimento do ponto de vista comercial seria maior, mas o aumento da densidade de corrente favorece ao aumento da redução de hidrogênio que é considerada uma das reações mais importantes que ocorre no catodo.

A eficiência de corrente catódica ou de deposição está em função da quantidade de hidrogênio reduzido, sendo tanto maior quanto menor for esta eficiência. Quando houver um considerável desprendimento de hidrogênio, o depósito provavelmente será quebradiço e irregular, sob estas condições, os depósitos obtidos geralmente são esponjosos e pouco aderentes. Outra desvantagem é a formação da corrosão localizada formada através da produção de hidrogênio no catodo. De acordo com a literatura as moléculas de hidrogênio formadas na superfície do catodo necessita desprender da superfície metálica para borbulhar no banho e, por fim, escapar para a atmosfera. A facilidade deste desprendimento é função da tensão interfacial metal/banho.

Há casos de alta tensão interfacial, as bolhas de hidrogênio permanecem aprisionadas na superfície do catodo. A redução do íon metálico não pode ocorrer no local de aderência da bolha, para a formação do revestimento. Então a deposição ocorre em todo o restante da superfície catódica ficando um “buraco” na região de contato bolha/substrato, obtendo-se revestimentos com pites circulares. Esse problema pode ser resolvido com a adição de substâncias tensoativas no banho que abaixam a tensão interfacial, pois facilita o desprendimento das bolhas de hidrogênio. A adição de 1-dodecilsulfato de sódio ao banho é uma boa maneira de se reduzir o desprendimento de bolhas de hidrogênio no catodo (PRASAD, 1996).

## **2.6 Efeito da agitação mecânica**

Neste projeto a agitação mecânica do banho eletrolítico é inserida de forma sob rotação catódica, ela é um fator que pode influenciar a composição do depósito de modo similar a um aumento da concentração do metal no banho, uma vez que compensa a perda de cátions ao redor da placa do substrato (catodo), formando uma ação puramente mecânica; sem influencia nas propriedades eletroquímicas do banho ou do processo de deposição. Logo, a agitação mecânica tem uma influência mais efetiva sobre a composição do depósito do que a densidade de corrente ou da temperatura.

Um aumento na agitação mecânica geralmente acarreta a uma maior deposição do metal mais nobre na liga depositada, compensando o efeito do aumento da densidade de corrente. Consequência disso, a agitação permite o uso de maiores densidades de corrente, embora tenda a favorecer naturalmente a formação de depósitos com granulação grossa, devido à inclusão mecânica de resíduos e impurezas contidas no banho. Daí que a agitação é sempre seguida pela filtração do banho eletrolítico.

## **2.7 Técnicas eletroquímicas para o estudo do processo corrosivo**

Para avaliar o comportamento dos revestimentos quanto à resistência à corrosão são utilizadas técnicas tais como: exposição em câmara de névoa salina, teste *Kesternicht*, teste em câmara úmida e métodos eletroquímicos.

Técnicas eletroquímicas podem ser utilizadas na avaliação, no controle e na investigação da corrosão de metais sofrendo diferentes tipos de ataque corrosivo, além de

obter informações sobre a velocidade de corrosão controlada pela transferência de carga (polarização por ativação). Existem vários métodos experimentais de ensaios eletroquímicos, a extrapolação das retas de Tafel e a medida da resistência de polarização, impedância, etc (YOUNES et al., 2003).

Dentre as técnicas eletroquímicas que podem ser utilizadas as mais comuns são curvas de polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). A técnica de EIE vem se tornando muito popular em diversas áreas, pois uma série de informações podem ser obtidas quando se aplicam medidas de impedância em corrente alternada para avaliar sistemas eletroquímicos. A EIE é uma técnica de análise de resposta em frequência baseada no envio de um sinal senoidal de potencial ao sistema e leitura da corrente induzida. A relação entre o sinal de entrada e a resposta induzida representa a impedância característica do sistema e fornece importantes informações sobre características eletroquímicas do processo de degradação.

## **2.8 Resistência de polarização**

Segundo Lee e Kang (2000), este método tem a vantagem de determinar a velocidade de corrosão através da realização da polarização anódica ou catódica de alguns milivolts em torno do potencial de corrosão do metal ou liga metálica. Esse método foi desenvolvido a partir de duas observações experimentais. Na primeira foi para uma certa corrente imposta, o grau de polarização é maior para a menor velocidade de corrosão e a segunda retrata a existência aparente de uma linearidade na origem da curva de polarização para sobretensões de alguns milivolts.

O método de polarização linear, inicialmente assim chamado, foi popularizado por Stern e Geary em 1957 e recebe ultimamente o nome de método da resistência de polarização, por apresentar unidades de uma resistência ( $\Omega\text{m}^2$ ).

O método galvanostático é experimentalmente mais simples e comercialmente mais usado devido à existência de dispositivos de monitoramento da resistência de polarização. A resistência de polarização pode ser medida experimentalmente por um galvanostato ou um potenciostato.

## 2.9 Extrapolação das retas de tafel

Quando um potencial  $E$ , diferente de  $E_{corr}$  é imposto a um metal por meio de uma fonte externa e a velocidade de reação é controlada pela etapa eletroquímica lenta que requer uma energia de ativação, tem-se um sobre potencial “ $\eta$ ”.

A relação entre corrente e sobretensão de atividade “ $\eta$ ” foi deduzida por Butler-Volmer para casos de equilíbrio eletroquímico (KONOSU, 1995). Utiliza-se uma analogia às equações de Butler-Volmer testadas empiricamente por Tafel (Equação 01), nos casos de corrosão.

$$\eta = a + b \log i \text{ (Lei de Tafel)} \quad (01)$$

Para Tafel anódico tem-se:

$$\eta_a = a_a + b_a \log i_a \quad (02)$$

onde;

$$a_a = (-2,3RT / \beta nF) \log i_{corr}$$

$$b_a = 2,3RT / \beta nF$$

Para Tafel catódico tem-se:

$$\eta_c = a_c + b_c \log i_c \quad (03)$$

onde;

$$a_c = (-2,3RT / (1-\alpha) nF) \log i_{corr}$$

$$b_c = 2,3RT / (1-\beta) nF$$

onde,

- a e b são as constantes de Tafel;
- R é a constante dos gases;

- $\beta$  é o coeficiente de transferência;
- $N$  é o número de oxidação da espécie eletroativa;
- $F$  é a constante de Faraday;
- $i$  é a densidade de corrente medida;
- $i_{\text{corr}}$  é a corrente de corrosão;
- $\eta$  é o sobre potencial em relação ao potencial de corrosão ( $E - E_{\text{corr}}$ ).

É uma importante ferramenta para avaliação de parâmetros cinéticos da corrosão. A partir do potencial de corrosão, são feitas duas varreduras distintas, uma no sentido catódico e outra para o sentido anódico medindo para cada sobrepotencial a corrente característica.

A equação de Butler-Volmer e, em consequência, a própria equação de Tafel supõe que a velocidade de reação que ocorre na interface é determinada por uma barreira energética de ativação situada dentro da dupla camada elétrica, razão pela qual a sobretensão que aparece nessas equações é chamada de sobretensão de ativação e a polarização de ativação. Existem outras formas de polarização, porém, as equações de Butler-Volmer e de Tafel não se aplicam (WELLINGTON, 2008).

