



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA**  
**UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA**



**AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA A CORROSÃO DA LIGA  
Ni-W OBTIDA POR ELETRODEPOSIÇÃO**

**EDUARDO ARMANDO DA COSTA**

Campina Grande

- 2008 -

# **Avaliação da Resistência a Corrosão da Liga Ni-W Obtida por Eletrodeposição**

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Mestre.

ÁREAS DE CONCENTRAÇÃO: OPERAÇÕES E PROCESSOS

Orientadores: Prof. Dr. José Jailson Nicácio Alves  
Prof. Dr. Shiva Pasad

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

C837a

2008 Costa, Eduardo Armando da.

Avaliação da resistência a corrosão da liga Ni-W obtida por eletrodeposição / Eduardo Armando da Costa. — Campina Grande, 2008. 57f. : il

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

Referências.

Orientadores: Prof. Dr. José Jailson Nicácio Alves, Prof. Dr. Shiva Pasad.

1. Eletrodeposição - Liga Ni-W. 2. Planejamento Fatorial Completo. 3. Corrosão. I. Título.

CDU-66.087:546.74+546.78(043)

UFCG - BIBLIOTECA - CAMPUS I	
972	04-06-08

**Avaliação da Resistência a Corrosão da Liga Ni-W Obtida por  
Eletrodeposição**

Dissertação aprovada em: 28/03/2008

BANCA EXAMINADORA



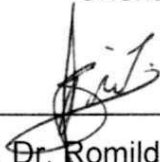
Prof. Dr. Shiva Prasad

Orientador



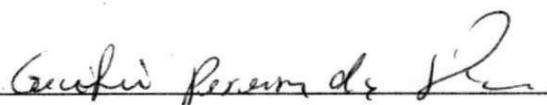
Prof. Dr. José Jaílson Nicácio Alves

Orientador




Prof. Dr. Romildo Pereira Brito

Examinador



Prof. Dr. Gecilio Pereira daSilva

Examinador



Prof. Dr. Luis Gonzaga Sales Vasconcelus

Examinador

CAMPINA GRANDE

MARÇO 2008

À Ana Cecilia Costa

À Elisângela Costa

À Anilaury Costa

À Gabriel Costa

À Stelvio Costa

Dedico

Aos meus irmãos:  
Dr.Kambondo, Ovídiomé, Pumuna, Petele, Madiada, Nzenze, Áívia e  
Lambadão.  
Aos meus pais Aníbal e Florinda.

Ofereço

“N’zambi a tu bane nguzu mu kukaiela”!

(Deus nos dê forças para seguir!)

# Agradecimentos

A DEUS, TODO PODEROSO!

Aos governos das Repúblicas de Angola e Federativa do Brasil;  
Ao Brasil, especialmente à Paraíba e Campina Grande pela hospitalidade.

À Universidade Federal de Campina Grande.

Aos Professores e funcionários da Unidade Acadêmica de Engenharia Química, pela receptividade e atenção.

Ao Laboratório de Corrosão da UAEQ / UFCG, pelas condições de trabalho.

Aos professores: Jailson Alves, Renato Santana, Shiva Prasad, Gecílo Pereira, pelo incondicional apoio, disponibilidade e orientação.

Aos amigos: Wellington, Aldrighi, Emanuelle, Thalita, Ana Regina, Otávia, Fernando, Fagner e Francisco pela solidariedade.

Ao Laboratório de Eletroquímica do Departamento de Química da UFC, pelas análises de EDX e MEV.

Aos inesquecíveis colegas do Curso de Pós-Graduação da UAEQ

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

As amigas de Campina Grande!

Aos amigos e amigas do Brasil!

Aos amigos e amigas de Angola!



## Sumário

CAPITULO 1 - INTRODUÇÃO .....	01
Introdução .....	01
1.1 Justificativa.....	03
1.2 Objetivos .....	04
1.2.1 Objetivo Geral.....	04
1.2.2 Objetivo Especifico .....	04
CAPITULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRAFICA .....	05
2.1 Corrosão .....	05
2.2 Formas de Corrosão .....	06
2.2.1 Corrosão Uniforme .....	06
2.2.2 Corrosão Puntiforme ou por Pite .....	07
2.2.3 Corrosão por Frestas.....	08
2.2.4 Corrosão Galvânica .....	08
2.2.5 Corrosão Intergranular ou Intercristalina .....	09
2.2.7 Corrosão Erosão.....	10
2.3 - Eletroquímica .....	12
2.4 - Eletrodeposição .....	14
2.5 – Ligas metálicas .....	15
2.6 – Propriedades do tungstênio .....	16
2.7 – Ligas de Ni-W.....	18
2.8 – Planejamento experimental.....	19
2.9 – Parâmetros do sistema .....	20
2.9.1 Composição do banho .....	20
2.9.2 Efeito do pH.....	20
2.9.3 Efeito da temperatura .....	21
2.9.4 Efeito da densidade de corrente .....	22
2.9.5 Efeito da densidade da agitação mecânica .....	24
2.9.6 Preparação do Substrato.....	25
2.9.7 Eficiência catódica .....	25
2.9.8 Polarização .....	26
2.9.9 Passivação .....	27
2.9.10 Ensaio de corrosão eletroquímica.....	28
2.9.11 Extrapolação da reta de Tafel.....	28

2.9.12 Resistência de polarização .....	30
CAPITULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS .....	31
3.1 Preparação do banho eletrolítico para a eletrodeposição da liga NI-W ..	31
3.2 Eletrodo de trabalho .....	31
3.3 Eletrodeposição .....	32
3.4 Cálculo da eficiência do depósito.....	32
3.5 Caracterização das ligas .....	34
3.5.1 Estudo das superfícies dos depósitos .....	34
3.5.2 Composição química das ligas .....	34
3.5.3 Medidas de corrosão .....	35
CAPITULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	36
4.1 Planejamento experimental-avaliação das condições ótimas de operação	36
4.1.2 Efeito da densidade de corrente .....	41
4.1.3 Efeito da temperatura .....	43
4.2 Qualidade do depósito obtido nas condições ótimas .....	44
4.2.1 Composição e aparência do depósito.....	44
4.2.2 Resistência à corrosão .....	44
CAPITULO 5 – CONCLUSÃO .....	48
CAPITULO 6 – PERSPECTIVAS .....	49
CAPITULO 4 – BIBLIOGRAFIA.....	50
Anexo A – Representação esquemática de uma célula eletrolítica	
Anexo B – Equipamentos usados para a eletrodeposição e ensaios de corrosão	

