

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE – UFCG  
CENTRO DE EDUCAÇÃO E SAÚDE – CES  
UNIDADE ACADÊMICA DE EDUCAÇÃO – UAE

ANAMÉLIA DE MEDEIROS DANTAS RAULINO

AVALIAÇÃO DA ELETRODEPOSIÇÃO DA LIGA Co-W-P RESISTENTE A  
CORROSÃO

Cuité – PB

2015

ANAMÉLIA DE MEDEIROS DANTAS RAULINO

AVALIAÇÃO DA ELETRODEPOSIÇÃO DA LIGA Co-W-P RESISTENTE A  
CORROSÃO

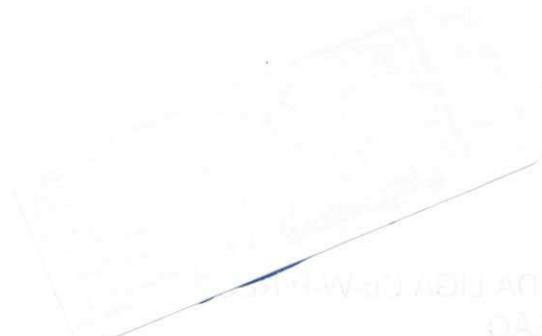
Monografia apresentada ao Curso de Licenciatura em Química da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Campus Cuité, sob a orientação do prof. Dr. Renato Alexandre Costa de Santana, como forma de obtenção do Grau de licenciado em Química.

Cuité – PB

2015



ANAMÉLIA DE MEDEIROS DANTAS RAULINO



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

R245a Raulino, Anamélia de Medeiros Dantas.

Avaliação da eletrodeposição da liga Co-W-P resistente a corrosão. / Anamélia de Medeiros Dantas Raulino. – Cuité: CES, 2015.

43 fl.

Monografia (Curso de Licenciatura em Química) – Centro de Educação e Saúde / UFCCG, 2015.

Orientador: Renato Alexandre Costa de Santana.

1. Eletrodeposição. 2. Corrosão. 3. Liga Co-W-P. I. Título.

CDU 544.654.2

ANAMÉLIA DE MEDEIROS DANTAS RAULINO

AVALIAÇÃO DA ELETRODEPOSIÇÃO DA LIGA Co-W-P RESISTENTE A  
CORROSÃO

Monografia apresentada ao curso de Licenciatura em Química da Universidade Federal de  
Campina Grande, para obtenção do grau de Licenciatura em Química.

Aprovado em \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_

BANCA EXAMINADORA



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



Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup>. Ana Regina Nascimento Campos  
UAE/CES/UFCG



Ms.<sup>a</sup>. Mislene Pereira Lins  
UAE/CES/UFCG

A minha família e a todos que torceram por mim.

Dedico

## AGRADECIMENTOS

✓ A Deus, pelo que tem proporcionado em minha vida, por ter me dado paciência e sabedoria quando mais precisei e pelas pessoas maravilhosas que tenho a meu lado.

✓ Aos meus pais Auri Araújo Dantas e Lourani Celeste de Medeiros Dantas pelo aprendizado concedido com muito esforço e por sempre me apoiarem nas minhas decisões.

✓ Agradecer aos meus irmãos Vitória, Monaliza Haylhanee Lourenço Neto, e a minha sobrinha Ágatha Thereza Dantas de Medeiros por todo apoio.

✓ A Luana Fernanda Costa Raulino e ao seu esposo Jabes Costa Silva por todo auxílio e incentivo.

✓ A meu esposo e colega de curso José Leonardo Costa Raulino por todo companheirismo, dedicação e compreensão.

✓ A Odaci Raulino e José Raulino pela paciência e os conselhos.

✓ Aos meus amigos José Eudes, José Anderson, Cylla Nathana e Iraize Medeiros pela amizade, auxílio nos momentos de dificuldade e por todo apoio ao longo dessa caminhada.

✓ Ao Laboratório de Eletroquímica e Corrosão (LEC) por possibilitar à elaboração deste trabalho.

✓ Ao Prof. Dr. Renato Alexandre Costa de Santana, pela orientação, atenção, paciência e colaboração para a conclusão deste trabalho, também a professora Dra. Ana Regina Campos pelo apoio, atenção, conselhos e a paciência que dedicou a mim durante quatro anos.

✓ E a todos que direta ou indiretamente contribuíram para que eu conseguisse concluir este trabalho.

**“Você nunca sabe que resultados virão de sua ação. Mas se você não fizer nada,  
não existirão resultados.”**

**(Mahatma Gandhi)**

## Resumo

A liga ternária de Co-W-P foi eletrodepositado e otimizado com relação aos parâmetros operacional e de banho (densidade de corrente e pH) em relação a sua resistência a corrosão. O desenvolvimento de banhos estáveis com níveis de pH relativamente baixos e a utilização de agentes complexantes para estabilizar é crucial para obtenção de filmes de boa qualidade e para aumentar o tempo de vida do banho eletrolítico. O efeito da densidade de corrente e do pH para se obter Co-W-P, resistente à corrosão tem sido estudada no presente trabalho. A metodologia de superfície de resposta foi usada como ferramenta de otimização. Os banhos utilizados para a obtenção desta liga sem agentes complexantes eram instáveis. Películas de boa qualidade da liga de Co-W-P foram obtidas utilizando um banho eletroquímico com o agente complexante. Os revestimentos obtidos mostraram adesão e bom brilho. A caracterização e morfologia da liga foi realizada utilizando um espectrômetro de fluorescência de raio-x por energia dispersiva (EDX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). As ótimas condições de operação para a obtenção deste filme foram densidade de corrente de  $2\text{mA/cm}^2$  e principalmente  $6\text{mA/cm}^2$  e pH de 4,0. No entanto, foi observada a presença de micro nódulos e trincas na superfície da liga estudada.

**Palavras-chave:** LigaCo-W-P, Eletrodeposição, Corrosão, Metodologia de superfície de resposta, Microscopia eletrônica de varredura (MEV).

### Abstract

The ternary alloy was electroplated Co-W-P and optimized operational and pH parameter with respect to its corrosion resistance. The stable development baths with relatively low pH levels and the use of complexing agents to stabilize is critical for obtaining good film quality and increase the lifetime of the electrolytic bath. The effect of current density and pH to obtain Co-W-P, corrosion has been studied in this work. The response surface methodology was used as optimization tool. The baths used to obtain this alloy free of complexing agents were unstable. Good quality films of alloy Co-W-P were obtained using an electrochemical bath with the complexing agent. The coatings showed good adhesion and gloss. The characterization and morphology of the alloy was performed using an x-ray fluorescence spectrometer energy dispersive (EDX) and scanning electron microscopy (SEM). The optimum operating conditions for obtaining this film were current density of  $2\text{mA} / \text{cm}^2$  and especially  $6\text{mA} / \text{cm}^2$  and pH 4.0. However, it was observed the presence of micro nodules and cracks in the surface of the alloy studied.

**Keywords:**Co-W-P Alloys, Electrodeposition, corrosion, response surfacemethodology, scanning electronmicroscopy (SEM).

**LISTA DE FIGURAS**

Figura 1. Substrato de cobre.....	27
Figura 2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com ampliação de 5000x com diferentes condições de densidade de corrente e pH, a) dens. de corrente 2 mA/cm <sup>2</sup> e pH 4,0; b) dens. de corrente 2 mA/cm <sup>2</sup> e pH 6,0; c) dens. de corrente 2 mA/cm <sup>2</sup> e pH 8,0; d) dens. de corrente 6 mA/cm <sup>2</sup> e pH 4,0; e) dens. de corrente 6 mA/cm <sup>2</sup> e pH 6,0; f) dens. de corrente 6 mA/cm <sup>2</sup> e pH 8,0; g) dens. de corrente 10 mA/cm <sup>2</sup> e pH 4,0 h) dens. de corrente 10 mA/cm <sup>2</sup> e pH 6,0; i) dens. de corrente 10 mA/cm <sup>2</sup> e pH 8,0; j) dens. de corrente 6 mA/cm <sup>2</sup> e pH 6,0. ....	32
Figura 3. Difrátograma da liga Co-W-P em diferentes condições de pH e densidade de corrente.....	34
Figura 4. Gráfico de contorno da resistência de polarização sob a influência da densidade de corrente vs. pH. ....	38
Figura 5. Gráfico de superfície da resistência de polarização sob a influencia da densidade de corrente e pH.....	38
Figura 6. Curva de polarização potenciodinâmica linear com uma taxa de varredura 1mV/s.....	40

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição do banho eletrolítico. ....	27
Tabela 2. Valores codificados e reais das variáveis independentes (densidade de corrente e pH). ....	28
Tabela 3. Composição química da liga de Co-W após obtidos no EDX.....	32
Tabela 4. Variáveis, níveis, valores de potencial de corrosão, resistência de polarização para o planejamento fatorial $3^2$ . ....	35
Tabela 5. Resultado da ANOVA para resistência de polarização. ....	36