## 2.10 Planejamento experimental

O planejamento experimental é uma técnica, que está usada em grande escala atualmente. Através desta técnica, pesquisadores podem determinar as variáveis que exercem maior influência no desempenho de um determinado processo, apresentando como resultado: redução da variação do processo e melhor concordância entre os valores nominais obtidos e os valores pretendidos, redução do tempo do processo, redução do custo operacional e melhoria no rendimento do processo.

Esse tipo de planejamento experimental gera representações gráficas que facilitam a visualização do processo, bem como base estatística para a discussão dos resultados obtidos.

A partir desta técnica permite eficiência e economia no processo experimental e o uso de métodos estatísticos na análise dos dados obtidos resultando em objetividade científica nas conclusões. Assim, é obtido um modelo matemático apropriado para descrever certo fenômeno, utilizando o mínimo possível de experimentos (LEE; KANG, 2000).

Planejamentos fatoriais são extremamente úteis para medir os efeitos (ou influências) de uma ou mais variáveis na resposta de um processo. O comum é realizar um planejamento

com dois níveis, no máximo três. O uso de mais níveis aumentaria sobremaneira o número de pontos experimentais, fato esse que se quer evitar quando se propõe um planejamento. Segundo (ALTUBE, 2003) o planejamento fatorial é a única maneira de prever interação entre os fatores.

A representação de um planejamento fatorial em dois níveis é  $2^k$ , onde 2 significa o número de níveis e  $k$  o número de fatores (variáveis). Esses níveis são chamados de baixo e alto, sendo representados, por convenção, como (-) e (+), respectivamente. As variáveis de entrada (Fatores): foi fator 1 densidade de corrente e fator 2 a agitação, representados na tabela 01:

**Tabela 01 - Matriz de planejamento fatorial  $2^2$  com dois experimentos no ponto central.**

Experimentos	Fator 1	Fator 2
1	+1	+1
2	+1	-1
3	-1	+1
4	-1	-1
5	0	0
6	0	0

O planejamento fatorial apresenta muitas vantagens sobre os métodos univariantes. Neste método os fatores são simultaneamente variados ao mesmo tempo e não um-a-um como nos métodos clássicos, permitindo notar as interações antagônicas e a sinergia envolvida nos fatores analisados. Métodos univariantes são incapazes de medir estas interações e por esta razão não são eficazes como técnicas de otimização.

A Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) é uma coleção de técnicas matemáticas e estatísticas usada para desenvolvimento, melhoramento e otimização de processos, e pode ser usada para avaliar a significância relativa de muitos fatores que são afetados por interações complexas. O objetivo principal da MSR é determinar as condições ótimas de operação para um sistema ou determinar uma região que satisfaça as especificações operacionais (ES-SALAH et al. , 2004 ).

O planejamento dos experimentos, isto é, a especificação detalhada das operações experimentais que devem ser realizadas, dependerá do objetivo particular que ele queira

atingir. Cada objetivo irá requerer um planejamento diferente, para que possa ser alcançado de forma eficaz (BARROS et al. 1996).

## 2.11 Propriedades do tungstênio

Alternativas são buscadas para combater à corrosão, inúmeros estudos na área de eletrodeposição de metais e ligas metálicas têm sido desenvolvidos objetivando o desenvolvimento de materiais cada vez mais resistentes à corrosão e ao desgaste mecânico assim como a substituição de processos poluentes por métodos concebíveis ao meio ambiente. Entre os vários materiais, as ligas metálicas amorfas vêm recebendo destaque. Ainda denominadas ligas vítreas ou não cristalinas, como os materiais mais promissores para essa finalidade (FEDRIZZE et al. 2002; CAPEL et al., 2003; DOLATI et al., 2003; PEARLSTEIN et al., 2003; PARENTE et al. 2001; JUSKENAS et al. 2006; NETO et al., 2006).

Por motivos ambientais e de saúde pública, esforços têm sido desenvolvidos na tentativa de trocar o cromo, metal mais usado em revestimentos contra a corrosão. Entre as alternativas possíveis, as ligas contendo o tungstênio pode ser uma escolha interessante e segura, porque o tungstênio fica situado no mesmo grupo da tabela periódica (grupo VI) e espera-se assim possuir as propriedades químicas similares àquelas do cromo (NETO et al., 2006). A eletrodeposição de ligas contendo tungstênio é de grande interesse devido às propriedades características deste metal tais como o mais elevado ponto de ebulição 5657°C, a menor pressão de vapor e a mais elevada resistência à tensão em temperaturas acima de 1650°C, dentre todos os metais. Ligas com um elevado teor de tungstênio potencialmente servir como fortes candidatos para aplicações de alta temperatura (SUNWANG, 2011).

A dureza, densidade e sua excelente resistência à corrosão tornam este metal ideal para a fabricação de ligas. O conteúdo do soluto W átomos pode ser controlada pela temperatura, densidade de corrente, e atual pulsação (SUNWANG, 2011).

Sabido que o tungstênio não pode ser depositado a partir soluções aquosas. Porém, a co-deposição do tungstênio com elementos dos metais do grupo do ferro (Fe, Ni, Co), (ZEMANOVÁ, 2012), é bem sucedida e produz revestimentos com resistência de corrosão boa que pode ser altamente durável, e resistente à altas temperaturas, como relatado por (DONTEN et al., 2005; CAPEL et al., 2003; METZLER et al., 2003).

O metal tungstênio e suas ligas são utilizados em situações que necessitam de altas temperaturas, tem grande interesse devido sua elevada resistência à corrosão e boas propriedades mecânicas, propriedades magnéticas e tribo lógicas. Prevê-se que as ligas de Ni-W será uma alternativa para a utilização no micro-injectores do molde, computadores e componentes poliméricos (FARZANEHAL, et al, 2011).

## 2.12 Cálculo da massa depositada

O caminho de uma corrente elétrica de um condutor metálico para um condutor eletrolítico, ou vice-versa, é sempre seguido por uma reação eletroquímica, essa é a forma genérica do enunciado de Faraday. Ele também propôs: A amplitude do efeito químico, em equivalentes químicos, é a mesma tanto na superfície metálica quanto na solução eletrolítica e está definida somente pela quantidade de eletricidade que passa. Pode-se dizer que, se um equivalente de elétrons flui pelo meio de uma interface, um equivalente-grama da espécie envolvido no processo eletródico devera ser oxidado ou reduzido. A carga correspondente a um equivalente de elétrons é conhecida como lei de Faraday e corresponde matematicamente:

$$F = N.e \text{ (Lei de Faraday)} \quad (04)$$

Onde F é a constante de Faraday, N é o numero de Avogadro e e é a carga do elétron. Substituindo-se os valores de N e de e, obtém-se com boa aproximação  $F=96.500C$ .

Em uma eletrolise onde a corrente é mantida constante, a massa do material evolvido em cada um dos processos eletródicos pode ser calculada pela expressão:

$$m = \frac{E_q \cdot i_o \cdot t}{n} \quad (05)$$

onde,

$i_o$  = densidade de corrente (  $A/m^2$  );

t = tempo (s);

$E_q$  = equivalente-grama da espécie envolvida no processo eletródico.

Ou seja:

$$Eq = \frac{mol}{n} \quad (06)$$

Onde  $n$  é o número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica.

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 Preparação do banho eletrolítico

O banho eletroquímico utilizado para a obtenção da liga binária de Ni-W foi desenvolvido no LEC/UFCG, especialmente para este estudo.