## LISTA DE FIGURAS

Figura 01 - Corrosão Uniforme em um tubo enterrado .....	07
Figura 02 – Corrosão por pit em aço inox .....	07
Figura 03 - Corrosão por frestas em rosca .....	08
Figura 04 - Corrosão intergranular .....	09
Figura 05 - Corrosão seletiva .....	10
Figura 06 - Corrosão sobtensão.....	12
Figura 07 – Pilha de Daniell .....	13
Figura 08 – Gráfico de Pareto dos efeitos de planejamento para liga de Ni-W com relação à eficiência .....	39
Figura 09 - Gráfico de Pareto dos efeitos de planejamento para liga de Ni-W com relação ao potencia de corrosão .....	40
Figura 10 - Gráfico de Pareto dos efeitos de planejamento para liga de Ni-W com relação à resistência de polarização .....	40
Figura 11 – Superfície de resposta da eficiência de deposição do sistema em função da densidade de corrente e temperatura.....	42
Figura 12 - Superfície de resposta da eficiência potencial de corrosão em função da densidade de corrente e da temperatura .....	42
Figura 13 - Superfície de resposta da eficiência de deposição do sistema em função da densidade de corrente e da temperatura .....	43
Figura 14 – Expectro do EDX da liga de Ni-W com os parâmetros operacionais otimizados .....	45
Figura 15 – MEV do deposito com as condições operacionais otimizadas .....	45
Figura 16 – Curva de polarização linear da liga de Ni-W e cromo duro .....	46
Figura 17 – Diagrama de impedância eletroquimica obtida a partir da liga de Ni-W sob polarização em potencial de circuito aberto obtida em meio cloreto (NaCl 0,1M) .....	47
Figura 18 - Diagrama de impedância eletroquimica obtida a partir do cromo duro sob polarização em potencial de circuito aberto obtida em meio cloreto (NaCl 0,1M) .....	47

## LISTA DE TABELAS

Tabela 01 - Composição do banho para eletrodeposição da liga Ni-W .....	31
Tabela 02 – Níveis reais e codificados das variáveis do planejamento fatorial 2 <sup>2</sup> da liga de Ni-W.....	37
Tabela 03 – Matriz do planejamento fatorial 2 <sup>2</sup> e resposta da eficiência do depósito e concentração dos metais nos depósitos .....	37
Tabela 04 – Resultado da ANOVA para a eficiência de deposição da liga de Ni-W.....	38
Tabela 05 – Resultado da ANOVA para o potencial de corrosão da liga de Ni-W .....	38
Tabela 06 – Resultado da ANOVA para a resistência de polarização da liga de Ni-W .....	39
Tabela 07 – Resultado das medidas de polarização linear para a liga de Ni-W	46

## Capítulo 1

### 1. INTRODUÇÃO

Os processos corrosivos têm acarretado no cotidiano uma série de problemas, seja na construção civil, na indústria, nas instalações de refino de petróleo e nas petroquímicas, onde cerca de 50% das falhas de materiais estão creditadas à corrosão (GENTIL, 1996).

Considerado geralmente como um processo espontâneo e caracterizado pela deterioração dos materiais, a corrosão pode incidir sobre diversos materiais, sejam metálicos como: aço, ferro ou as ligas de cobre, ou não metálicos como: plásticos, cerâmico ou concreto, transformando-os de modo que a durabilidade e desempenho dos mesmos deixam de satisfazer os fins a que se destinam. Portanto, as perdas por corrosão contribuem de forma significativa para a ineficiência dos processos produtivos como um todo.

Em decorrência do custo elevado das perdas (diretas e indiretas) por corrosão, o principal desafio dos pesquisadores desta área, tem sido encontrar métodos e meios viáveis e eficazes para prevenir ou atenuar a corrosão. Segundo Fontana 1987, cerca de 30 bilhões de dólares, poderiam ser economizados se todas as medidas economicamente viáveis fossem usadas para a prevenção contra corrosão.

As buscas por técnicas ou métodos de prevenção anticorrosiva englobam dentre outras, os revestimentos metálicos, os inibidores de corrosão, as técnicas de modificação do meio, a proteção catódica e anódica e ainda o controle pelo projeto.

Estes métodos de revestimentos consistem na interposição de películas entre o metal e o meio corrosivo, buscando ampliar a resistência à corrosão do material metálico. As técnicas mais freqüentemente utilizadas para a aplicação de revestimentos metálicos são: imersão a quente, aspensão térmica (metalização), eletrodeposição, cimentação, deposição em fase gasosa e redução química.

Em conseqüência do desenvolvimento dos geradores de correntes continua a prática da eletrodeposição tornou-se o processo mais utilizado para a proteção dos metais (WOLYNEC, 1998). A eletrodeposição teoricamente

fundamentada na lei de Ohm e nas leis de Faraday (NAGEL, 1982), é o processo pelo qual um revestimento metálico é aplicado sobre uma superfície através de uma corrente elétrica, geralmente contínua. A deposição pode ser feita em superfície condutora (metais e ligas metálicas: aço carbono, latão) ou não-condutores (plásticos, couro, madeira) (LANDAU, 1980). Alguns pesquisadores estudaram a eletrodeposição dos metais do grupo do ferro (Fe, Ni, Co) com metais refratários (Mo, W, V), destacando-se para o estudo realizado até o presente momento, as ligas de Co-Mo, Co-W e Ni-W.

Nos últimos anos, houve um crescente interesse pela eletrodeposição do tungstênio principalmente devido às excelentes propriedades desse metal tais como: dureza, resistência à corrosão e o elevado ponto de fusão. Não obstante as inúmeras afirmações, a eletrodeposição do tungstênio no estado puro a partir de soluções aquosas ou orgânicas, não tem sido realizada com êxito. No entanto, estudiosos afirmam que não há nenhuma dificuldade experimental na eletrodeposição do tungstênio com metais do grupo do ferro, com auxílio de algum agente complexante. (SANTANA, 2003).

As ligas metálicas amorfas constituem uma nova classe de materiais em virtude de suas propriedades mecânicas, magnéticas, elétricas, catalíticas e de resistência à corrosão (KRAMER, 1934).

Este trabalho tem como finalidade estudar o processo de eletrodeposição da liga Ni-W sobre o substrato de cobre, variando os parâmetros operacionais: densidade de corrente e temperatura. Após a obtenção da liga por eletrodeposição foi feito um estudo da caracterização da mesma quanto a sua morfologia, amorficidade e resistência à corrosão.

## 1.1- Justificativa

Os prejuízos causados pela corrosão constituem uma notável evasão de recursos para a indústria. O aumento dos recursos decorre não só da necessidade de substituir peças danificadas, mas também dos danos causados por contaminação, paradas desnecessárias, perda de rendimento para além de perdas humanas. Existem também, inúmeros fatores decorrentes de eventual insegurança dos equipamentos que influenciam na produtividade do pessoal. Com o advento de técnicas de revestimento superficial protetor que visam o aumento da vida útil dos equipamentos, tais problemas podem ser ultrapassados ou minimizados.

Dessa forma a importância do estudo da corrosão está consubstanciada em:

- Manter a integridade física dos equipamentos e instalações industriais;
- Garantir a máxima segurança operacional, evitando-se paradas operacionais não programadas, lucros cessantes etc;
- Garantir a máxima segurança industrial, evitando-se acidentes, problemas de poluição, dentre outros.
- Aumentar a vida útil dos metais pela escolha do material ou proteção anticorrosiva mais adequado para uma determinada aplicação.