RECOPIADO

## LISTA DE SÍMBOLOS

**ECS** – Eletrodo Calomelano Saturado

**cm<sup>2</sup>** - Centímetro Quadrado

**Co** - Cobalto

**DRX** - Difractometria de Dispersão de Raios-X

**EC** - Eficiência de Corrente

**E<sub>corr</sub>** - Potencial de Corrosão

**EDX** – Espectrometria de energia dispersiva de raio-X

**I<sub>corr</sub>** - Corrente de Corrosão

**KeV** - Kiloelétron Volt

**mA** – Miliampere

**mV**- Milivolts

**MEV** - Microscopia Eletrônica de Varredura

**MSR** - Metodologia de Superfície de Resposta

**P** - Fósforo

**pH** - Potencial Hidrogeniônico

**PL** - Polarização Linear

**PPL** - Polarização Potenciodinâmica Linear

**Pt** - Platina

**R<sub>p</sub>** - Resistência de Polarização

**W** - Tungstênio

**v** – Volt

## SUMÁRIO

CAPÍTULO 1.....	14
1 INTRODUÇÃO.....	14
1.2 OBJETIVO.....	15
1.2.1 <i>Objetivo Geral</i> .....	15
1.2.2 <i>Objetivos Específicos</i> .....	16
CAPÍTULO 2.....	17
2. REFERENCIAL TEÓRICO.....	17
2.1 – ELETRODEPOSIÇÃO.....	17
2.2 - CORROSÃO.....	19
2.3 - PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	19
2.4 - EFEITO DA DENSIDADE DE CORRENTE.....	21
2.5 - EFEITO DO pH.....	22
2.6 - EFEITO DA TEMPERATURA.....	23
2.7 - EFICIÊNCIA CATÓDICA.....	24
2.8 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	25
2.9 – ENERGIA DISPERSIVAS DE RAIOS-X (EDX).....	25
2.10 - POLARIZAÇÃO.....	26
CAPÍTULO 3.....	27
3 METODOLOGIA.....	27
3.1 PREPARAÇÃO DO BANHO ELETROLÍTICO.....	27
3.2 PREPARAÇÃO DO SUBSTRATO.....	27
3.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL FATORIAL.....	27
3.4 ENSAIOS DE ELETRODEPOSIÇÃO.....	28
3.5 ENSAIOS DE CORROSÃO.....	28
3.6 COMPOSIÇÃO E MORFOLOGIA DA LIGA.....	29
3.7 EFICIÊNCIA CATÓDICA.....	29
CAPÍTULO 4.....	31
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	31
4.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA E EFICIÊNCIA CATÓDICA (EC).....	31
2.2 MORFOLOGIA.....	32
2.3 CORROSÃO.....	34
CAPÍTULO 5.....	41
5 CONCLUSÃO.....	41

6 REFERENCIAS ..... 42

---

# CAPÍTULO 1

---

## 1 INTRODUÇÃO

O método de eletrodeposição é muito utilizado na indústria eletrônica, esta técnica consiste na deposição de uma camada fina do revestimento sobre um substrato. Em decorrência das tendências atuais a eletrodeposição tornou-se a tecnologia de fabricação dominante em muitos sistemas atuais e continua firmemente estabelecida em outros, tais como dispositivos de micro sistema eletromecânico, dispositivo de nano sistema eletromecânico, cabeça de gravação magnética e armazenamento de dados de mídia (EINATI et al., 2005; DULAL et al., 2007). A técnica de eletrodeposição química apresenta uma maior vantagem sobre a técnica de deposição química, deposição por soldagem e por plasma, devido a menor temperatura de processamento, um melhor controle sobre a técnica e, assim, uma ampla gama de composições (DULAL et al., 2007; YUN et al., 2008).

Revestimentos de Co-P é conhecido por ter boas propriedades magnéticas e tem sido usado recentemente em sensores integrados e indutores (PEREZ et al., 2004; SASIKUMAR et al., 2012). Filmes de Co-W também apresentam algumas propriedades promissoras, tais como resistência ao desgaste e a corrosão e alta dureza (DONTEN; GROMULSKI; STOJEK, 1998; SASIKUMAR et al., 2012). Revestimentos de Co-W-P têm aplicações propícias, como uma camada fina sobre um substrato de cobre em dispositivos microeletrônicos para prevenir a oxidação do mesmo (HU et al., 2003; DECORPS et al., 2006; GAMBINO et al., 2006; SVERDLOV; BOGUSH; SHACHAM-DIAMAND, 2006; SASIKUMAR et al., 2012), com isso, prevê-se que com as condições adequadas podem apresentar propriedades superiores e únicas, podendo ser utilizado como revestimentos na indústria de automóveis sofisticados, foguetes, tecnologia espacial e em micro e nano sistemas.

Existem relatos na literatura sobre a fabricação de revestimentos de Co-W-P sobre o substrato de cobre por eletrodeposição a partir de solução aquosa (HU et

al., 2003; GAMBINO et al., 2006; SVERDLOV et al., 2006; SASIKUMAR et al., 2012). Tem-se afirmado que tungstênio e fósforo não podem ser eletrodepositados individualmente a partir de eletrólito aquoso (BAIRACHNA, 2011; SASIKUMAR et al., 2012). No entanto tungstênio e fósforo podem ser depositados em soluções aquosas contendo os metais do grupo do ferro (Fe, Co, Ni), que é denominada co-deposição induzida.

Para obtenção dos revestimento obtidos por eletrodeposição pode ser usado uma ferramenta de otimização que tem a função de avaliar todas as váriaveis do processo utilizando uma quantidade de menor de experimentos e dessa forma, baixando os custo do processo de otimização. Uma dessas ferramentas de otimização é o planejamento experimental associado a Metodologia de Superfície de Resposta (MSR). O planejamento fatorial experimental 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 observar as interações antagônicas e a sinergia envolvida nos fatores analisados. A 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 (RAVIKUMAR et al., 2007).

## **1.2OBJETIVO**

### *1.2.1Objetivo Geral*

Este trabalho teve como objetivo a otimização dos valores de densidade de corrente e pH do banho para a eletrodeposição de revestimentos metálicos de Co-W-P.

### 1.2.2 *Objetivos Específicos*

- Obtenção da liga Co-W-P a partir da eletrodeposição;
- Otimizar as condições operacional e de banho (densidade de corrente e pH);
- Caracterização quanto à sua resistência a corrosão utilizando medidas eletroquímicas;
- Analisar a morfologia dos depósitos obtidos;

UFEG/BIBLIOTECA

---

## CAPÍTULO 2

---

### 2. REFERENCIAL TEÓRICO

#### 2.1 –ELETRODEPOSIÇÃO

A eletrodeposição é um dos métodos mais importantes de deposição metálica para a produção comercial de películas protetoras comerciais. As coberturas por eletrodeposição são de espessuras mais uniformes do que as obtidas por imersão a quente, menos porosas do que as vaporizadas, e de maior pureza. O método da eletrodeposição é o processo de deposição de uma camada metálica de forma desejável sobre uma superfície, por meio da eletrólise (SANTANA, 2007). De modo geral, seu propósito é alterar as características das superfícies, tais como promover uma aparência melhorada, elevar a resistência à abrasão ou resistir a agentes corrosivos. Na operação de eletrodeposição, a peça a ser tratada é o catodo de uma célula eletrolítica, que contém, geralmente, uma solução aquosa, utilizando sais simples ou complexos, ou em soluções de sais fundidos; na prática estes meios são, quase invariavelmente, soluções aquosas. O eletrólito da eletrodeposição, conhecido como banho eletrolítico, contém os íons a serem depositados associados a vários constituintes. Estes constituintes compreendem o meio condutor necessário ao fluxo de corrente, funcionando, também, como agente tamponador do pH da solução do nível requerido.

O anodo desta célula é, geralmente, do mesmo metal a ser depositado, mas pode ser também de algum material altamente condutor (inerte, como a platina), insolúvel no banho nas condições atuantes. A operação de deposição é efetuada pela passagem de uma corrente através da célula, onde a fonte da força eletromotriz poderá ser uma bateria ou um gerador de corrente contínua ou de corrente alternada retificada.

Devido à diferença de potencial, íons metálicos entram na solução por dissolução, move-se na direção do catodo, sobre o qual são depositados em estado

metálico. No caso do anodo ser do tipo insolúvel, a reação eletroquímica neste eletrodo consistirá na descarga de íons negativos (oxidação) e, usualmente em meio aquoso, em desprendimento de oxigênio.

Desde que no catodo, íons hidrogênio sejam descarregados ao mesmo tempo em que os íons metálicos, a eficiência do processo pode ser, e geralmente é menor que 100%. De qualquer modo, sob quaisquer condições, a espessura do depósito é proporcional ao tempo de deposição (EBADI et al., 2012).

A operação satisfatória de um banho de deposição requer o controle de, no mínimo, três variáveis, a saber: composição química do banho, temperatura e densidade de corrente catódica. Estas variáveis exercem influência entre si de tal forma que se uma delas for alterada dever-se-á alterar as outras.