Na preparação das soluções foram empregados reagentes com elevado grau de pureza analítica, e preparados com água bidestilada e em seguida deionizada.

A tabela 02 mostra os reagentes do banho eletrolítico da liga Ni-W e suas concentrações. O sulfato de amônio adicionado como agente amorfizante, tungstato de sódio como fonte de tungstênio; oxalato de sódio como agente complexante garantido a estabilidade do banho e o sulfato de níquel como fonte de níquel. O pH das soluções foi 7,0 e este foi ajustado adicionando-se hidróxido de amônio ou ácido sulfúrico.

**Tabela 02 - Composição do banho eletrolítico da liga Ni-W.**

Reagente	Concentração (mol.L <sup>-1</sup> )
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,090
Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,120
Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	0,021
NiSO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O	0,037

#### 3.2 Preparações do substrato

A eficiência dos revestimentos ou recobrimentos protetores depende dentre outros fatores do preparo da superfície receptora. Uma superfície bem limpa, livre de ferrugem, graxa, umidade e sujeira, são tidas como o melhor substrato a um bom recobrimento protetor. Portanto o desempenho do depósito é função direta da limpeza e do preparo da superfície a proteger, sem esquecer a pureza dos reagentes (GENTIL, 1996).

O eletrodo de trabalho utilizado foi um substrato de cobre, cortado na forma de um quadrado 2 x 2 cm com área superficial de 8 cm<sup>2</sup> representado na figura 01:

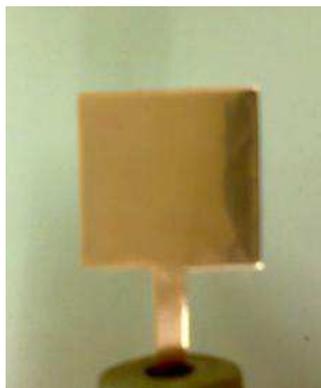


Figura 01 - Substrato de cobre usado no processo de eletrodeposição.

A preparação do eletrodo de cobre foi dividida em duas etapas: tratamento químico e polimento com lixas de diferentes granulagens.

O tratamento químico consistiu em mergulhar o eletrodo numa solução de 10 % de hidróxido de sódio, para a retirada de graxas e superfícies orgânicas solúveis, lavá-lo com água destilada e logo depois mergulhá-lo em uma solução de 1 % de ácido sulfúrico para ativar a superfície do eletrodo para o processo de eletrodeposição. Para o acabamento final, foi realizado um polimento com três tipos de lixas: 400, 600 e 1200 mesh, lavando em seguida com água destilada e secando em estufa.

### 3.3 Planejamento experimental

Na otimização do processo de eletrodeposição da liga de Ni-W, foi utilizado um planejamento fatorial completo  $2^2$ , com 1 experimentos no ponto central totalizando 5 experimentos, em duplicata. Estes experimentos foram avaliados quantitativamente quanto à influência das variáveis de entrada (densidade de corrente e agitação), para obter a variável resposta potencial de corrosão, resistência à polarização, eficiência catódica, bem como suas possíveis interações com a realização mínima de experimentos. Os experimentos foram realizados em ordem aleatória, para evitar o erro sistemático, variando-se simultaneamente a densidade de corrente e agitação. A Tabela 03 mostra as variáveis utilizadas no planejamento fatorial e suas codificações. Cada variável independente foi investigada para um nível alto (+1) e um baixo (-1). O experimento do ponto central (0) foi incluído na matriz e na análise estatística, para identificar o efeito de cada variável em função do potencial de corrosão. As

análises de regressão dos dados experimentais foram interpretadas utilizando o software STATISTICA para estimar as respostas das variáveis dependentes.

**Tabela 03 - Níveis reais e codificados das variáveis do planejamento fatorial  $2^2$  da liga Ni-W**

Variáveis de entrada	Nível - 1	Nível 0	Nível +1
Densidade de corrente(mA/cm <sup>2</sup> )	30	65	100
Agitação(Rpm)	0	45	90

### 3.4 Eletrodeposição

A eletrodeposição foi conduzida sob controle galvanostático e foi realizada sobre a superfície do substrato de cobre. O sistema de eletrodeposição utilizado consistiu em colocar o catodo (substrato de cobre) centralizado no interior do anodo (malha cilíndrica oca de platina com diâmetro 2 cm e altura de 5 cm), sem que houvesse contato entre ambos, e depois disso, mergulhá-lo no banho eletrolítico a pH 7,0. A agitação mecânica foi conferida na forma de rotação catódica, mediante o uso de um eletrodo rotatório EG&G PARC 616. A densidade de corrente foi controlada durante a eletrodeposição através de um potenciostato MQPG-01 da MicroQuímica. A Figura 02 mostra o esquema experimental utilizado na eletrodeposição das ligas.

Depois de terminado o processo de eletrodeposição, o substrato de cobre revestido com a liga Ni-W foi seco em estufa.

Utilizando um potenciostato/galvanostato MQPG-01 da MicroQuímica., aplicou-se uma corrente ao catodo. A agitação mecânica, sob forma de rotação catódica, era conferida mediante o uso de um eletrodo rotativo EG&PARC616.

Após a eletrodeposição, os depósitos foram caracterizados quanto à resistência à corrosão. O material foi analisado inicialmente observando a qualidade do depósito e a eficiência de deposição. O contra-eletrodo foi uma folha de platina e o eletrodo de referência foi de prata cloreto de prata.

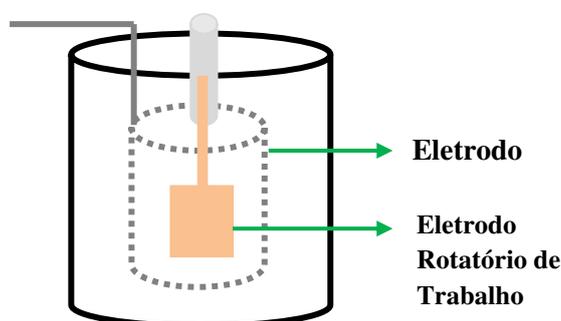


Figura 02 - Representação esquemática da célula eletrolítica

### 3.5 Energia dispersiva de raios-x (EDX)

A análise da composição química das ligas será determinada por energia dispersiva de raios-x (EDX), utilizando um espectrômetro digital. As análises de EDX foram obtidas usando um espectrômetro digital SHIMADZU (modelo EDX-720). Esta é uma técnica não destrutiva que analisa apenas a superfície do eletrodo, sem atingir o substrato de cobre, visando conhecer a composição química do depósito.

### 3.6 Polarização potenciodinâmica linear (PPL)

Para realização dos ensaios eletroquímicos será utilizada uma célula eletroquímica composta de três eletrodos com 50 mL de NaCl 0,1M. O eletrodo de prata cloreto de prata foi utilizado como eletrodo de referência e uma folha de platina como contra eletrodo e um eletrodo de cobre revestido com a liga Ni-W como eletrodo de trabalho.

A técnica de polarização potenciodinâmica linear foi utilizada para determinar os potenciais de corrosão e resistência de polarização dos revestimentos de Ni-W, em meio NaCl 0,1 M. As curvas de polarização foram obtidas com uma taxa de varredura de  $1 \text{ mV s}^{-1}$  através de um postentostato/galvanostato Autolab PG STATE 30 conectado a um computador pelo software GPES-4 (General Purpose Electrochemical System).

Para a coleta dos dados e tratamento dos resultados foi utilizado um computador com Software GPES para as medida de PLP.