Segundo Gentil 1996, no estudo dos processos corrosivos devem ser sempre consideradas as variáveis dependentes do material metálico, do meio corrosivo e das condições operacionais, pois o estudo conjunto dessas variáveis permitirá indicar o material mais adequado para ser utilizado em determinados equipamentos ou instalações.

Neste âmbito, sendo a corrosão um permanente desafio ao homem, tornam-se imperiosos novos estudos, como no caso de desenvolvimento de ligas metálicas especiais de alta resistência á corrosão.

## **1.2– Objetivo**

### **1.2.1 – Objetivo Geral**

O presente trabalho tem por objetivo avaliar a resistência à corrosão da liga Ni–W obtida por eletrodeposição.

### **1.2.2 – Objetivo Específico**

- Obter por eletrodeposição ligas metálicas Ni-W;
- Otimizar os parâmetros operacionais: densidade de corrente e temperatura em função da resistência à corrosão;
- Caracterizar essa liga quanto a sua amorficidade, morfologia e resistência à corrosão.



## Capítulo 2

### 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1 – Corrosão

Os processos de corrosão são considerados reações químicas heterogêneas ou reações eletroquímicas que se passam geralmente na superfície de separação entre o material e o meio corrosivo.

Sendo a corrosão, em geral, um processo espontâneo, pode incidir sobre diversos materiais, sejam metálicos como aço, ferro ou as ligas de cobre, ou não metálicos como plásticos, cerâmico ou concreto, transformando-os de modo que a durabilidade e desempenho dos mesmos deixam de satisfazer os fins a que se destinam. Esse fenômeno assume uma importância transcendental na vida moderna, que não pode prescindir dos metais e suas ligas. (GENTIL, 1996).

Geralmente os metais são encontrados na natureza sob a forma de compostos (óxidos, sulfetos, etc.). Em alguns casos, a corrosão pode ser considerada como o inverso do processo metalúrgico.

A deterioração dos metais pela corrosão pode causar perdas chamadas diretas tais como: custos associados à reposição de equipamentos, máquinas, estruturas ou peças danificadas, bem como os danos causados a pessoas e indiretas mais difíceis de mensurar ligadas aos custos provocados pelas conseqüências dos danos da corrosão a partes não danificadas diretamente pela corrosão, como a interrupção na operação de plantas industriais, super dimensionamento de estruturas e equipamentos e principalmente as perdas impostas à sociedade e ao meio ambiente, devido a acidentes ou vazamentos de produtos tóxicos ou inflamáveis.

No estudo de um processo corrosivo devem ser sempre consideradas as variáveis consideradas as dependentes do material metálico, da forma de emprego e do meio corrosivo. Somente o estudo conjunto dessas variáveis permitirá indicar o material mais adequado para determinado meio corrosivo.

A resistência à corrosão dos materiais metálicos, em geral, depende da composição, da estabilidade, da uniformidade e da cinética da formação do filme de passivação. (HASHIMOTO et al. 1976)

Portanto é de vital importância o estudo da corrosão uma vez que permite manter a integridade física dos equipamentos e instalações industriais, garantir a máxima segurança operacional e industrial bem como aumentar a vida útil dos metais pela escolha racional do material ou proteção anticorrosiva mais adequada para determinada aplicação.

## **2.2 – Formas de Corrosão**

As formas de corrosão podem ser apresentadas considerando-se a aparência, ou forma de ataque e as diferentes causas da corrosão e seus mecanismos (NAGEL, 1982).

A caracterização da forma de corrosão auxilia bastante no esclarecimento de mecanismos e na aplicação de medidas adequadas de proteção, daí serem apresentadas a seguir as características fundamentais das diferentes formas de corrosão:

### **2.2.1- Corrosão uniforme**

A corrosão é chamada de uniforme quando a deterioração se processa em toda a extensão da superfície exposta ao meio corrosivo ocorrendo perda uniforme de espessura. Esta forma é comum em metais que não formam películas protetoras, como resultado do ataque;

Este tipo de corrosão ocorre em geral devido a micro pilhas de ação local e é, provavelmente, o mais comum dos tipos de corrosão principalmente nos processos corrosivos de estruturas expostas à atmosfera e outros meios que ensejam uma ação uniforme sobre a superfície metálica.

A corrosão uniforme é uma forma de desgaste de mais fácil acompanhamento, em especial quando se trata de corrosão interna em equipamentos ou instalações, tendo em vista que a perda de espessura é aproximadamente a mesma em toda a superfície metálica. A Figura 01 mostra o desenvolvimento da corrosão uniforme na superfície de um tubo enterrado.



Fonte ABRACO

Figura 01 - Corrosão Uniforme em um tubo enterrado.

### 2.2.2 - Corrosão Puntiforme ou por Pite

Denomina-se assim, porque se processa em pontos ou em pequenas áreas localizadas de forma muito intensa na superfície metálica produzindo **pites**, que são cavidades que apresentam o fundo em forma angulosa e profundidade geralmente maior que o diâmetro. É um tipo de corrosão muito característica dos materiais metálicos formadores de películas protetoras (passiváveis) e resulta, de modo geral, da atuação da ilha ativa-passiva nos pontos nos quais a camada passiva é rompida.

É um tipo de corrosão de mais difícil acompanhamento quando ocorre no interior de equipamentos e instalações já que o controle da perda de espessura não caracteriza o desgaste verificado. Exemplo comum é representado pelos aços inoxidáveis austeníticos em meios que contêm cloretos como mostra a Figura 02.



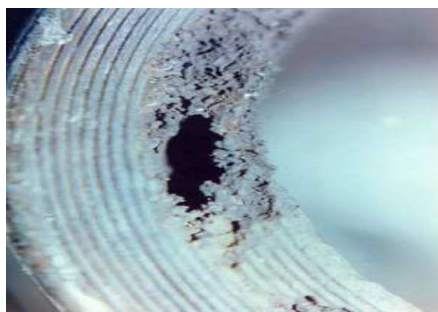
Fonte ABRACO

Figura 02 - Corrosão por Pit em Aço Inox.

### 2.2.3 - Corrosão por Frestas

Esse tipo de corrosão ocorre essencialmente devido a formação de pilhas de aeração diferencial e de concentração iônica diferencial. Quando o meio é líquido ocorre preferencialmente as pilhas de concentração iônica diferencial e quando o meio é gasoso tende a ocorrer as pilhas de aeração diferencial.

Frestas ocorrem normalmente em juntas soldadas com chapas sobrepostas, em juntas rebitadas, em ligações flangeadas, em ligações roscadas, em revestimentos com chapas aparafusadas, dentre outras situações. A Figura 03 mostra o ataque da corrosão por fresta em uma região roscada. De qualquer forma as frestas deverão ser evitadas ou eliminadas por serem regiões preferenciais de corrosão.



Fonte ABRACO

Figura 03 - Corrosão por Fresta em rosca.

### 2.2.4 - Corrosão Galvânica

Denomina-se corrosão galvânica o processo corrosivo resultante do contato elétrico de materiais diferentes ou dissimilares. Este tipo de corrosão será tão mais intensa quanto mais distantes forem os materiais na tabela de potenciais eletroquímicos, ou seja, em termos de nobreza no meio considerado.