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

Substâncias orgânicas e sujeiras podem ser removidas por solventes orgânicos (geralmente derivados de petróleo, hidrocarbonetos aromáticos e hidrocarbonetos clorados), detergentes e soluções alcalinas (soluções aquosas de NaOH ou sais de sódio de ácidos fracos). Depois dessa limpeza resta ainda sobre a superfície uma camada de óxido metálico. Sua remoção pode ser feita por abrasão mecânica (jatos de areia, abrasivos, escova de aço) ou por decapagem química com soluções ácidas.

Depois de completamente limpo, o objeto deverá ser polido levemente, de modo a tornar a superfície lisa e uniforme. Devem ser mencionadas ainda, as operações posteriores à deposição: lavagem, secagem, seguida de um polimento adequado com abrasivos leves, como Tripoli ( $\text{SiO}_2$ ), rouge ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), pedra-pomes, etc.

A otimização do sistema conduz a obtenção de ligas de elevada dureza mecânica, podendo ser resistente à corrosão e a erosão, aderente ao substrato e de constituição físico-química homogênea.

## 2.2 - CORROSÃO

A corrosão consiste na deterioração dos materiais, na maioria das vezes metálicos, pela ação química ou eletroquímica do meio, podendo estar ou não associada a esforços mecânicos que uma vez iniciada, tende a continuar com progressiva intensidade, levando à rápida deterioração do metal. Entretanto, 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 consideradas como corrosão (JONES, 1996). Em alguns casos, se aceita o processo corrosivo como o inverso do processo metalúrgico, tendo como finalidade principal a extração do metal a partir de seus minérios ou de outros compostos, à medida que a corrosão tende a oxidar o metal. Esta corrosão é denominada corrosão metálica.

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. 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 (SILVA, 2013). 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 (CONDE; DAMBORENEA, 2002; CARVALHO et al., 2006).

## 2.3 - PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

O planejamento experimental é uma técnica, que atualmente vem sendo usada em grande escala. Através dele, pesquisadores podem determinar as variáveis que exercem maior influência no desempenho de um determinado processo, tendo 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 custooperacional;
- Melhoria no rendimento do processo.

Esta 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. Desta forma, é obtido um modelo matemático apropriado para descrever certo fenômeno, utilizando o mínimo possível de experimentos (ALEXANDRE et al., 2007).

Planejamentos fatoriais são extremamente úteis para medir os efeitos (ou influências) de uma ou mais variáveis na resposta de um processo. O usual 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 Montgomery (1976) 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. O planejamento fatorial com dois níveis supõe uma linearidade nos efeitos dos fatores. De modo a estimar todos os parâmetros fornecidos pelo modelo matemático, mais pontos devem ser adicionados ao planejamento fatorial de dois níveis. Esses pontos correspondem a pontos centrais, uma vez que eles não afetam as estimativas usuais dos efeitos. Devem-se considerar fatores quantitativos.

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 (ALEXANDRE et al., 2007).

## **2.4 - EFEITO DA DENSIDADE DE CORRENTE**

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

O efeito da densidade de corrente pode ser examinado 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 modificado. Um aumento na densidade de corrente torna mais negativo o potencial do catodo e, portanto, as condições de deposição aproximam-se do potencial do metal menos nobre, aumentando a proporção do metal menos nobre no depósito. De acordo com a teoria da difusão simples, a taxa de deposição de um metal tem um valor limite superior, que está determinado pela taxa em que os íons podem mover-se através da camada de difusão do catodo. A uma certa densidade de corrente a taxa de deposição do metal mais nobre está relativamente muito mais próximo do seu valor limite do que aquele do metal menos nobre. Um aumento na densidade de corrente, portanto, será seguido, principalmente, por um aumento na taxa de deposição do metal nobre (SANTANA, 2007; LIMA-NETO, DE et al., 2010).

No tipo regular de codeposição o conteúdo do metal menos nobre no depósito aumenta com o aumento da densidade de corrente. Todavia nos outros tipos de codeposição a relação oposta ocorre com frequência e, em alguns exemplos, o conteúdo de um dos metais atingiu um máximo ou um mínimo, conforme varie a densidade de corrente. São difíceis de explicar estas discrepâncias das relações qualitativas esperadas(LIMA-NETO, DE et al., 2010).

Em eletrodeposição, para cada tipo de banho e condições de operação são fixadas faixas de densidade de corrente, tanto catódica, quanto anódica. Na deposição com densidade de corrente catódica, com valores acima ou abaixo da faixa fixada, os depósitos não apresentam qualidades desejáveis podendo ser rugosos, escuros, pulverulentos ou frágeis. Aqui, poder-se-ia imaginar que a densidade de corrente mais adequada fosse a de maior valor permitido, pois o tempo de deposição seria mínimo e, conseqüentemente, o rendimento do ponto de vista comercial seria maior. Porém, cabe lembrar que, na prática, as peças que serão revestidas possuem geometrias diversas, existindo muitas vezes, dificuldades em se realizar o cálculo da área para fixação de uma corrente adequada. Além disso, a distribuição de corrente na peça não é uniforme, fazendo com que as densidades de corrente, nas várias regiões da peça, sejam diferentes. Caso este parâmetro não seja levado em consideração, ao se aplicar uma determinada densidade de corrente, poderão existir regiões na peça cuja densidade de corrente seja inferior ao limite mínimo. Como resultado, será obtido uma deposição com regiões revestidas de qualidade desejada e outras com qualidade não-desejada. Assim, na prática, em especial para peças de geometria complexa, é aconselhável a adoção do valor médio da faixa de densidades de correntes recomendadas pelo fornecedor do processo de eletrodeposição em questão (SANTANA, DE; PRASAD; SANTANA, DE, 2003).

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 quantidade de hidrogênio reduzido é função da eficiência de corrente catódica ou de deposição, sendo tanto maior quanto menor for esta eficiência. Quando houver um apreciável desprendimento de hidrogênio, o depósito provavelmente será quebradiço e irregular, sob estas condições, os depósitos obtidos geralmente são esponjosos e pouco aderentes. Uma outra desvantagem da produção de hidrogênio no catodo é que contribui para a formação da corrosão localizada (SANTANA, 2007).

## **2.5 - EFEITO DO pH**

O termo pH (potencial hidrogeniônico ou potencial de hidrogênio iônico) é usado universalmente para expressar o grau de acidez ou basicidade de uma solução, ou seja, é o modo de expressar a concentração de íons de hidrogênio em uma solução. A atividade iônica sofre influência de diversos fatores, dentre eles a concentração, a temperatura e a presença de outros íons.

Durante as eletrólises de soluções aquosas os íons de hidrogênio podem ser descarregados juntamente com os íons metálicos que estão sendo depositados. Como é inviável prever estes fatores, não é possível prognosticar o melhor intervalo de pH para uma determinada eletrodeposição, se não, pelo empirismo (SANTANA, DE et al., 2003).

O hidrogênio liberado pode prejudicar além da taxa de deposição e da eficiência de corrente catódica, a estrutura e as propriedades do revestimento, produzindo depósitos esponjosos ou pulverulentos, com rachaduras ou outros defeitos (COSTA, 2008).

Assim sendo o pH no banho eletrolítico, desempenha um papel importante, influenciando o potencial da carga do hidrogênio, a precipitação das inclusões básicas no resíduo e a composição dos complexos (SANTANA et al., 2012).

## 2.6 - EFEITO DA TEMPERATURA

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

Com aumento da temperatura aumenta a concentração dos metais na camada de difusão do catodo, porque as taxas de difusão e de convecção crescem com a temperatura. Este é o mecanismo mais importante pelo qual a temperatura afeta a composição das ligas eletrodepositadas. Uma vez que, nos sistemas de deposição regular de ligas, o metal mais nobre sempre se deposita preferencialmente, o efeito da temperatura corresponderá sempre, a um aumento do conteúdo do metal mais nobre no depósito.

A composição da liga eletrodepositada poderá ser afetada pela temperatura, isso ocorre indiretamente, através dos seus efeitos sobre a eficiência da corrente catódica da deposição dos metais, particularmente aquelas ligas depositadas de íons complexos. Na codeposição do estanho ou do cobre, cujas eficiências de deposição não são afetadas pela temperatura, os teores de estanho ou do cobre do depósito aumentam com a temperatura, independente de saber se o estanho ou cobre seja o metal mais nobre ou menos nobre do par (LU et al., 2013).

O efeito da temperatura sobre a composição da liga depositada na codeposição anômala é geralmente determinada por duas influências opostas – polarização e difusão – cujo efeito é relativo não podendo ser preditivo, a menos que seja precedido de um estudo prático. O efeito da temperatura sobre a composição das ligas na codeposição induzida não é inconsistente, como no caso das codeposições irregulares e anômalas, respectivamente. Uma elevação da temperatura do banho habitualmente provoca um pequeno aumento no conteúdo do metal relutante no depósito (ZHANG et al., 2012).