### 3.7 Cálculo da eficiência

Esse cálculo é baseado nas leis de Faraday que se calculam as quantidades de cargas práticas e teóricas obtendo assim as eficiências catódicas. Para esta finalidade, utiliza-se o seguinte procedimento: Primeiro é calculado o valor da carga prática, para tal finalidade é usada a Equação (07), que faz o cálculo da carga do indutor (Ni) e a Equação (08) que faz o cálculo da carga do metal tungstênio (W).

$$Q_{ind} = \frac{m_t \cdot F}{Eq_{ind}} \cdot x \quad (07)$$

$$Q_w = \frac{m_t \cdot F}{Eq_w} \cdot y \quad (08)$$

Onde:

$m_t$  = massa total do depósito;

$Eq_{ind}$  = equivalente grama do indutor (Ni);

$Eq_w$  = equivalente grama do tungstênio;

$x$  = é a percentagem em peso do indutor presente no depósito obtida por medidas de energia dispersiva de raios – X (EDX);

$y$  = é a percentagem em peso do tungstênio presente no depósito obtido por medidas de energia dispersiva de raios – X (EDX).

O cálculo da carga prática é feito utilizando a equação 09.

$$Q_{prático} = Q_{ind} + Q_w \quad (09)$$

Calculado a carga prática é calculada a carga teórica para obtenção da eficiência de deposição. Para carga teórica, temos a equação:

$$Q_T = i t \quad (10)$$

Onde:

$i$  = corrente elétrica aplicada

$t$  = tempo de eletrodeposição

Temos, então, para cálculo da eficiência catódica:

$$\% Efic = \frac{Q_p}{Q_r} \cdot 100 \quad (11)$$

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

No processo de eletrodeposição, cada parâmetro tem influência independente ou dependente com um ou mais parâmetros dependendo de cada liga estudada, daí a dificuldade de se obter resultados satisfatórios acerca desse assunto.

Os estudos dos efeitos principais e de interação sobre a resistência à corrosão do sistema foi realizado por meio da metodologia de superfícies de respostas (MRS). Através desta ferramenta fez-se uma busca para encontrar as condições de operação ótimas para obter a melhor liga de Ni-W, que possui a melhor resistência à corrosão.

### 4.1 Metodologia de superfícies de respostas (MSR)

Por meio da metodologia de superfícies de respostas foi feito o estudo dos efeitos principais e de interação sobre a eficiência de deposição do sistema, resistência à polarização e potencial de corrosão. Nesse trabalho foi analisada a influência da densidade de corrente e da agitação na eletrodeposição da liga Ni-W. Para o processo de otimização foi utilizado um planejamento fatorial completo. Os resultados foram submetidos à análise de regressão não-linear múltipla para obter os coeficientes para cada um dos parâmetros.

O estudo do efeito da densidade de corrente e da agitação é importante para a análise resistência à polarização. Foi avaliado o efeito da densidade de corrente no intervalo de 30 a 100 (mA/cm<sup>2</sup>) e da agitação no intervalo de 0 a 90 (rpm).

A Tabela 04 é mostrada a matriz do planejamento fatorial 2<sup>2</sup> e as respostas da concentração dos metais nos depósitos, potencial de corrosão, eficiência de deposição e da resistência à polarização utilizada no processo de otimização dos parâmetros operacionais do sistema de eletrodeposição.

**Tabela 04 - Resultado do planejamento experimental**

Exp.	Densidade de corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	Agitação (rpm)	Ni%*	W%**	E <sub>corr</sub> (V)	R <sub>p</sub> (Ohm)	Eficiência Catódica (%)
01	-1 (30)	-1 (0)	71	29	-0,382	23850	28
02	-1 (30)	1 (90)	61	39	-0,38	25010	30
03	1 (100)	-1 (0)	80	20	-0,276	21070	18
04	1 (100)	1 (90)	77	23	-0,382	21820	20
05	0 (65)	0 (45)	72	28	-0,383	20830	25
06	-1 (30)	-1 (0)	72	28	-0,38	22890	28
07	-1 (30)	1 (90)	60	40	-0,368	25900	30
08	1 (100)	-1 (0)	80	20	-0,28	21150	18
09	1 (100)	1 (90)	78	22	-0,38	22890	20
10	0 (65)	0 (45)	72	28	-0,369	20590	25

\* = Percentual mássico de Níquel

\*\*= Percentual mássico de Tungstênio

Considerando que um valor de probabilidade de 95% de confiança é satisfatório ( $P < 0,05$ ), foi possível estabelecer um modelo matemático, mostrando a influência das variáveis em função da eficiência catódica e da resistência a corrosão (potencial de corrosão e resistência de polarização); essa eficiência e resistência pode ser expressa em forma de uma função dos fatores independentes por um modelo matemático de 1ª ordem representado pelas equações 12, 13 e 14 onde  $x$  é a densidade de corrente e  $y$  é a agitação, cujos valores dos coeficientes foram tratados matematicamente. Os valores em negrito nesta equação correspondem aos valores que mostraram significância estatística e são mostrados a seguir:

$$\text{Eff.} = \mathbf{24,2-5x+1y+0xy+0}; \quad (12)$$

$$E_{\text{corr}} = \mathbf{-0,358} + \mathbf{0,024x} - \mathbf{0,024} y - \mathbf{0,0275xy+0}; \quad (13)$$

$$R_p = \mathbf{22600-1340x+8325y-210xy+0}; \quad (14)$$

A análise de variância (ANOVA) para o modelo foi realizada com um nível de confiança de 95% para  $P < 0,05$ . O ajuste do modelo também foi expresso pelo coeficiente de

regressão ( $R^2$ ), que foi igual a 0,99237, 0,6610 e 0,93898, eficiência de deposição, potencial de corrosão e resistência à polarização, respectivamente. A significação estatística da relação de variação da média quadrada devido à regressão e a média quadrada do erro residual foi testada usando a ANOVA. A análise de variância e de regressão dos dados demonstrou a significância estatística do modelo, justificando desta forma o uso do modelo de 1º ordem para o estudo estatístico.

Os resultados da ANOVA para os modelos estatísticos são significantes e preditivos para  $P < 0,05$ . Para eficiência de deposição listado na tabela verificou que as variáveis que apresentaram influência estatística foram a densidade de corrente e a agitação mostrados na tabela 05. Na tabela 06 para potencial de corrosão todas as variáveis apresentaram influência estatística. A tabela 07 mostra que a resistência à polarização não mostrou significância, apenas a densidade de corrente apresentou influência estatística significativa que obteve valor de  $P < 0,05$ .