Terá também grande influência à relação entre as áreas catódica e anódica. A relação deverá ser a menor possível a fim de se obter um desgaste menor e mais uniforme na área anódica.

Outro aspecto importante é a presença de íons metálicos no eletrólito, quando estes íons forem de materiais mais catódicos que outros materiais onde venham haver contato, poderá ocorrer corrosão devido a redução dos íons do meio com a conseqüente oxidação do metal do equipamento ou instalação.

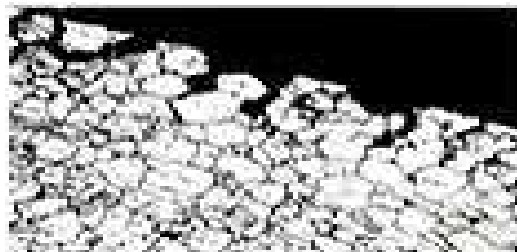
Por exemplo, a presença de íons  $\text{Cu}^{++}$  em um eletrólito em contato com aço tenderá ocorrer a seguinte reação:



Havendo, portanto a corrosão do ferro e a redução (deposição) de Cu.

### 2.2.5 – Corrosão Intergranular (ou intercrystalina):

A Figura 04 mostra corrosão intergranular que se processa entre os grãos da rede cristalina do material metálico, o qual perde suas propriedades mecânicas e pode fraturar quando solicitado por esforços mecânicos, tendo-se então a corrosão sob tensão fraturante (*Stress Corrosion Cracking – SCC*).



Intergranular

Fonte ABRACO

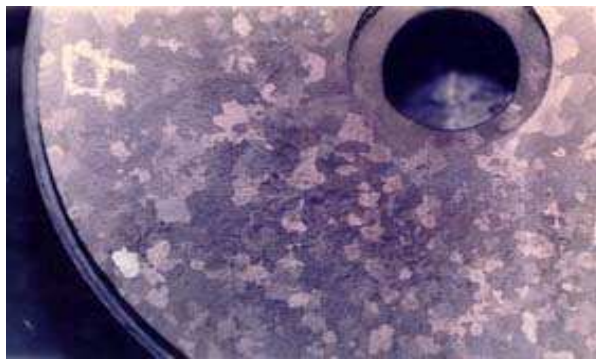
Figura 04 - Corrosão Intergranular.

### 2.2.6 - Corrosão Seletiva

Os processos corrosivos denominados de corrosão seletiva são aqueles em que se tenha a formação de um par galvânico devido a grande diferença de nobreza entre dois elementos de uma liga metálica. Os dois principais tipos de corrosão seletiva são a grafítica e a dezincificação.

Chama-se corrosão gráfitica ao processo corrosivo que ocorre nos ferro fundidos cinzento (em temperatura ambiente) e no ferro metálico, que é convertido em produto de corrosão, resultando a grafite intacta.. Sendo o grafite um material muito mais catódico que o ferro, os veios ou nódulos de grafite do ferro fundido agem como área catódica enquanto o ferro age como área anódica transformando-se em produto de corrosão. Observa-se então que a área corroída fica com um aspecto mais escuro característica da grafite.

A corrosão por dezincificação ocorre em ligas de cobre e zinco (latões), utilizados em trocadores de calor, tubulações para água salgada, etc. A Figura 05 mostra uma superfície metálica atacada pela corrosão seletiva/dezincificação podendo-se observar o surgimento de regiões com coloração características da liga Cu-Zn.



Fonte ABRACO

Figura 05 - Corrosão Seletiva.

### 2.2.7 - Corrosão- Erosão

Corrosão-Erosão é o desgaste mecânico provocado pela abrasão superficial de uma substância sólida, líquida ou gasosa.

A ação erosiva sobre um material metálico é mais freqüente nos seguintes casos:

- quando se desloca um material sólido;
- quando se desloca um líquido contendo partículas sólidas;
- quando se desloca um gás contendo partículas líquidas ou sólidas.

No caso de líquidos e gases a ação erosiva ocorre normalmente, em tubulações, em permutadores, em pás de turbinas. A erosão provoca o desgaste superficial capaz de remover as películas protetoras constituídas de produtos de corrosão. Desta forma, um processo corrosivo torna-se mais intenso quando combinado com erosão. A corrosão produz a película de produto de corrosão, o processo erosivo remove expondo a superfície a novo desgaste corrosivo. O resultado final será de um desgaste muito maior do que se apenas o processo corrosivo ou erosivo agisse isoladamente.

### **2.2.8 - Corrosão sob Tensão**

Este tipo de corrosão acontece quando um material, submetido a tensões de tração (aplicadas ou residuais), é colocado em contato com um meio corrosivo específico. As condições metalúrgicas do material, como dureza, encruamento, fases presentes, são fatores freqüentemente decisivos. A tensão de tração deve necessariamente ser superior a um certo valor limite.

Neste tipo de corrosão formam-se trincas no material, sendo a perda de espessura muitas vezes desprezível. As trincas decorrentes da corrosão sob tensão podem ser intergranulares ou transgranulares. A corrosão sob tensão intergranular ocorre quando a direção preferencial para a corrosão é o contorno de grão, geralmente devido à precipitação de segundas fases nos contornos ou à existência de segregações neste local.

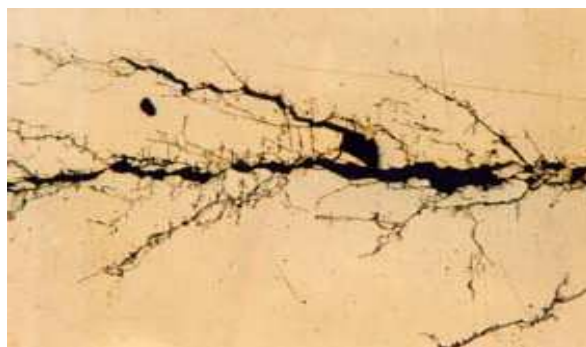
A propagação de trinca por corrosão sob tensão é geralmente lenta, até atingir o tamanho crítico para uma ruptura brusca.

Não existe um mecanismo geral para explicar o fenômeno da corrosão sob tensão, cada par material-meio específico apresenta sua particularidade.

De um modo geral as combinações resultam na formação de filme ou película na superfície do material, que lhe confere grande resistência a corrosão uniforme.

Os mecanismos propostos para explicar os diversos casos podem ser grupados em anódicos e catódicos, conforme a principal causa da propagação seja a dissolução do material na ponta da trinca ou a fratura associada à

presença de hidrogênio atômico na estrutura cristalina (fragilização pelo hidrogênio).



Fonte ABRACO

Figura 06 - Corrosão Sob Tensão.