## 2.7 - EFICIÊNCIA CATÓDICA

A eficiência de um processo pode ser analisada sob vários aspectos. No caso da eletrodeposição, por exemplo, pode-se pensar em eficiência em termos da energia efetivamente utilizada para deposição e da energia total fornecida ao processo. Porém, o que interessa na eletrodeposição é a produção de revestimentos no menor tempo possível, sendo a eficiência de corrente o parâmetro mais importante.

Por definição, eficiência de corrente é a razão entre a corrente efetivamente utilizada para reduzir (ou oxidar) o íon metálico (ou metal) e corrente fornecida ao sistema. No caso de redução, essa eficiência é denominada catódica e, na oxidação, anódica.

Dessa maneira, num banho com eficiência de corrente catódica de 90%, apenas esta porcentagem de corrente elétrica total fornecida ao sistema é utilizada para a deposição do metal. Os 10% restantes são utilizados na redução de outras espécies, sendo a principal, a redução do hidrogênio. Neste caso, também, as

especificações dos banhos comerciais fazem referência, principalmente, à eficiência de corrente catódica, muitas vezes referida como eficiência de corrente (SATANA, 2007; COSTA, 2008).

## **2.8 –MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)**

O microscópio eletrônico de varredura é um dos instrumentos mais versáteis disponíveis para estudos e análises da morfologia de microestrutura e caracterizações de composição química (ZHOU; APKARIAN; WANG, 2007). Esse microscópio, gera uma imagem com a ajuda de elétrons secundários que dá ao espectador uma impressão de três dimensões. A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é um método poderoso para a investigação de estruturas de superfície de ligas metálicas. Esta técnica fornece uma grande profundidade de campo, o que significa, que a área da amostra, que pode ser vista em foco ao mesmo tempo, é realmente muito grande (STADTLÄNDER, 2007).

## **2.9 –ENERGIA DISPERSIVAS DE RAIOS-X (EDX)**

O espectrofotômetro de dispersão de raios-X (EDX), tem por finalidade, análises químicas localizadas por meio de feixes de elétrons focalizados. Análises de EDX geralmente envolve a geração de um espectro de raios-X de toda a área de possível digitalização do MEV inicialmente. A análise quantitativa (determinação das quantidades dos elementos presentes) envolve a medição de intensidades de linhas para cada elemento da amostra e para os mesmos elementos em Padrões de calibração, de composição conhecida (BEANE, 2004; HAFNER, 2006).

As intensidades de raios-X são medidas por contagem de fótons e a precisão obtida é limitada por um erro estatístico. Para os elementos principais que geralmente não é difícil obter uma precisão superior a  $\pm 1\%$  (relativo), mas a precisão analítica global é geralmente próximo a  $\pm 2\%$ , devido a outros fatores, tais como, as incertezas nas composições, os padrões e os erros nas várias correções que devem ser aplicados aos dados. A resolução espacial é regida pela penetração e propagação do feixe de elétrons na amostra. Uma vez que os elétrons que penetram numa massa aproximadamente constante, a resolução espacial é uma

função da densidade. As unidades de resolução espacial são microns - não nanômetros. Além disso, é comum a utilização de intermediário (15-20 keV) voltagens de aceleração para garantir os picos que se deseja gravar (HAFNER, 2006).

## 2.10 - POLARIZAÇÃO

A resistência de polarização de um sistema de metal/eletrólito e o potencial de corrosão podem ser determinados utilizando o sistema de, pelo menos, dois eletrodos. A resistência de polarização pode ser determinada utilizando as técnicas de Polarização Potenciodinâmica Linear (PPL) e Extrapolação de Tafel (ET), (PEREZ, 2004).

A Polarização Potenciodinâmica Linear está limitada a uma pequena magnitude das sobretenções, essa técnica permite a utilização de potencial numa faixa de  $\pm 10\text{mV}$ . Antes da determinação, a resistência de polarização é calculada a partir do declive linear da curva, uma vez que a densidade de corrente de corrosão correspondente depende de parâmetros cinéticos (PEREZ, 2004).

---

## CAPÍTULO 3

---

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 PREPARAÇÃO DO BANHO ELETROLÍTICO

O banho eletrolítico foi preparado, utilizando reagentes com alto grau de pureza analítica e água deionizada. O banho eletroquímico utilizado na eletrodeposição da liga de Co-W-P foi constituído dos reagentes descritos na Tabela 1. O pH do banho foi ajustado adicionando-se hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) e/ou ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

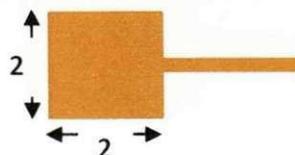
Tabela 1. Composição do banho eletrolítico.

<i>Reagentes</i>	<i>Concentração</i>
Citrato de sódio	0.20M
Sulfato de cobalto	0.10M
Tungstato de sódio	0.01 M
Hipofosfito de sódio	0.05 M
Sacarina	0.014 M

#### 3.2 PREPARAÇÃO DO SUBSTRATO

O substrato utilizado foi uma placa retangular de cobre (Figura 1) com área superficial de  $8 \text{ cm}^2$ ; esta foi inicialmente polida com lixa de 400, 600 e 1200 mesh e, em seguida, foi feito o tratamento químico, mergulhando o substrato em soluções de 10% de NaOH para remover algum álcali residual e de 1% de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para ativar a superfície.

Figura 1. Substrato de cobre.



#### 3.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL FATORIAL

Tendo como finalidade avaliar quantitativamente a influência das variáveis de entrada (densidade de corrente e pH) sobre o sistema, bem como suas possíveis interações com a realização mínima de experimentos, foi realizado um planejamento fatorial completo. Esse tipo de planejamento experimental gera representações gráficas que facilitam a visualização do processo, bem como base estatística para a análise e discussão dos resultados obtidos.

No processo experimental para a eletrodeposição da liga Co-W-P foi usado o planejamento fatorial  $3^2$  e 1 ponto central, totalizando 10 experimentos. Cada matriz de planejamento foi repetida três vezes. Este consiste em 3 níveis e 2 variáveis, como pode ser vista na Tabela 2. Esse tipo de planejamento permitiu observar a interação entre os níveis +1, -1 e a interação entre os níveis e o ponto central.

Tabela 2. Valores codificados e reais das variáveis independentes (densidade de corrente e pH).

Variáveis independentes	Níveis codificados		
	-1	0	1
	Níveis reais		
Densidade de corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	2	6	10
pH	4,0	6,0	8,0

### 3.4 ENSAIOS DE ELETRODEPOSIÇÃO

A eletrodeposição foi realizada no galvanostático e rotatório sobre o substrato retangular de cobre, operando como o catodo, que foi inserido no interior de um eletrodo cilíndrico de platina (anodo). Um potenciostato/galvanostato MQPG-01 da MICRO QUÍMICA foi utilizado no controle da densidade de corrente catódica. As eletrodeposições foram realizadas usando os parâmetros operacionais descritos na Tabela 2, foi utilizada uma carga 280 Coulomb (pois ao utilizar carga superior, observou-se que o revestimento não aderiu mais a superfície, ou seja, a massa do depósito permaneceu constante), a temperatura do banho foi mantida em  $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ .

### 3.5 ENSAIOS DE CORROSÃO

As medidas eletroquímicas de corrosão foram realizadas em uma célula convencional de três eletrodos. Foram utilizadas as medidas de polarização potenciodinâmica linear (PPL). Nessas medidas foi utilizado o potenciostato/galvanostato PG STAT 30 da AUTOLAB conectado ao *software GPES*, foi utilizado o *software NOVA 1.9* para análise dos resultados. O eletrodo de trabalho foi o substrato de cobre revestido com a liga de Co-W-P. O eletrodo de referencia utilizado foi calomelano saturado (ECS), o contra eletrodo foi um fio em espiral de platina. Todos os teste de corrosão eletroquímica foram realizados em meio corrosivo contendo 3,5% de NaCl em solução de temperatura ambiente (aproximadamente 23°C).

### **3.6 COMPOSIÇÃO E MORFOLOGIA DA LIGA**

A composição e morfologia do revestimento foram realizadas utilizando um espectrômetro de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (SHIMADZU EDX-720) para a determinação da composição do revestimento metálico e a espessura do mesmo. Foi também realizado ensaios de MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura, da empresa TESCAN, modelo VEGA 3SBH). Com este ensaio pode se observar a morfologia dos depósitos obtidos, quanto ao surgimento de trincas e nódulos.

### **3.7 EFICIÊNCIA CATÓDICA**

Em um processo de eletrodeposição, é esperado que a corrente aplicada fosse utilizada por completo para a deposição do material de interesse. Como nesse processo ocorrem reações em paralelo com a deposição do metal como exemplo a redução do hidrogênio, dessa forma é difícil obter 100% de eficiência.