**Tabela 05 - Resultados da ANOVA para a eficiência de deposição da liga Ni-W**

Fontes	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	F	P
(1)Densidade de corrente(mA/cm <sup>2</sup> )	200,0000	1	200,0000	750,0000	0,000000
(2)Agitação(rpm)	8,0000	1	8,0000	30,0000	0,001547
Interação entre 1 e 2	0,0000	1	0,0000	0,0000	1,000000
Erro residual	1,6000	6	0,2667		
Soma total	0,016258	9			

**Tabela 06 - Resultados da ANOVA para o potencial de corrosão da liga Ni-W**

Fontes	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	F	P
(1)Densidade de corrente(mA/cm <sup>2</sup> )	0,004608	1	0,004608	27,87097	0,001866
(2)Agitação(rpm)	0,004608	1	0,004608	27,87097	0,001866
Interação entre 1 e 2	0,006050	1	0,006050	36,59274	0,000924
Erro residual	0,000992	6	0,000165		
Soma total	0,016258	9			

**Tabela 07 - Resultados da ANOVA para resistência de polarização da liga Ni-W**

Fontes	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	F	P
(1)Densidade de corrente(mA/cm <sup>2</sup> )	14364800	1	14364800	8,294124	0,028059
(2)Agitação(rpm)	5544450	1	5544450	3,201322	0,123786
Interação entre 1 e 2	352800	1	352800	0,203704	0,667602
Erro residual	10391550	6	1731925		
Soma total	30653600	9			

O gráfico de Pareto é o resultado da ANOVA, que é uma maneira mais clara de ver se os modelos estatísticos são significantes. As Figuras 03, 04 e 05 apresenta o gráfico de Pareto para a eficiência de deposição, potencial de corrosão e resistência de polarização com um nível de confiança de 95% para o cálculo dos efeitos lineares e os efeitos de primeira ordem para valores absolutos. A magnitude de cada efeito é representada através das barras e uma linha tracejada corresponde ao valor de  $p = 0,05$  indica o quanto deve ser grande o efeito para ter significado estatístico.

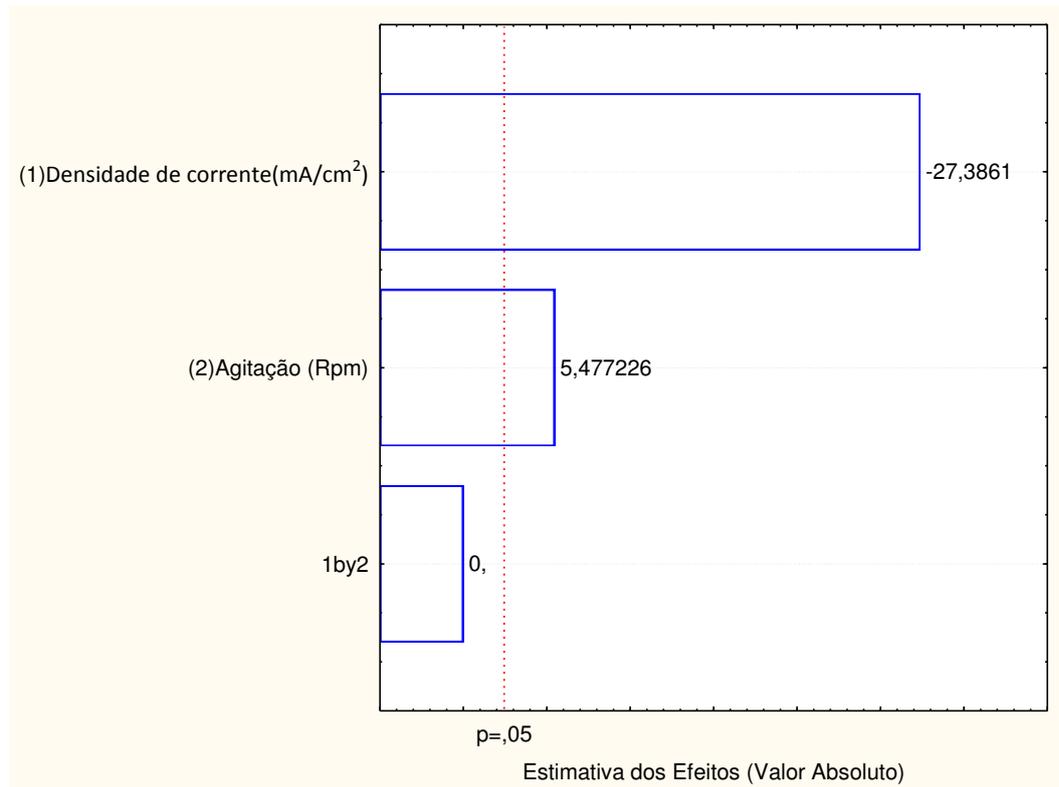


Figura 03 - Gráfico de pareto dos efeitos do planejamento para a liga Ni-W com relação à eficiência de deposição.

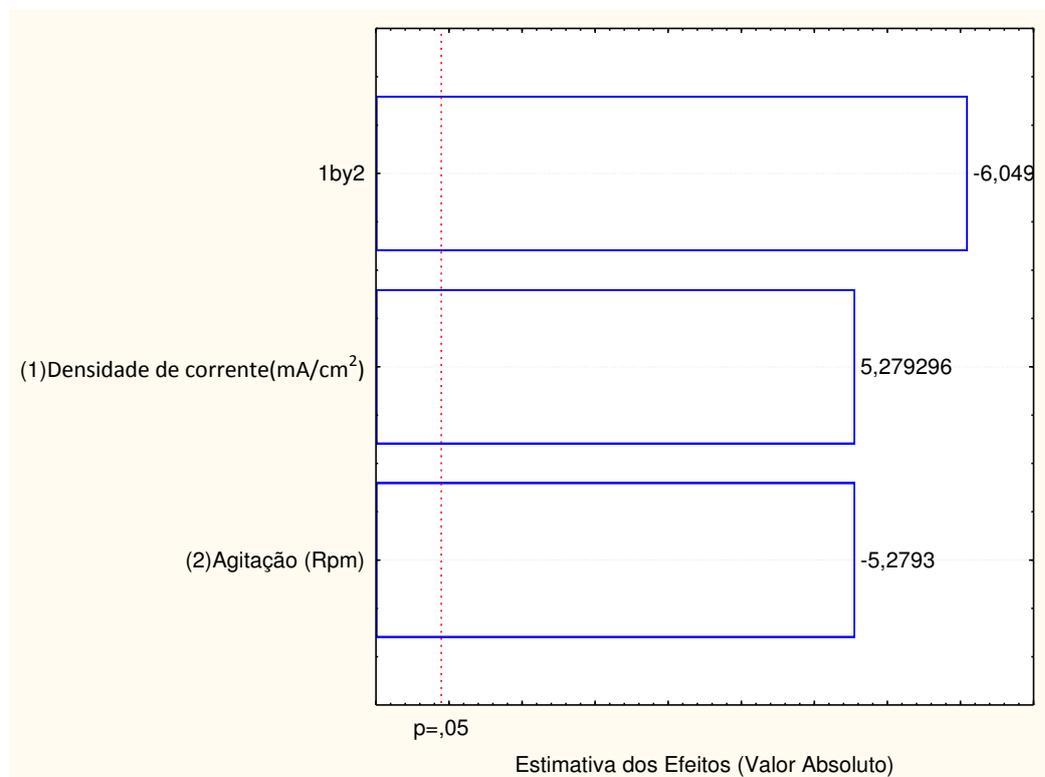


Figura 04 - Gráfico de pareto dos efeitos do planejamento para a liga Ni-W com relação o potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ).