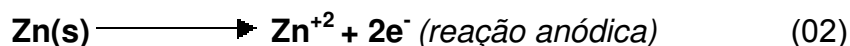
### 2.3 – Eletroquímica

A Eletroquímica estuda o aproveitamento prático do fenômeno de transferência de elétrons entre diferentes substâncias para converter energia química em energia elétrica e vice-versa. As primeiras aplicações importantes da eletricidade provieram do aperfeiçoamento das pilhas voltaicas originais pelo cientista inglês John Frederick Daniell, em 1836. Pilhas eletroquímicas são sistemas que produzem corrente contínua e baseiam-se nas diferentes tendências para ceder e receber elétrons das espécies químicas. Quando a produção de corrente elétrica se dá através de uma reação química o processo denomina-se: pilha e se ocorrer uma reação química pela passagem da corrente elétrica (variação da quantidade de elétrons), tratar-se-á de um processo denominado eletrólise.

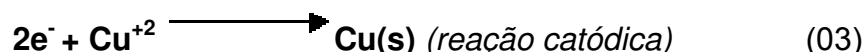
A Figura 07 representa o esquema de uma pilha cujo inventor foi John Frederick Daniel em 1836, com eletrodos de cobre e zinco acomodados em células individuais. O zinco é imerso numa solução de sulfato de cobre, assim como uma barra de cobre. As duas barras encontram-se interligadas eletricamente mediante um fio. Este dispositivo forma uma pilha. As barras de zinco e de cobre são denominadas eletrodos e fornecem a superfície na qual ocorrem as reações de oxidação e de redução. Se os eletrodos de zinco e cobre forem ligados entre si, por meio de um circuito externo, haverá um escoamento de elétrons através desse circuito, do eletrodo de zinco para o de



cobre, em cuja superfície serão recebidos pelos íons  $\text{Cu}^{+2}$ . E esses íons serão reduzidos e os átomos de cobre se depositaram na superfície do eletrodo de cobre (eletrodeposição). Nesta célula o eletrodo de zinco é denominado ânodo no qual ocorre a oxidação (Equação 02).

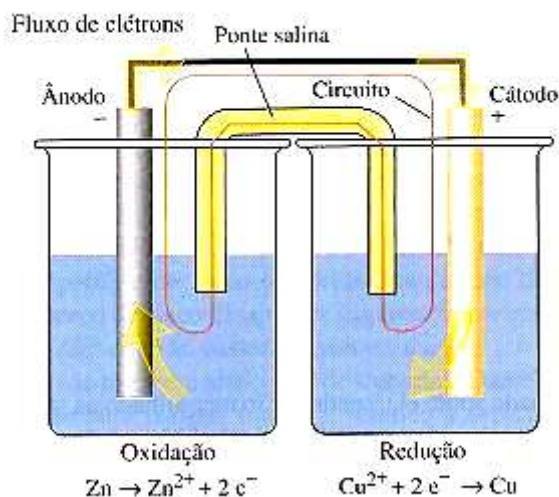


O eletrodo de cobre é o cátodo, um eletrodo no qual se realiza a redução (Equação 03).



À medida que se vai realizando a reação da célula, os íons de zinco migram afastando-se do ânodo de zinco, em direção do eletrodo de cobre, à semelhança do que ocorre com os íons de cobre.

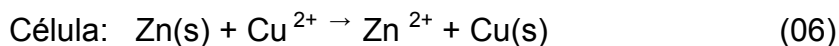
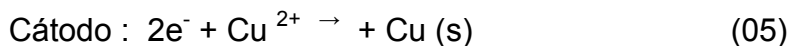
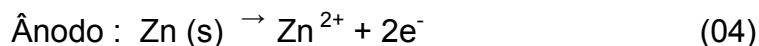
A pilha pode conter um parede permeável ou uma ponte salina ( com cloreto de potássio, os íons  $\text{Cl}^{-}$  migram em direção ao ânodo e os íons  $\text{K}^{+}$  migram em direção ao cátodo ) que fazem o contato entre as duas células.



Fonte InfoEscola htm ([www.infoescola.com.br](http://www.infoescola.com.br))

Figura 07 - Pilha de Daniell

As reações de eletrodo e a reação da célula são :



Essa descrição corresponde à pilha de Daniel.

Toda pilha possui um potencial, ou seja, produz uma voltagem, sendo este potencial medido na pilha.

O potencial da pilha pode ser dado, de uma maneira simplificada por:  $\Delta E = E_{\text{maior}} - E_{\text{menor}}$ , sendo  $E_{\text{maior}}$  e  $E_{\text{menor}}$ , os potenciais padrões de redução de cada semi-equação. Potencial padrão é medido em relação ao hidrogênio, que teve por convenção, a denominação de potencial padrão de Hidrogênio, que vale 0V.

É a partir ddp potencial de uma pilha, que se sabe se a reação ocorre ou não. Quando a variação de potencial da pilha,  $\Delta E$ , é maior que zero a reação é espontânea. Quando o potencial é negativo, a reação não ocorre espontaneamente e quanto maior for o potencial, positivo, maior será a eficiência da pilha.

## 2.4 – Eletrodeposição

O conhecimento do mecanismo das reações envolvidas nos processos corrosivos é pré-requisito para o controle efetivo das mesmas. O próprio mecanismo da corrosão pode sugerir modos de combate ao processo corrosivo. Os métodos práticos adotados para diminuir a taxa de corrosão dos materiais metálicos consistem em modificações nos meios corrosivos e nas propriedades dos metais; emprego de revestimentos protetores (metálicos e não metálicos); proteção catódica e anódica. Dentre os revestimentos protetores destaca-se a eletrodeposição, um processo comumente utilizado, pois se consegue revestimento muito fino e relativamente livre de poros. É economicamente importante porque se consegue proteção adequada com uma camada bem fina, evitando-se excesso do metal eletrodepositado, que pode

ser caro. (GENTIL, 1996). Recobrimentos metálicos têm recebido especial atenção no que diz respeito a sua caracterização e propriedades químicas e físicas, que lhes conferem características tecnológicas importantes. A obtenção de ligas é de grande interesse em virtude de suas propriedades químicas e mecânicas serem geralmente superiores àquelas obtidas pela deposição de um só elemento (HAMID, 2003; PIRON e FAN, 1996; TSAI *et al.* 2001).

## **2.5 – Ligas Metálicas**

Ligas metálicas são materiais com propriedades metálicas que contêm dois ou mais elementos químicos sendo que pelo menos um deles é metal. As ligas metálicas podem ser obtidas por diversos processos destacando-se aqui o processo eletrolítico que consiste na eletrólise de uma mistura apropriada de sais, com o fim de se efetuar deposição simultânea de dois ou mais metais sobre cátodos. Alguns materiais de elevado uso industrial possuem baixa resistência à corrosão na maioria dos meios. Esta resistência pode ser melhorada, ampliada ou até mesmo obtida no seu mais elevado grau, utilizando de técnicas ou métodos de proteção anticorrosiva. O desenvolvimento de ligas metálicas viáveis do ponto de vista econômico-industrial utilizando processo de revestimento por eletrodeposição, concedem aos materiais propriedades semelhantes às dos metais e que contêm pelo menos um metal em sua composição. É importante ressaltar que as ligas possuem propriedades diferentes dos elementos que as originam. Algumas propriedades são tais como diminuição ou aumento do ponto de fusão, aumento da dureza, aumento da resistência mecânica.