A eficiência de corrente (EC) é definida como a porcentagem da corrente total que é utilizada na deposição do metal, levando em consideração à massa do depósito que é a diferença entre a massa do substrato antes da eletrodeposição e depois da eletrodeposição com uma precisão de 0,1mg, a eficiência é calculada de acordo a Equação (1).

$$EC = \frac{\text{massa do depósito}}{\text{massa teórica (da Lei de Faraday)}} \times 100$$

Equação (1)

$$EC = \frac{w}{\frac{EW \times I \times t}{F}} = \frac{wF}{It} \sum \frac{c_i n_i}{M_i} \times 100$$

onde  $w$  é a massa medida do depósito (g),  $t$  é o tempo de deposição (s),  $I$  é a corrente aplicada (A),  $EW$  é o equivalente peso da liga (g equiv<sup>-1</sup>),  $c_i$  é fração peso do elemento na liga depositada,  $n_i$  é o número de elétrons transferidos por átomo de cada metal,  $M_i$  é a massa atômica dos elementos (g mol<sup>-1</sup>) e  $F$  é a constante Faraday (96485 C mol<sup>-1</sup>) (HEGDE; VENKATAKRISHNA; ELIAZ, 2010; ZHANG, 2010; QIAO et al., 2013).

---

## CAPÍTULO 4

---

### 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são mostrados os resultados do efeito da densidade de corrente e do pH no comportamento da resistência a corrosão e na suas propriedades físicas e químicas.

#### 4.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA E EFICIÊNCIA CATÓDICA (EC)

Os resultados de EDX exibidos na Tabela 4 mostram que com o aumento do teor de cobalto ocorreu um aumento na eficiência catódica, esse aumento pode estar associado ao pH, pois em condições de pH alto (6,0 e 8,0) foram obtidos as maiores eficiências catódicas. Com a diminuição do teor de cobalto a uma diminuição no teor de fósforo e um aumento no teor de tungstênio. Esse fenômeno pode ser explicado pela deposição induzida, onde o fósforo e tungstênio ficam competindo, ou seja, quanto mais fósforo menos tungstênio e vice-versa.

A composição que apresentou melhor eficiência catódica foi com um teor de cobalto 94 wt%, tungstênio 1.1 wt% e 4.9 wt% de fósforo. Segundo (YUN et al., 2008) e (SASIKUMAR et al., 2012) a obtenção da melhor composição química com um teor de cobalto 81 at%, 10 at% tungstênio e 9 at% fósforo e teor de cobalto 82.33 at%, 17,75 at% de tungstênio e 0.02 at% respectivamente.

A microdureza da liga Co-W-P aumenta de acordo com o aumento da eficiência catódica, esse aumento pode estar associado ao aumento da espessura do revestimento e o aumento do teor do cobalto, ou seja, os revestimentos que apresentaram aumento do teor de cobalto apresentaram também um aumento na microdureza.

Tabela 3. Composição química da liga de Co-W após obtidos no EDX.

Experimento	Densidade de Corrente	pH	Co (wt%)	W (wt%)	P (wt%)	EC (%)	Microdureza (Vickers)
1	-1 (2)	-1 (4.0)	74.4	2.8	22.8	2.5	114
2	<b>-1 (2)</b>	<b>0 (6.0)</b>	<b>94.0</b>	<b>1.1</b>	<b>4.9</b>	<b>74</b>	<b>645</b>
3	-1 (2)	1 (8.0)	91.8	3.2	5.0	54.5	443
4	0 (6)	-1 (4.0)	83.1	1.2	15.7	13.5	177
5	<b>0 (6)</b>	<b>0 (6.0)</b>	<b>91.8</b>	<b>3.1</b>	<b>5.1</b>	<b>57</b>	<b>439</b>
6	0 (6)	1 (8.0)	90.6	3.4	6.0	31.5	330
7	1 (10)	-1 (4.0)	91.6	1.2	7.2	27	180
8	1 (10)	0 (6.0)	90.9	3.3	5.8	41.5	373
9	1 (10)	1 (8.0)	90.2	3.8	6.0	22.5	313
10	0 (6)	0 (6.0)	91.8	3.1	5.1	58.5	432

## 2.2 MORFOLOGIA

Figura 2. Microcopia eletrônica de varredura (MEV) com ampliação de 5000x com diferentes condições de densidade de corrente e pH, a) dens. de corrente 2 mA/cm<sup>2</sup> e pH 4,0; b) dens. de corrente 2 mA/cm<sup>2</sup> e pH 6,0; c) dens. de corrente 2 mA/cm<sup>2</sup> e pH 8,0;

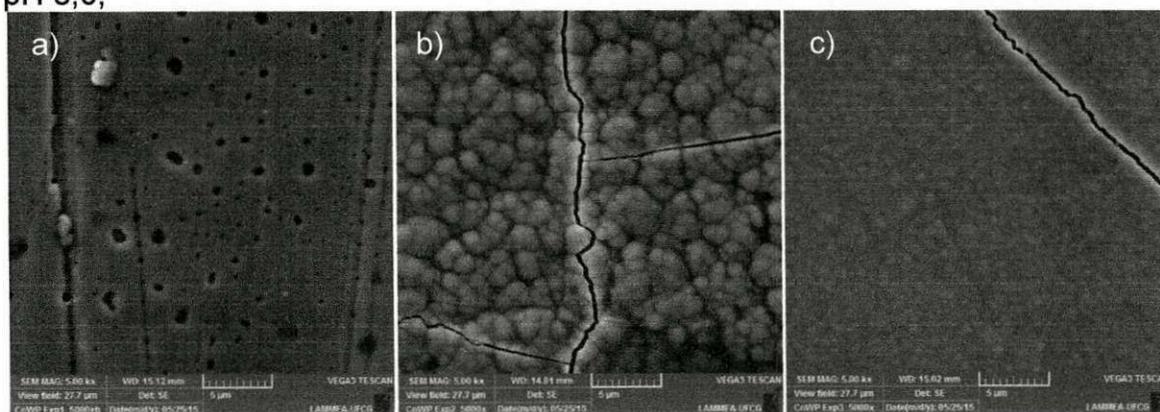


Figura 3. MEV com ampliação de 5000x com diferentes condições de densidade de corrente e pH: a) dens. de corrente 6 mA/cm<sup>2</sup> e pH 4,0; b) dens. de corrente 6 mA/cm<sup>2</sup> e pH 6,0; c) dens. de corrente 6 mA/cm<sup>2</sup> e pH 8,0;

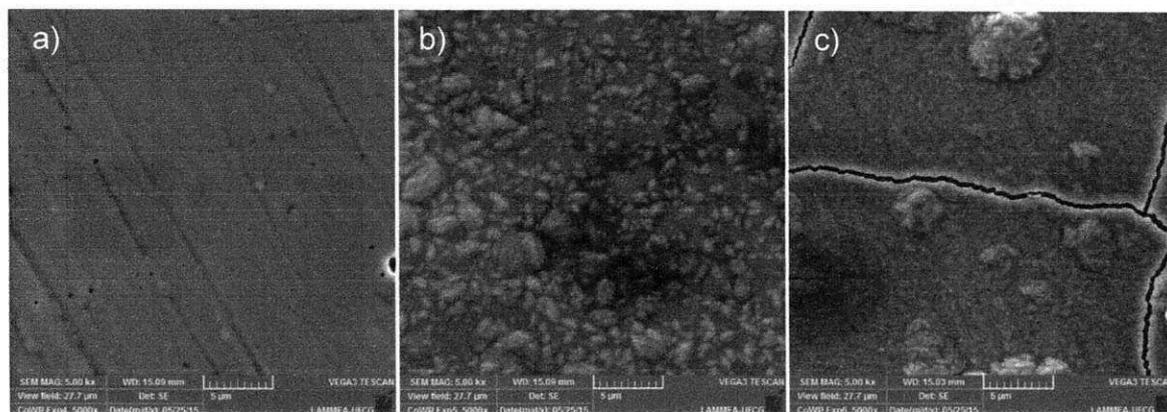


Figura 4. MEV com ampliação de 5000x com diferentes condições de densidade de corrente e pH: a) dens. de corrente 10 mA/cm<sup>2</sup> e pH 4,0 b) dens. de corrente 10 mA/cm<sup>2</sup> e pH 6,0; c) dens. de corrente 10 mA/cm<sup>2</sup> e pH 8,0.