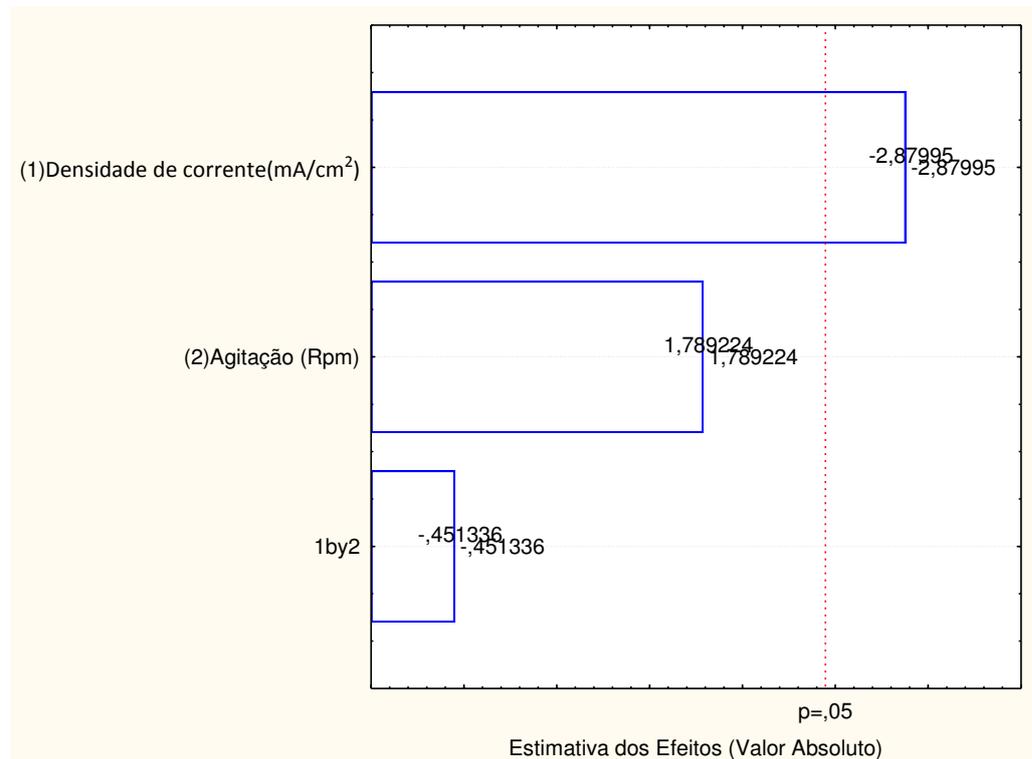


Figura 05 - Gráfico de pareto dos efeitos do planejamento para a liga Ni-W com relação à resistência de polarização.

#### 4.2 Efeito da densidade de corrente e da agitação

Para avaliação do potencial de corrosão foi usado os mesmos parâmetros, densidade de corrente no intervalo de 30 a 100 mA/cm<sup>2</sup> e da agitação no intervalo de 0 a 90°C. Foi observado que o melhor valor resistência à polarização foi 2590, obtido com diminuição da densidade de corrente e com aumento da agitação. A Figura 06 mostra o comportamento da densidade de corrente e da agitação em relação à resistência a polarização. A Figura 07 mostra o comportamento da densidade de corrente e da agitação em relação ao potencial de corrosão. A adição de tungstênio nos eletrodepósitos verificou-se que os potenciais de corrosão ficaram mais nobres (KUMAR, 2012).

Foi observado que o melhor valor de potencial de corrosão foi -0,276, obtido com o aumento da densidade de corrente e com a diminuição da agitação. Pode ser visto que o potencial de corrosão dos revestimentos diminui com o aumento de tungstênio (CHANG, et al., 2011).

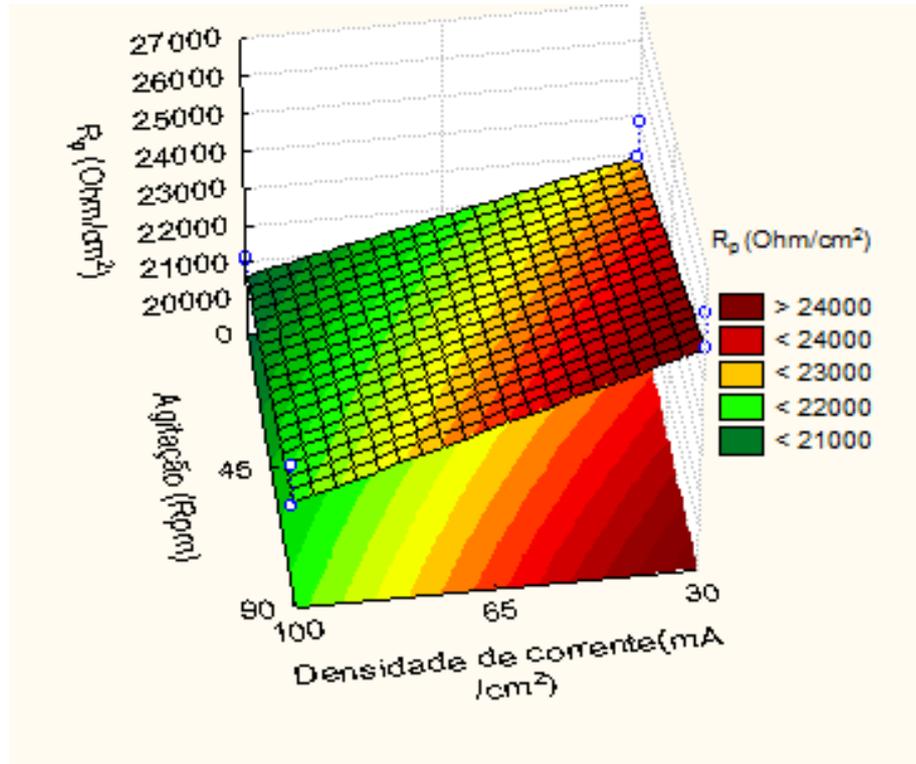


Figura 06 - Superfície de resposta da resistência à polarização sob influência da densidade de corrente vs. agitação.

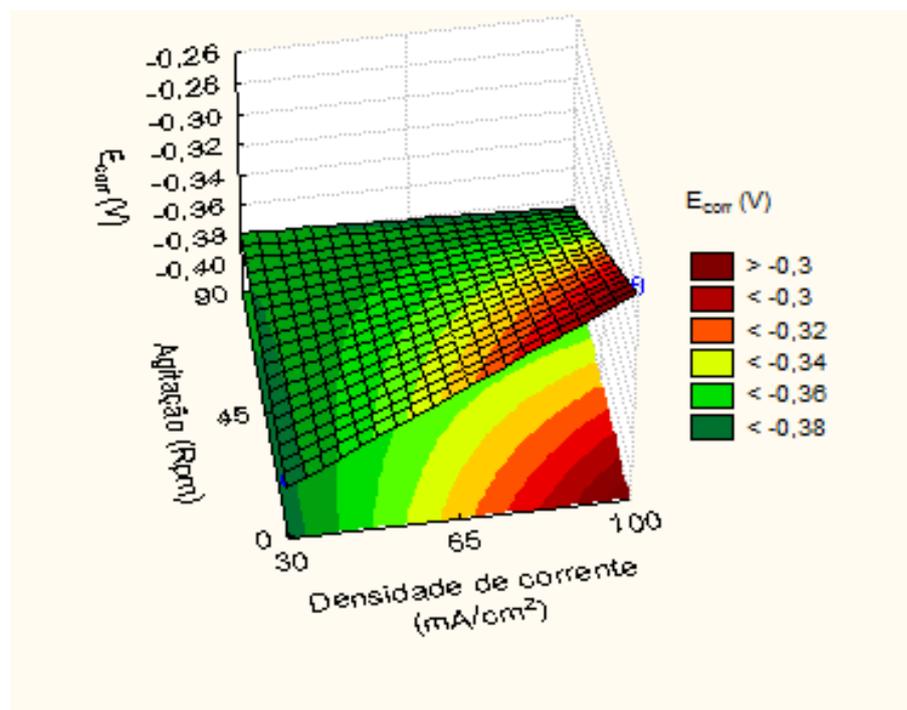


Figura 07 - Superfície de resposta do potencial de corrosão sob influência da densidade de corrente vs. agitação.