Os parâmetros relacionados à obtenção de ligas amorfas são baseados quase que totalmente no empirismo, 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 deste assunto (PRASAD, 1996).

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 (ASM, 1987).

## **2.6 – Propriedades do Tungstênio**

Na busca de alternativas viáveis de combate 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 bem como a substituição de processos poluentes por processos concebíveis ao meio ambiente.

Dentre os vários materiais, as ligas metálicas amorfas vêm ganhando destaque. Também denominadas ligas vítreas ou não cristalinas, como os materiais mais promissores para esta finalidade (FEDRIZZE et al. 2002; CAPEL et al. 2003; DOLATI et al. 2003; WANG e WATANABLE, 2003; PARENTE et al. 2001; JUSKENAS et al. 2006; NETO, et al. 2006).

Estas ligas podem ser obtidas por diferentes técnicas, sendo a eletrodeposição uma das mais comumente utilizadas por possibilitar a obtenção de ligas com amplas faixas de composições, com elevada pureza e homogeneidade química. Além disso, esta técnica também permite o controle de parâmetros importantes dos depósitos, como composição química, microestrutura, espessura da camada e possibilita revestir diferentes tipos de substratos nas mais diferentes formas geométricas (NETO, 1991; RABELO, 1991).

Por motivos ambientais e de saúde pública, esforços têm sido desenvolvidos na tentativa de substituir o cromo, metal mais usado em revestimentos contra a corrosão. Entre as alternativas possíveis, as ligas contendo o tungstênio parece 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 à gama de 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, entre todos os metais. A dureza, densidade e sua excelente resistência à corrosão tornam este metal ideal para a fabricação de ligas.

É sabido que o tungstênio não pode ser depositado a partir soluções aquosas. Entretanto, a co-deposição do tungstênio com elementos dos metais do grupo do ferro (Fe, Ni, Co) é bem sucedida e produz revestimentos com resistência de corrosão boa que pode ser altamente durável, e resistente às altas temperaturas, como relatado por (DOTEN, et al.; CASTELLAN, 1986; CAPEL, et al. 2003; METZLER *et al.* 2003).

Neto, et al. (2006), desenvolveram um estudo comparativo das propriedades físico-químicas e eletroquímicas do cromo e as ligas eletrodepositadas de Ni-W-P. Segundo esses pesquisadores, o processo de eletrodeposição da referida liga amorfas foi coroado de êxito e apresentou melhor comportamento em relação à corrosão. O tratamento do calor conduziu às morfologias de superfície rachadas nas camadas do Cr, quando a morfologia de superfície das camadas Ni-W-P permaneceu homogênea e sem rachaduras.

FENGJIAO He et al. (2007), desenvolveram um estudo comparativo sobre estrutura e as propriedades das ligas Fe-Ni-W com níveis diferentes do índice do tungstênio.

Santana et al. (2003) estudaram o revestimento eletrolítico com uma liga amorfa de Ni-W-B, resistente à corrosão e ao desgaste sobre um cátodo, utilizando um banho contendo sulfato de níquel, tungstato de sódio.

KRISHNAN, et al. (1995), estudaram a eletrodeposição de ligas de Ni-W. Segundo esses pesquisadores para as inúmeras aplicações em que o cromo duro é usado, a liga níquel – tungstênio parece ser a alternativa. As ligas de níquel - tungstênio pode ser usado em diferentes tipos de eletrólitos. Geralmente, banhos com vários complexantes foram úteis para uma eletrodeposição satisfatória; os estudos eram empreendidos sobre os efeitos do citrato de amônia como complexante no banho para a eletrodeposição da liga níquel-tungstênio.

METZLER, et al. (2003) estudaram a codeposição de tungstênio e níquel sobre eletrodo de disco rotatório, em meio de sulfato e utilizando citrato de sódio como complexante. Segundo estes autores, a velocidade de deposição do tungstênio é profundamente influenciada pelo transporte de massa, indicando que as espécies eletroativas em solução encontram-se realmente na forma de complexos precursores do tipo  $[(\text{Ni})(\text{WO}_4)(\text{Cit})(\text{H})]^{2-}$  ou  $[(\text{Ni})(\text{WO}_4)_2(\text{H})_2(\text{Cit})]^{3-}$  em baixas concentrações, tendo em vista a elevada repulsão eletrostática entre as cargas dos íons reagentes. Assim, a obtenção destas ligas requer um cuidadoso controle sobre o pH do eletrólito, uma vez que a estabilidade dos complexos em geral está associada a este parâmetro.

SRIRAMAN, et al. (2007), estudaram o comportamento da corrosão das ligas nanocristalinas de Ni-W e Ni-Fe-W eletrodepositadas. Neste trabalho os pesquisadores observaram que a resistência de corrosão da liga Ni-W aumentou com índice do tungstênio até 7.54%. A resistência de corrosão superior de películas da liga Ni-W era devido à dissolução preferencial do níquel e à formação da película rica do tungstênio na superfície, que inibiu uma corrosão mais adicional e/ou mais acentuada. No caso das ligas Ni-Fe-W aumentou com índice do tungstênio até 9.20 % seguida da sua diminuição. O revestimento da liga ternária exibiu uma resistência de corrosão pobre comparada aos revestimentos da liga binária devido à dissolução preferencial do ferro na matriz. Não obstante a composição, todas as ligas exibiram o comportamento de passivação sobre uma escala larga dos potenciais devido à formação da película rica do tungstênio na superfície.

## 2.7 – Ligas Ni-W

Inúmeras investigações sobre a eletrodeposição de ligas de Ni têm sido desenvolvidas (HOLT e SEIM, 1952; SASAKI e TALBOT, 1998; BIALLOZOR e LIEDER, 1984; NAVARRO et al., 2005), um dos motivos é que estas ligas são amplamente usadas na indústria eletrônica para dispositivos de memória (KIELING, 1997; OSAKA et al., 2000). As ligas binárias de Ni, Co, ou Fe com Mo, W ou V possuem boas propriedades eletrocatalíticas para reações de evolução de hidrogênio, algumas delas apresentam ainda propriedades magnéticas interessantes (NAVARRO *et al.*, 2005; HU *et al.*, 2000, DONTEN et

al., 2000; GIZ et al., 2000; SUFREDINI et al., 2000; ABOUATALLAH et al., 2001). De acordo com a literatura, o desenvolvimento de poli-ligas de molibdênio ou tungstênio é considerado o método mais efetivo para melhorar as propriedades químicas e físicas de depósitos binários contendo níquel (PEARLSTEIN et al., 1963). A literatura ainda afirma que ligas ternárias desses metais deveriam apresentar promissoras propriedades anticorrosivas (BELTOWSKA, 2002).

Interesse particular se dá à eletrodeposição do tungstênio tendo em vista as propriedades singulares deste metal.

## **2.8 – Planejamento Experimental**

O planejamento experimental é uma destas técnicas, que atualmente vem sendo usada em grande escala, porquanto através dele, pesquisadores podem determinar as variáveis que exercem maior influência no desempenho de um determinado processo.