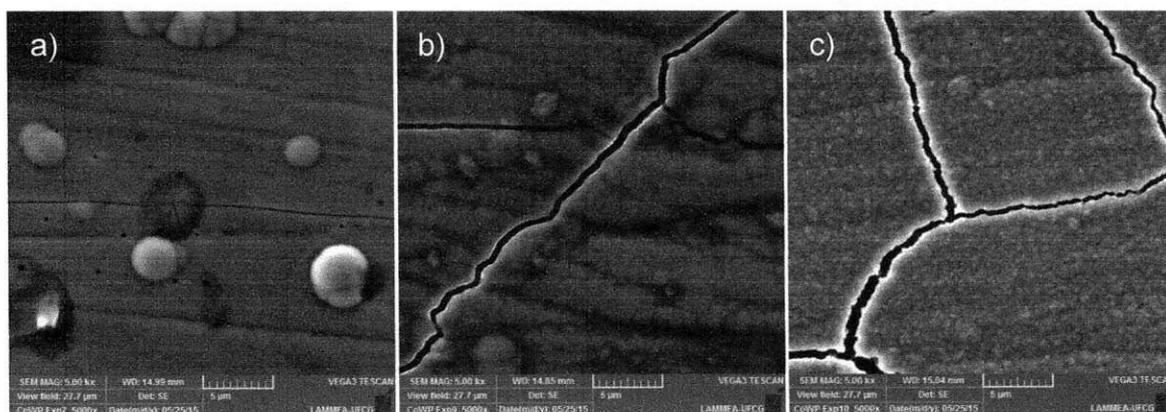
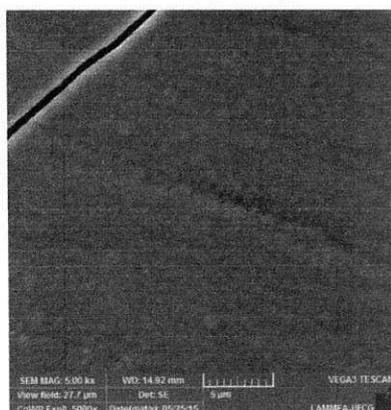


Figura 5. MEV com ampliação de 5000x com diferentes condições: dens. de corrente 6 mA/cm<sup>2</sup> e pH 6,0.

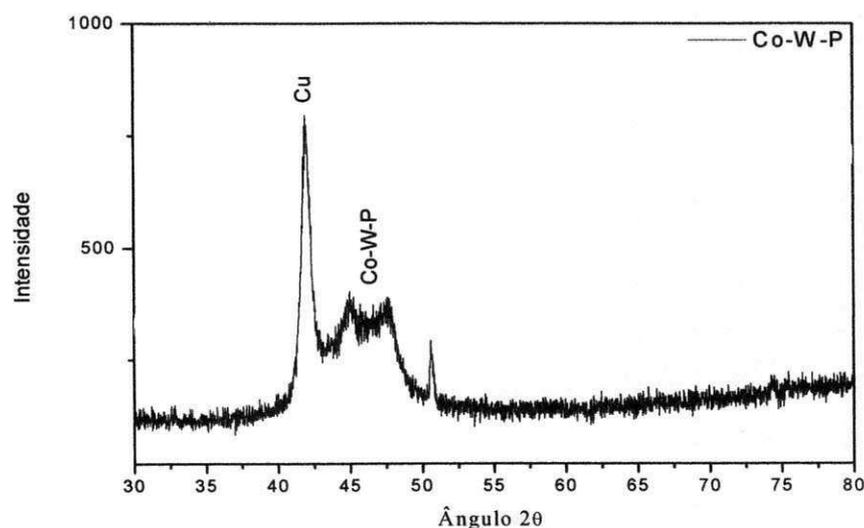


Na Figura 2a) observamos uma superfície uniforme com o surgimento de alguns orifícios que podem ser pontos de corrosão (corrosão por pite). Na Figura

2b), 2c), 3c), 4b), 4c) e 5 há o surgimento de varias fendas (micro fissuras) e alguns micro nódulos, essas fendas são pontos de corrosão localizada (caminho mais rápido para atingir o substrato) o que pode ser associado a baixa resistênciã à corrosão deste revestimentos. Na Figura 3b) e 4a) observou o aparecimento de micro nódulos e uma desorganização na superfície ocasionada pela presença do fósforo na liga, na Figura 4a) temos micro nódulos no formato couve-flor e alguns no formato quase esféricos. Na Figura 3a) observamos uma superfície completamente uniforme e sem trincas (fissuras) o que justifica a obtenção da maior resistênciã à corrosão a este revestimento. Este comportamento pode estar associado a menor teor de cobalto na liga e maior de fósforo. Sabe-se que os altos valores de cobalto na liga favorece o aumento das tensões internas favorecendo o aparecimento de microtrincas.

A Figura 6 é um difratograma da liga Co-W-P, no difratograma podemos observar o aparecimento de uma banda larga que vai do ângulo de  $40^{\circ}$  a  $49^{\circ}$  que caracteriza um material amorfo ou nano cristalino, o mesmo comportamento é observado no difratograma apresentado por (YUN et al., 2008).

Figura 6. Difratograma da liga Co-W-P em diferentes condições de pH e densidade de corrente.



## 2.3 CORROSÃO

Os resultados de resistência à corrosão (potencial de corrosão e resistência de polarização) foram tratados com o auxílio da matriz fatorial  $3^2$  utilizada para a otimização dos parâmetros operacionais da liga Co-W-P e são mostradas na Tabela 4. Cada matriz experimental tem um total de 10 experimentos. A matriz experimental foi produzida em duplicata, obtendo um total de 20 experimentos.

Tabela 4. Variáveis, níveis, valores de potencial de corrosão, resistência de polarização para o planejamento fatorial  $3^2$ .

Exp.	Densidade de corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	pH	$E_{corr}$ (V)	$R_p$ (Ohm)
1	-1 (2)	-1 (4,0)	-0,266	16952,0
2	-1 (2)	0 (6,0)	-0,672	5445,6
3	-1 (2)	1 (8,0)	-0,698	7750,0
<b>4</b>	<b>0 (6)</b>	<b>-1 (4,0)</b>	<b>-0,38</b>	<b>18183,0</b>
5	0 (6)	0 (6,0)	-0,929	1004,8
6	0 (6)	1 (8,0)	-0,801	1003,3
7	1 (10)	-1 (4,0)	-0,919	974,74
<b>8</b>	<b>1 (10)</b>	<b>0 (6,0)</b>	<b>-0,796</b>	<b>910,93</b>
9(C)	1 (10)	1 (8,0)	-0,789	1718,7
10(C)	0 (6)	0 (6,0)	-0,926	935,49
1	-1 (2)	-1 (4,0)	-0.023	3714.90
2	-1 (2)	0 (6,0)	-0.36	2476.70
3	-1 (2)	1 (8,0)	-491	3149.80
<b>4</b>	<b>0 (6)</b>	<b>-1 (4,0)</b>	<b>-0.135</b>	<b>10216.00</b>
5	0 (6)	0 (6,0)	-0.636	367.65
6	0 (6)	1 (8,0)	-0.497	1493.20
7	1 (10)	-1 (4,0)	-0.475	1608.80
<b>8</b>	<b>1 (10)</b>	<b>0 (6,0)</b>	<b>-0.521</b>	<b>885.25</b>
9(C)	1 (10)	1 (8,0)	-0.53	1149.80

10(C)	0 (6)	0 (6,0)	-0.613	900,49
-------	-------	---------	--------	--------

Os resultados foram submetidos a uma análise de regressão não linear múltipla para se obter os graus de cada parâmetro. Estimativas dos coeficientes com níveis mais altos que 95% ( $P < 0,05$ ) foram incluídas em destaque no modelo final (SANTANA et al., 2007). A resistência de polarização ( $R_p$ ) pode ser representada na forma de função dos fatores independentes por um modelo matemático de 2ª ordem.

A análise de variância dos dados demonstrou a significância estatística do modelo, justificando assim o uso do modelo de 2ª ordem para o estudo estatístico. Foi utilizado um modelo linear quadrático que possibilita avaliar a interação linear/linear, linear/quadrático e quadrático/quadrático. A avaliação estatística foi determinada pelo teste de Fisher para análise de variância, Tabela 5, e apresentou um  $R^2$  igual 0.75.

Tabela 5. Resultado da ANOVA para resistência de polarização.

Fontes	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	F	P
(1)Densidade de corrente (mA/cm <sup>2</sup> )(L)	8.66E+07	1	8.66E+07	7.05E+00	2.24E-02
Densidade de corrente (mA/cm <sup>2</sup> )(Q)	1.00E+07	1	1.00E+07	8.15E-01	3.86E-01
(2)pH (L)	1.04E+08	1	1.04E+08	8.50E+00	1.41E-02
pH (Q)	6.51E+07	1	6.51E+07	5.30E+00	4.19E-02
1L e 2L	1.26E+07	1	1.26E+07	1.03E+00	3.32E-01
1L e 2Q	8.01E+06	1	8.01E+06	6.52E-01	4.37E-01
1Q e 2L	7.46E+07	1	7.46E+07	6.08E+00	3.14E-02
1Q e 2Q	2.65E+07	1	2.65E+07	2.16E+00	1.70E-01
Erro residual	1.35E+08	11	1.23E+07		
Soma quadrática	5.33E+08	19			

---

 total
 

---

Para eletrodepositar a liga de Co-W-P deve-se adicionar um agente complexante, como ex., o citrato de sódio. A concentração apropriada do citrato de sódio no banho melhora a solubilidade dos íons metálicos e a capacidade tamponante do banho, proporcionando um depósito com maior aderência e brilho.