A influência da concentração da densidade de corrente e da agitação em relação à eficiência de deposição é observado na Figura 08, onde os resultados apresentados indicam uma maior eficiência de 30% nos maiores valores de agitação e nos menores valores de densidade de corrente.

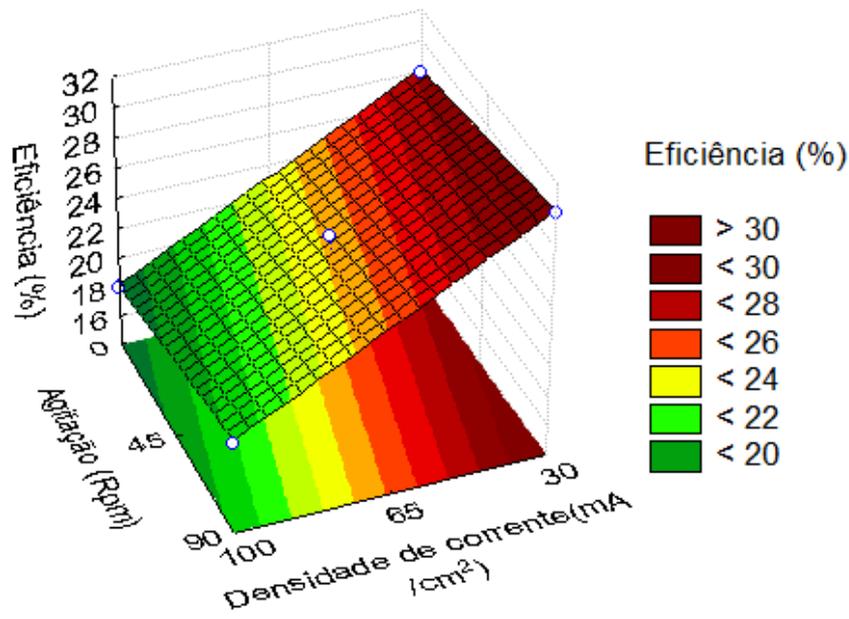


Figura 08 - Superfície resposta da eficiência de deposição sob influência da densidade de corrente vs. agitação.

### 4.3 Efeito da composição química dos depósitos

A influência da concentração da densidade de corrente e da agitação na percentagem de massa depositada de níquel e tungstênio é observado na Figura 09 e 10 respectivamente onde na Figura 08 apresenta os resultados de deposição do níquel que é observado que nos maiores valores de densidade de corrente e menor agitação foi obtido o melhor teor de níquel no depósito por volta de 80%, isto ocorre porque o quando a densidade de corrente é aumentada o potencial do catodo torna mais negativo com o aumento na densidade de corrente e, portanto, as condições de deposição aproximam-se do potencial do metal menos nobre, aumentando a proporção do metal menos nobre no depósito. Na Figura 09 mostra os resultados de deposição do tungstênio, onde os resultados indicam um maior teor de tungstênio no deposição que foi de aproximadamente 30%, nos maiores valores de agitação e menores valores de densidade de corrente.

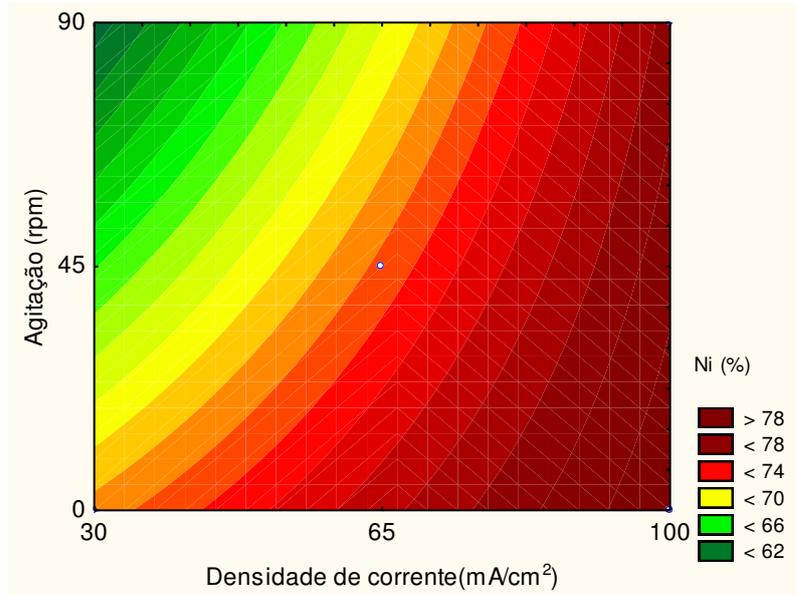


Figura 09 - Superfície de resposta da influência da densidade de corrente e da agitação na percentagem de massa depositada de níquel.

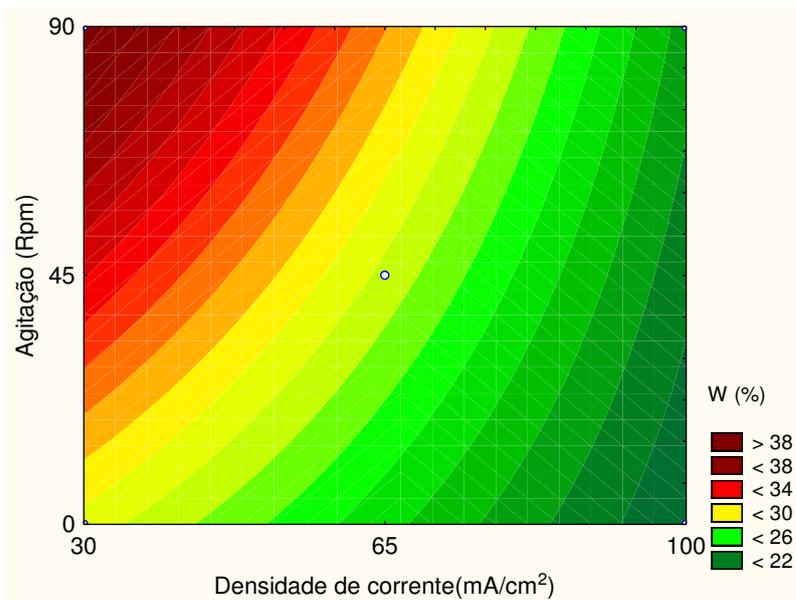


Figura 10 - Superfície de resposta da influência da densidade de corrente e da agitação na percentagem de massa depositada de Tungstênio.

## 5 CONCLUSÃO

Foi obtida com sucesso por meio da eletrodeposição uma liga binária de Ni-W. Foi observado que o melhor valor de potencial de corrosão foi -0,276 V este obtido com o aumento da densidade de corrente ( $100 \text{ mA/cm}^2$ ) e com a diminuição da agitação (0).