Em processos industriais, de desenvolvimento e de pesquisa, é muito comum a existência de vários fatores ou variáveis que afetam a qualidade global do produto final. A tarefa de otimização pode ser prolongada e dispendiosa se uma ferramenta adequada não for utilizada. A metodologia de Planejamento Experimental e Análise de Superfície de Resposta vem sendo considerada como uma ferramenta eficaz e imprescindível para o desenvolvimento de processos, principalmente quando um grande número de variáveis está envolvido.

Neste caso, ao pesquisador cabe, investir mais tempo na compreensão do processo, definindo as variáveis relevantes a serem estudadas (temperatura, densidade de corrente, pH, composição do produto, tempo de reação, concentrações, etc.) e as respostas desejadas (eficiência, potencial de corrosão, consistência, cor, pureza, rendimentos, produtividades, etc.).

Assim, é possível otimizar as condições de processo, maximizando rendimentos, produtividades e viabilidade comercial, minimizando custos, ou mesmo conduzindo o processo à obtenção de um produto com as especificações desejadas, com o uso da metodologia de Planejamento

Experimental e Análise de Superfície de Resposta, obtendo resultados com altos índices de confiabilidade.

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).

## **2.9 – Parâmetros do Sistema**

Durante o processo de eletrodeposição alguns parâmetros são determinantes e influenciam sobremaneira na a obtenção dos resultados. Estes parâmetros são nomeadamente o do banho, que compreende a sua composição, bem 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, 2003).

### **2.9.1 – Composição do Banho**

O banho é composto de substâncias que servem como agentes quelantes, surfactantes, estabilizantes e niveladores. Assim, o citrato de sódio atua como complexante, e 1-dodecilsulfato de sódio com surfactante. Acredita-se que o citrato de sódio reage com o indutor (níquel, cobalto ou ferro) e os sais de tungstato de sódio, formando complexos estáveis que possuem potenciais de redução próximos, o que ajuda na eletrodeposição dos mesmos (YOUNES-METZLER, et al. 2003).

### **2.9.2 – Influência 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, 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 (MARINHO et al., 2002).

Assim sendo o pH no banho eletrolítico, desempenha um papel preponderante, influenciando o potencial da carga do hidrogênio, a precipitação das inclusões básicas no resíduo a composição dos complexos.

### **2.9.3 – Efeito da Temperatura**

A deposição do metal mais nobre na liga depositada é proporcional à temperatura, e muitas vezes melhoram as propriedades físicas das ligas eletrodepositadas. Isto ocorre devido a fatores que vão desde a diminuição da resistência da solução até a elevada taxa de difusão. Por outro lado, a elevação da temperatura diminui a sobrevoltagem do hidrogênio e a estabilidade de muitos complexos. A determinação de uma maior temperatura para a eletrodeposição deve ser feita experimentalmente.

A concentração de metais na camada de difusão do catodo aumenta com a temperatura. Como nas deposições regulares de ligas, o metal mais nobre sempre se deposita preferencialmente, o efeito da temperatura sempre acarretará um aumento da quantidade de metal mais nobre no depósito. (SANTANA, et al. 2003)

A composição da liga eletrodepositada poderá ser afetada pela temperatura, isso ocorre indiretamente, através dos seus efeitos sobre a eficiência da corrente catódica da deposição dos metais, particularmente aquelas ligas depositadas de íons complexos. Na codeposição do estanho ou do cobre, cujas eficiências de deposição não são afetadas pela temperatura, os teores de estanho ou do cobre do depósito aumentam com a temperatura,

independente de se saber se o estanho ou cobre seja o mais ou menos nobre do par.

Uma elevação da temperatura sempre motiva um aumento da concentração do metal mais nobre na liga depositada nos sistemas de codeposição regular. Dos cinco tipos de codeposição, a regular exhibe a maior variação de composição da liga com a temperatura do banho de deposição. O efeito da temperatura sobre a composição das ligas depositadas nas codeposições irregular e anômala, respectivamente, não é consistente, ao contrário do que ocorre nos sistemas de deposição regular de ligas. Muitas vezes já foram observadas tendências indeterminadas de composição de ligas com a temperatura (GLASSTONE & SPEAKMAN, 1931; YOUNG & STRUYK, 1946) O efeito da temperatura sobre a composição da liga depositada na codeposição anômala é geralmente determinada por duas influências opostas – polarização e difusão – cujo efeito é relativo não podendo ser preditivo, a menos que seja precedido de um estudo prático. O efeito da temperatura sobre a composição das ligas na codeposição induzida não é inconsistente, como no caso das codeposições irregulares e anômalas, respectivamente. Uma elevação da temperatura do banho habitualmente provoca um pequeno aumento no conteúdo do metal relutante no depósito (BRENNER et al., 1947; LIETZKE & HOLT, 1948)

#### **2.9.4 – Efeito da Densidade de Corrente**

Uma das principais variáveis operacionais é a densidade de corrente, definida como a razão entre a corrente elétrica fornecida ao sistema e a área do eletrodo em estudo. Em eletrodeposição, para cada tipo de banho e condições de operação são fixadas faixas de densidade de corrente, tanto catódica, quanto anódica. Um aumento na densidade de corrente, portanto, será seguido, principalmente, por um aumento na taxa de deposição do metal menos nobre (SANTANA et al., 2003). 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.

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 determinada 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.

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 freqüência 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.

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

Em eletrodeposição, para cada tipo de banho e condições de operação são fixadas faixas de densidade de corrente, tanto catódica, quanto anódica. Aqui, se poderia imaginar que a densidade de corrente mais adequada fosse a de maior valor permitido, pois o tempo de deposição seria mínimo e, conseqüentemente, o rendimento do ponto de vista comercial seria maior.

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. De acordo com a literatura as moléculas de hidrogênio formadas na superfície do catodo deve se desprender da superfície metálica para borbulhar no banho e, finalmente, escapar para a atmosfera. A facilidade deste desprendimento é função da tensão interfacial metal/banho. Em casos de alta tensão interfacial, bolhas de hidrogênio ficam aprisionadas na superfície do catodo. A redução do íon metálico para formação do revestimento não pode ocorrer no local de aderência da bolha. A deposição ocorre, então, em todo o restante da superfície catódica ficando um “buraco” na região de contato bolha/substrato obtendo-se, como resultado, revestimentos com pites circulares. Esta situação pode ser evitada com a adição de substâncias tensoativas no banho que abaixam a tensão interfacial, e facilitam 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).

### **2.9.5 – Efeito da Agitação Mecânica**

A agitação mecânica do banho eletrolítico neste projeto é implantada sob forma de 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), constituindo uma ação puramente mecânica; sem influencia nas propriedades eletroquímicas do banho ou do processo de deposição. Portanto, 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 conduz a uma maior deposição do metal mais nobre na liga depositada, compensando o efeito do aumento da densidade de corrente. Conseqüência 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 acompanhada pela filtração do banho eletrolítico.