O efeito da densidade de corrente foi avaliado em um intervalo de 2mA/cm<sup>2</sup> a 10mA/cm<sup>2</sup>, essa faixa de densidade de corrente foi escolhida após alguns testes preliminares onde foi observado que em densidades maiores que 10mA/cm<sup>3</sup> e menores que 70mA/cm<sup>3</sup> apareceu apenas traços de tungstênio no revestimento. A análise de regressão dos dados experimentais na faixa de estudo mostrou que a densidade foi uma variável significativa no processo de eletrodeposição, para um nível de confiança de 95% (equação 1).

$$R_p = 970.145 - 2.27 \cdot 10^{33} \cdot x + 2.21 \cdot 10^{33} \cdot x^2 - 8.6 \cdot 10^{33} \cdot y + 8.62 \cdot 10^{33} \cdot y^2 + 2.49 \cdot 10^{33} \cdot x \cdot y - 3.2 \cdot 10^{33} \cdot x \cdot y^2 + 6.47 \cdot 10^{33} \cdot x^2 \cdot y - 4.9 \cdot 10^{33} \cdot x^2 \cdot y^2 + 0. \text{ Eq. (1)}$$

Onde, (x) é a densidade de corrente, (B) é o pH, (x<sup>2</sup>) é a densidade de corrente quadrática, (y<sup>2</sup>) é o pH quadrático, (xy) é a interação entre a densidade de corrente e pH.

A Figura 7 mostra o comportamento da densidade de corrente versus o pH. À medida que o pH diminui as melhores resistências de polarização são encontradas, esse comportamento foi observado também na densidade de corrente, com ela entre 2 e 6mA/cm<sup>2</sup> foram obtidos os maiores valores de resistência, esses melhores resultados também podem ser justificados na análise do MEV, os revestimentos com densidade de 2 e 6 mA/cm<sup>2</sup> apresentaram um revestimento mais uniforme (sem trincas) que impede que a corrosão atinja o substrato mais rápido. Na Figura 8 podemos observar de maneira mais evidente esse comportamento. Este comportamento pode estar associado a maior concentração de fósforo no depósito obtida nestas condições. Foi observado que ocorreu uma competição entre o tungstênio e o fósforo. As maiores teores de tungstênio foi obtido com o aumento da densidade de corrente e aumento no do valor de pH. Já para o fósforo foi observado

que o maior teor foi obtido com a diminuição da densidade de corrente e diminuição do valor de pH, este comportamento esta associado ao pH, de acordo com (ELIAZ, 2007) com o aumento do pH há um favorecimento a formação dos complexos de tungstênio, possibilitando um maior teor do mesmo no revestimento e o inverso ocorre para o fósforo, ou seja, quando há uma diminuição do pH os complexos de fósforo são formados preferencialmente e os de tungstênio são mais instáveis.

Figura 7. Gráfico de contorno da resistência de polarização sob a influência da densidade de corrente vs. pH.

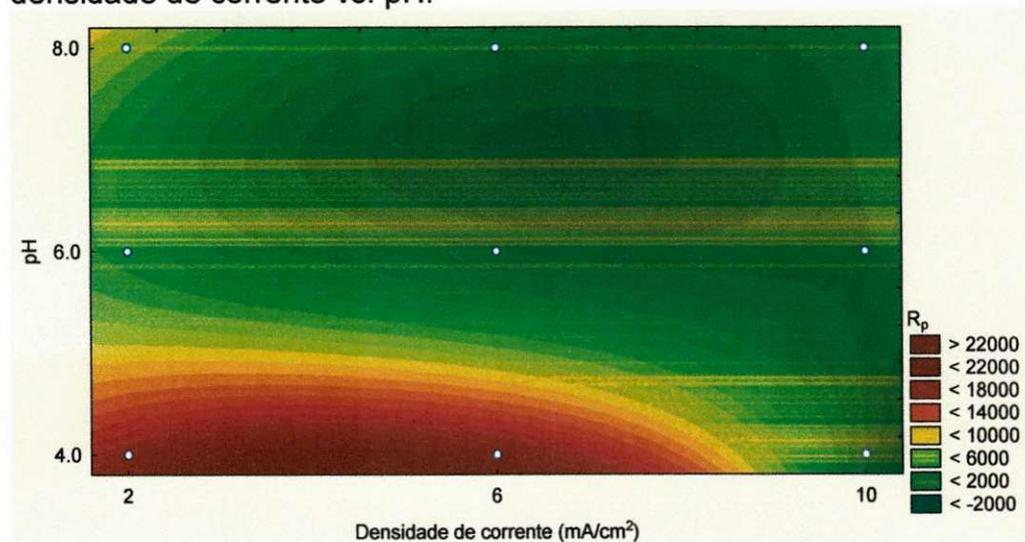
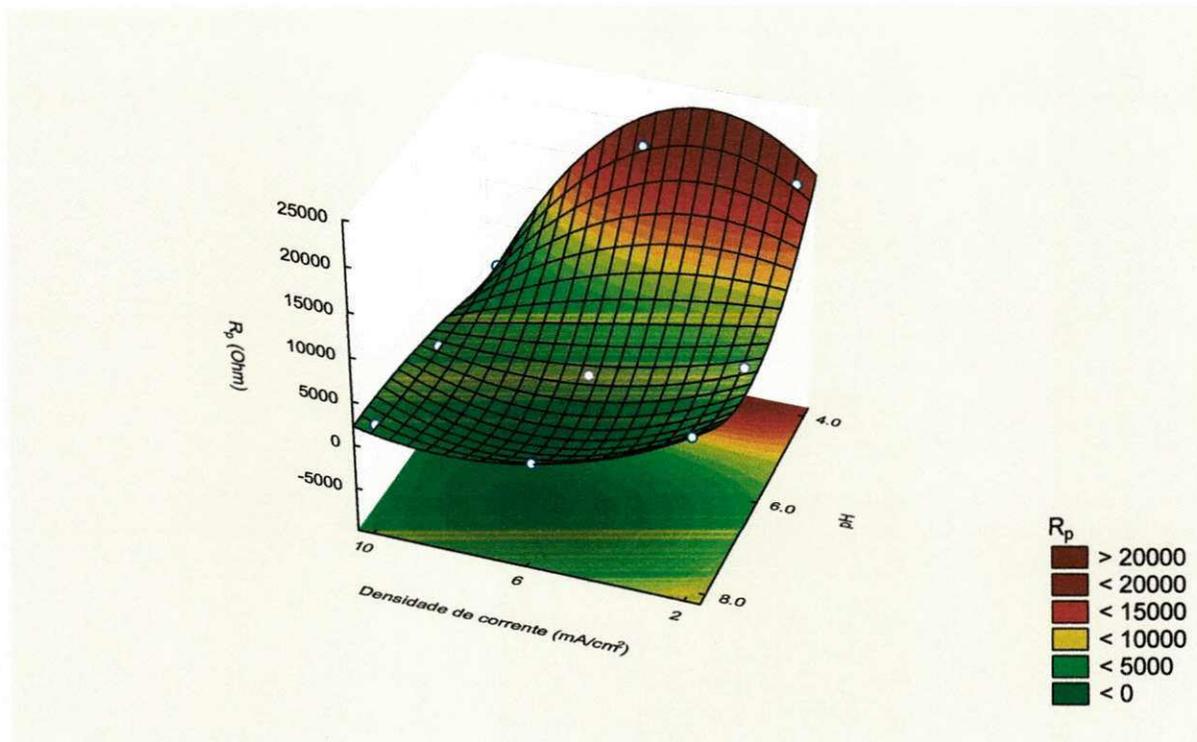
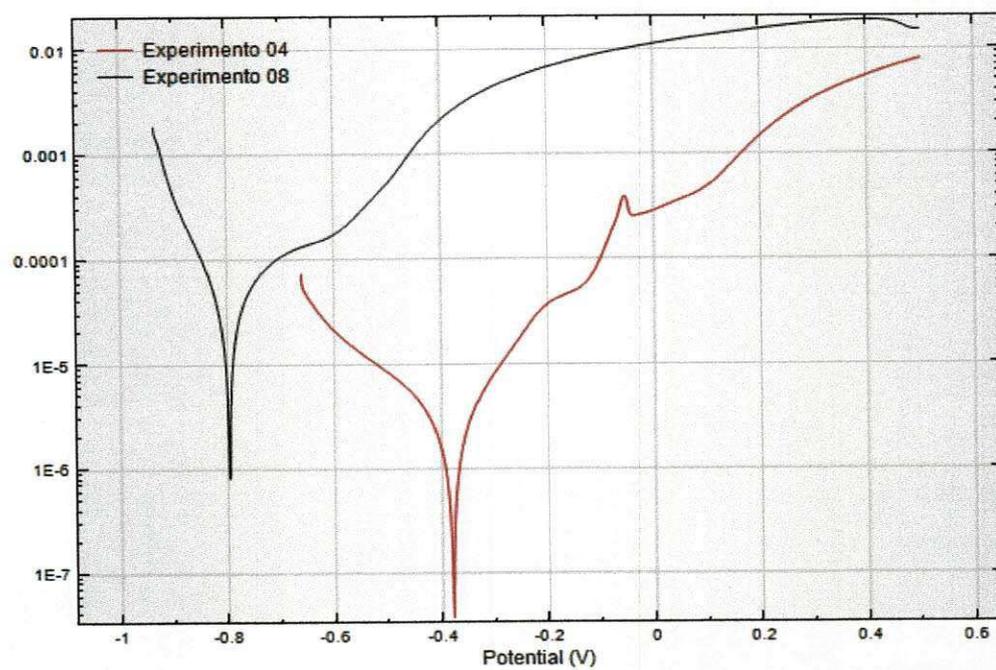


Figura 8. Gráfico de superfície da resistência de polarização sob a influencia da densidade de corrente e pH.