O melhor resultado para eficiência de deposição foi 30% obtido com os maiores valores de agitação (90 rpm) e com menores valores de densidade de corrente ( $30 \text{ mA/cm}^2$ ), nessas condições também foi obtido a maior deposição de tungstênio cerca de 40%.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALTUBE, A.; TAKENOUTI, H.; BEAUNIER, L.; KEDDAM, M.; JOIRET, S. B.; ORENSZTAJN, S.; PILLIER, F.; PIERNA, A.R. **Corrosion Science**, v. 45, n. 685, 2003.

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

ARGAÑARAZ, M.P.Q.; RIBOTTAA, S.B.; FOLQUERA, M.E.; GASSAB, L.M.; BENITEZB, G. ; VELAB, M.E.; SALVAREZZAB, R.C.; Ni–W coatings electrodeposited on carbon steel: Chemical composition, mechanical properties and corrosion resistance, **Electrochimica Acta**, v.56, p. 5898–5903, 2011.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. **Unicamp**, Campinas,. 401 p, 2001.

BORGIA, C.; SCHAROWSKY, T.; FURRER, A.; SOLENTHALER, C.; SPOLENAK, R.; A combinatorial study on the influence of elemental composition and heat treatment on the phase composition, microstructure and mechanical properties of Ni–W alloy thin films. **Acta Materialia**, v. 59, p. 386–399, 2011.

CAPEL, H.; SHIPWAY, P. H.; HARRIS, S. J. Sliding Wear Behaviour of Electrodeposited Cobalt–Tungsten and Cobalt–Tungsten–iron Alloys. **Wear**, v. 255 p.1-7, 2003.

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

DOLATI, A. G.; GHORBANI, M.; AFSHAR, A. The Electrodeposition of Quaternary Fe–Cr–Ni–Mo Alloys from the Chloride-Complexing Agents Electrolyte. Part I. **Processing Surface and Coatings Technology**, v. 166 , p.105-110, 2003.

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

DONTEN, M.; CESIULIS, H.; STOJEK, Z. Eletrodeposição de. Amorfas / nanocristalino e Cristalina ligas Ni-Mo de Banhos pirofosfato. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 5, p. 1405-1412, 2005.

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

FARZANEH, M. A., ZAMANZAD-GHAVIDEL, M. R., RAEISSI, K., GOLOZAR, M. A., SAATCHI, A., & KABI, S. (2011). Effects of Co and W alloying elements on the electrodeposition aspects and properties of nanocrystalline Ni alloy coatings. **Applied Surface Science**, v. 257, p. 5919–5926, 2011.

FEDRIZZE, L.; ROSSI, S.; BELLEI, F.; DEFRORIAN, F. Wear–Corrosion Mechanism of Hard Chromium Coatings. **Wear**, v. 253, p.1173-1181, 2002.

GENÇ, A.; OVEÇOĞLU, M. L. Characterization investigations during mechanical alloying and sintering of Ni–W solid solution alloys dispersed with WC and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 508, p. 162–171, 2010.

GENTIL, V. **Corrosão**. 3. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 1996. 1p.

GENTIL, V. **Corrosão**. 3. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2005. 1p.

GLASSTONE, S.; SPEAKMAN, J.C.. The electrodeposition of cobalt-nickel alloy.II. **Trans. Faraday Soc.**, v. 27, p.29-35, 1931.

GRAEF, G.; ANDERSON, K.; GROZA, J.; PALAZOGLU, A. **Materials Science & Engineering: B**, 41, p. 253-257, 1996.

HAMID, Z. A. Electrodeposition of cobalt–tungsten alloys from acidic bath containing cationic surfactants. **Materials Letters**, v. 27, p. 2558-2564, 2003.

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

KONOSU, S. Effect of heat history on initial toughness of carbon-0.5% Molybdenum Steel. **Engineering Failure Analysis**, 2(1995), p. 151-158.

KUMAR K. A.; KALAI GNAN, G. P.; MURALIDHARAN, V.S.; Pulse electrodeposition and characterization of nano Ni–W alloy deposits. **Applied Surface Science**, v.259, p. 231– 237, 2012.

KUNG, H. H. ; YUN, F. C. ; SHA, M. C.; CHIA, H.C, The heat treatment effect on the structure and mechanical properties of electrodeposited nano grain size Ni–W alloy coatings, **Thin Solid Films**, v. 518 , p.7535–7540, 2010.

LEE, C.R.; KANG, S. G.. Electrochemical stability of Co–Mo intermetallic compound electrodes for hydrogen oxidation reaction in hot KOH solution. **Journal of Power Sources**, v. 87, p.64–68, 2000.

METZLER, O. Y.; ZHU, L.; GILEADI, E. The Anomalous Codeposition of Tungsten in the Presence of Nickel. **Electrochimica Acta**, v. 48, p.2551-2562, 2003.

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

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

PARENTE, M. M. V.; MATTOS, O. R.; DÍAZ, S. L.; NETO, P. L.; MIRANDA, F. J. Electrochemical characterization of Ni–P and Ni–Co–P amorphous alloy deposits obtained by electrodeposition. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 31, p.677-683, 2001.

PRASAD, S. Otimização e controle de banhos para a eletrodeposição de ligas. Tese do concurso para professor titular. **Departamento de engenharia química, Universidade Federal de Campina Grande**, Brasil, 1996.

PRASAD, S. Tese do concurso para professor titular. **Departamento de engenharia química/Universidade Federal de Campina Grande**, Brasil, 1996.

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

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

SANTANA, R. A. C.; PRASAD, S.; CAMPOS, A. R. N.; ARAÚJO, F. O.; SILVA, G. P.; LIMA-NETO, P. Eletrodeposição e comportamento de corrosão de uma liga amorfa de Ni-W-B. **J. Appl. Electrochem.**, v. 36, p. 105-113, 2006.

SASSI, W.; DHOUBI, L.; BERÇOT, P.; REZRAZI, M.; TRIKI, E. Comparative study of protective nickel–tungsten deposit behavior obtained by continuous and pulsed currents from citrate–ammonia media. **Surface & Coatings Technology**, v. 206, p. 2235-2241, 2012.

SONG, Y. B.; CHIN, D. T., **Electrochim. Acta**, v. 48, p.349-356, 2002.

SUNWANG, N.; WANGYAO, P.; BOONYONGMANEERAT, Y. ; The effects of heat treatments on hardness and wear resistance in Ni–W alloy coatings. **Surface & Coatings Technology**, v. 206, p. 1096–1101, 2011.

WANG, Y.C.; ZHAO, D.P.; LI, S.K. ; LIU, J.X.; WANG, F.C.; The heat treatment effect on microstructure and dynamic mechanical properties of electroformed nanocrystalline Ni–W alloy. **Materials Science and Engineering A**, v.547, p. 104– 109, 2012.

WOLYNEC, S. Corrosão de Metais: Definição e Principais Tipos. In: SIMPÓSIO DE MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO: Durabilidade dos Materiais e Componentes de Construção Civil, 2. **EP/ UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**, São Paulo, p.15-31, 1988.

WELLINGTON, A. B. Estudo Experimental e Simulado de Eletrodeposição da Liga Ni-W. **Universidade Federal de Campina Grande- UFCG**, 2008.

WUA, Y.; CHANGB, D; KIMB, D.; SIK, C. K. Influence of boric acid on the electrodepositing process and structures of Ni–W alloy coating. **Surface and Coatings Technology**, v. 173, p. 259–264, 2003.

YOUNES, O. M.; ZHU, L.; GILEADI, E. The anomalous codeposition of tungsten in the presence of nickel. **Electrochimica Acta**, v. 48, p. 2551-2562, 2003.

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