A Figura 9 mostra as curvas de polarização dos experimentos 4 e 8, podemos observar que o experimento 8 (linha preta) tem um potencial mais negativo, já o experimento 4 (linha vermelha) apresentaram um potencial mais positivo e uma corrente bem menor como podemos comprovar na Tabela 3. Os melhores resultados para o potencial de corrosão são aqueles que possuem maior valor de resistência à corrosão e menor valor de corrente.

Figura 9. Curva de polarização potenciodinâmica linear com uma taxa de varredura 1mV/s.



---

## CAPÍTULO 5

---

### 5 CONCLUSÃO

A partir da análise do planejamento fatorial e dos estudos realizados foi possível constatar/identificar os melhores resultados de eletrodeposição da liga Co-W-P nos níveis (valores) de densidade de corrente mais baixos (2 e principalmente  $6\text{mA/cm}^2$ ) e pH ácido 4,0. Assim, foi possível observar a obtenção de revestimentos nobres, apresentando resultados satisfatórios no que diz respeito à utilização do complexante citrato de sódio. Essa liga, também apresentou em seus melhores experimentos boa resistência à corrosão.

Na liga Co-W-P foi possível observar que com a variação de pH e densidade de corrente houve uma variação na morfologia dos revestimentos e o surgimento de micro nódulo tanto no formato de couve-flor, assim como no formato de agulha e ainda com o surgimento de algumas trincas provocadas pela tensão interna nos revestimentos. Entretanto, os melhores resultados de eletrodeposição apresentaram uma superfície mais uniforme, sem trincas e micro nódulos aparente. Essa liga apresentou em seus melhores experimentos boa aderência e brilho. Logo, dentro da otimização dos parâmetros operacionais estabelecidos foi obtido os maiores valores de  $R_p$ . Também foi possível observar logo após as análises de EDX que a composição química do melhor experimento com uma eficiência catódica de 74% foi 94wt% de Cobalto, 1.1 wt% de Tungstênio e 4.9wt% de Fósforo. A dureza de 645 vickers. As estruturas apresentaram um comportamento amorfo.

## 6 REFERENCIAS

BAIRACHNA, T. Electrodeposition of NiW, NiWMo and NiMo alloy thin films and NiW nanowires. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Northeastern University, Boston-Massachusetts, 2011.

BEANE, R. J. Using the Scanning Electron Microscope for Discovery Based Learning in Undergraduate Courses. **Journal of Geoscience Education**, v. 52, p. 250–253, 2004.

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

CONDE, A.; DAMBORENEA, J. . DE. Electrochemical impedance spectroscopy for studying the degradation of enamel coatings. **Corrosion Science**, v. 44, p. 1555–1567, 2002.

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

DECORPS, T.; HAUMESSER, P. H.; OLIVIER, S.; et al. Electroless deposition of CoWP: Material characterization and process optimization on 300 mm wafers. **Microelectronic Engineering**, v. 83, p. 2082–2087, 2006.

DONTEN, M.; GROMULSKI, T.; STOJEK, Z. The interface between metallic substrates and layers of electrodeposited Co–W amorphous alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 279, p. 272–278, 1998.

DULAL, S. M. S. I.; YUN, H. J.; SHIN, C. B.; KIM, C. K. Electrodeposition of CoWP film. III. Effect of pH and temperature. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 934–943, 2007.

EBADI, M.; BASIRUN, W. J.; ALIAS, Y.; MAHMOUDIAN, M. R.; LENG, S. Y. Investigation of electrodeposition of Ni-Co-Fe-Zn alloys in DMSO with MHD effect. **Materials Characterization**, v. 66, p. 46–55, 2012. Elsevier Inc.

EINATI, H.; BOGUSH, V.; SVERDLOV, Y.; ROSENBERG, Y.; SHACHAM-DIAMAND, Y. The effect of tungsten and boron on the Cu barrier and oxidation properties of thin electroless cobalt-tungsten-boron films. **Microelectronic Engineering**, v. 82, p. 623–628, 2005.

GAMBINO, J.; WYNNE, J.; GILL, J.; et al. Self-aligned metal capping layers for copper interconnects using electroless plating. **Microelectronic Engineering**, v. 83, p. 2059–2067, 2006.

HAFNER, B. Energy Dispersive Spectroscopy on the SEM: A Primer. **Characterization Facility, University of Minnesota**, p. 7–10, 2006.

HEGDE, A. C.; VENKATAKRISHNA, K.; ELIAZ, N. Electrodeposition of Zn-Ni, Zn-Fe and Zn-Ni-Fe alloys. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, n. 7, p. 2031–2041, 2010.

HU, C. K.; GIGNAC, L.; ROSENBERG, R.; LINIGER, E.; RUBINO, J.; SAMBUCETTI, C.; STAMPER, A.; DOMENICUCCI, A.; CHEN, X. Reduced Cu interface diffusion by CoWP surface coating. **Microelectronic Engineering**, v. 70, p. 406–411, 2003.

JONES, D. A. **Principles-and-prevention-of-corrosion-Jones.pdf**. 1996.

LIMA-NETO, P. DE; CORREIA, A. N.; SANTANA, R. A C.; COLARES, R. P.; BARROS, E. B.; CASCIANO, P. N. S.; VAZ, G. L. Morphological, structural, microhardness and electrochemical characterisations of electrodeposited Cr and Ni-W coatings. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 6, p. 2078–2086, 2010.

LU, W.; HUANG, P.; LI, K.; YAN, P.; WANG, Y.; YAN, B. Effect of bath temperature on the microstructural properties of electrodeposited nanocrystalline FeCo films. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 8, p. 2354–2364, 2013.

PEREZ, L.; AROCA, C.; SÁNCHEZ, P.; LÓPEZ, E.; SÁNCHEZ, M. C. Planar fluxgate sensor with an electrodeposited amorphous core. **Sensors and Actuators, A: Physical**, v. 109, p. 208–211, 2004.

PEREZ, N. *Electrochemistry and Corrosion Science*, 2004.

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

RAVIKUMAR, K.; KRISHNAN, S.; RAMALINGAM, S.; BALU, K. Optimization of process variables by the application of response surface methodology for dye removal using a novel adsorbent. **Dyes and Pigments**, p. 66–74, 2007.

SANTANA, A. I. D. C.; DÍAZ, S. L.; BARCIA, O. E.; MATTOS, O. R. Caracterização eletroquímica e morfológica de ligas Ni-Fe obtidas em soluções de sulfato. **Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração**, v. 9, p. 42–47, 2012.

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

SANTANA, R. A. C.; CAMPOS, A. R. N. Otimização do banho eletrolítico da liga Fe-W-B resistente à corrosão. **Quim. Nova** v. 30, n. 2, p. 360–365, 2007.

SASIKUMAR, D.; THANGARAJ, N.; GANESAN, S.; TAMILARASAN, K. Effect of temperature and additives on electrodeposited CoWP magnetic thin film. **Chalcogenide Letters**, v. 9, n. 1, p. 11–17, 2012.

SANTANA, R. A. . otimização do processo de eletrodeposição das ligas Co-Mo e Ni-Co-Mo para mitigar o efeito. p. 1–87, 2007.

SILVA, L. M. DA. “ Introdução a análise de sistemas eletroquímicos no domínio da frequência .” , p. 1–108, 2013.

STADTLÄNDER, C. Scanning electron microscopy and transmission electron microscopy of mollicutes: challenges and opportunities. ... **Research and Educational Topics in Microscopy**, p. 122–131, 2007.

SVERDLOV, Y.; BOGUSH, V.; SHACHAM-DIAMAND, Y. Microstructure and material properties of electroless CoWP films obtained from sulfamate solutions. **Microelectronic Engineering**, v. 83, p. 2243–2247, 2006.

YUN, H. J.; DULAL, S. M. S. I.; SHIN, C. B.; KIM, C. K. Characterisation of electrodeposited Co-W-P amorphous coatings on carbon steel. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 370–375, 2008.

ZHANG, M. J.; PAN, Y.; ZHOU, Z. F.; LI, W.; HUI, J. K.; LEI, W. X. Effect of heat treatment on tensile deformation behavior of Ni-Co film/Fe substrate systems. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 22, n. 7, p. 1613–1619, 2012.

ZHANG, Y. Investigation Into Current Efficiency for Pulse Electrochemical Machining of Nickel Alloy. p.1-94, University of Nebraska, Lincoln, Nebraska 2010.

ZHOU, W.; APKARIAN, R. P.; WANG, Z. L. Fundamentals of Scanning Electron Microscopy. **Scanning Microscopy for Nanotechnology**, p. 1–40, Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Ciência) - University of Nebraska, Lincoln, Nebraska 2007.