### **2.9.6 – Preparação 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 sujidades, é tida como o melhor substrato a um bom recobrimento protetor ou decorativo. Portanto, pode-se dizer que esse recobrimento não é melhor do que a superfície à qual foi aplicado e o desempenho é função direta da limpeza e preparo da superfície a proteger, sem descorar é claro da pureza dos reagentes (GENTIL, 1996).

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 limpo, o substrato deverá ser polido de modo a tornar a superfície lisa e uniforme.

### **2.9.7 – Eficiência Catódica**

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. É uma medida da utilização efetiva da energia elétrica.

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 (SANTANA, 2006).

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 (PRASAD, 1996).

### **2.9.8 – Polarização**

Quando o potencial de um eletrodo está deslocado, em relação ao seu potencial de equilíbrio, diz-se que o mesmo está polarizado. Em função das causas do fenômeno, a polarização pode ser classificada como: polarização por concentração, polarização por ativação e polarização ôhmica.

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

Quando as reações de corrosão são controladas predominantemente por polarização nas áreas anódicas diz-se que a reação de corrosão é controlada anodicamente e que o eletrodo está sob efeito de uma polarização anódica. Mas quando as reações de corrosão são controladas predominantemente por polarização nas áreas catódica diz-se que a reação é controlada catodicamente e que o eletrodo está sob o efeito de uma polarização catódica (SILVA, 2006).

A polarização pode ser causada por uma ou mais formas, sendo as seguintes as mais comuns: polarização por ativação, por concentração ou por resistência.

A polarização por ativação ocorre quando há alteração na configuração energética de equilíbrio do sistema, através da modificação na energia de

ativação para ocorrência das reações anódicas ou catódicas. Dessa maneira, uma dessas reações é privilegiada em relação a outra e irá preponderar até que se atinja uma nova situação de equilíbrio ou que seja retirado o fator externo que produziu tal alteração.

Polarização por Concentração é causada pela variação da concentração que ocorre entre a área do eletrodo que está em contacto com o eletrólito e o resto da solução.

Polarização ôhmica é resultante de uma queda de  $IR$ , onde  $I$  é a densidade de corrente que circula em uma célula eletroquímica e  $R$  representa a resistência entre o eletrodo de referencia e o eletrodo de trabalho.

### **2.9.9 – Passivação**

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

Passivação é a modificação do potencial de um eletrodo no sentido de menor atividade (mais catódico ou mais nobre), devido à formação de uma película de produto de corrosão. Esta película é denominada película passivante.

A resistência à corrosão de uma liga em uma dada situação é maior, quanto mais extensa for à região de passivação e menor a densidade de corrente da região ativo-passivo (de passivação).

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

### 2.9.10 – Ensaios de Corrosão Eletroquímica

As técnicas eletroquímicas podem ser utilizadas na avaliação, no controle e na investigação da corrosão de metais sofrendo diferentes tipos de ataque corrosivo, além de obter informações sobre a velocidade de corrosão controlada pela transferência de carga (polarização por ativação). Existem vários métodos experimentais de ensaios eletroquímicos, a extrapolação das retas de Tafel e a medida da resistência de polarização, impedância, etc (WOLYNEC, 2003).

A extrapolação das retas de Tafel e a medida da resistência a polarização são métodos experimentais de ensaios eletroquímicos. Estes ensaios fornecem informações sobre a velocidade de corrosão controlada pela transferência de carga (polarização por ativação) (SILVA, 2006).

### 2.9.11 - Extrapolação das Retas de Tafel

Quando um potencial  $E$ , diferente de  $E_{\text{corr}}$  é imposto a um metal através de um 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 o potencial de sobretensão de atividade “ $\eta$ ” foi deduzida por Butler-Volmer para casos de equilíbrio eletroquímico.

Nos casos de corrosão, utiliza-se uma analogia às equações de Butler-Volmer (BARD;FOULKNER,1980), verificadas empiricamente por Tafel ( ZEHBOUR,1981), (Equação 07).

$$\eta = a + b \log i \quad (\text{Lei de Tafel}) \quad (07)$$

Para Tafel anódico tem-se:

$$\eta_a = a_a + b_a \log i_a \quad (08)$$

onde;

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



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

Para Tafel catódico tem-se:

$$\eta_c = a_c + b_c \log i_c \quad (09)$$

onde;

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

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

Temos que:

- 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;
- $i_{corr}$  é a corrente de corrosão;
- $\eta$  é o sobre potencial em relação ao potencial de corrosão ( $E - E_{corr}$ ).

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.

### **2.9.12 - Resistência de Polarização**

Segundo Lee & Kang, 2000, este método possui 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.

A resistência de polarização pode ser medida experimentalmente por um galvanostato ou um potenciostato.

O método galvanostático é experimentalmente mais simples e comercialmente mais usado devido à existência de dispositivos de monitoramento da resistência de polarização. O método potenciostático ou potenciodinâmico é mais favorável para uso em laboratório, pois os procedimentos de ensaios podem ser bem controlados.

## **Capítulo 3**

### **3. – Materiais e Métodos**

Este capítulo trata dos materiais e métodos utilizados na execução do presente trabalho. Inicialmente, foram feitos ensaios preliminares que permitiram definir as faixas de densidade de corrente (Tabela 2), a partir das quais foram calculadas a carga (mantida constante para garantir a mesma espessura dos depósitos), a corrente e o tempo. Com o banho eletrolítico otimizado em estudos anteriores, seguiu-se a seqüência abaixo descrita.

#### **3.1 – Preparação do Banho Eletrolítico para Eletrodeposição da Liga Ni-W**

A composição química do banho eletrolítico utilizado na eletrodeposição da liga Ni-W é mostrada na Tabela 1 com as respectivas concentrações previamente otimizadas em estudos anteriores (MELO, 2007). De notar que, cada um destes compostos tem uma finalidade específica, a saber: ácido fosfórico e o bórax como agente amorfizante; Tungstato de sódio como fonte de tungstênio; Citrato de sódio como agente complexante garantido a estabilidade do banho; Sulfato de níquel como fonte de níquel. O pH do banho foi ajustado em 8.00, utilizando para tal e tanto o hidróxido de amônio e o ácido sulfúrico de acordo com o desejado para mais ou menos respectivamente.

**Tabela 1** – Composição do banho para eletrodeposição da liga Ni-W

Reagentes	PM(g/mol)	Concentração(M)	Comp.p/ 0,250L
<b>Ac. Fosfórico</b> (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	<b>98</b>	<b>0,68</b>	<b>1,7ml</b>
<b>Borax</b> (Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> .10H <sub>2</sub> O)	<b>381,37</b>	<b>0,9534</b>	<b>2,3835g</b>
<b>Citrato de Sódio</b> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Na <sub>3</sub> O <sub>7</sub> .2H <sub>2</sub> O)	<b>294,10</b>	<b>4,5238</b>	<b>11,3095g</b>
<b>Dodecil</b> (C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> NaO <sub>4</sub> S)	<b>288,38</b>	<b>0,0035g/l</b>	<b>0,0087g</b>
<b>Tungustato</b> (Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O)	<b>329,86</b>	<b>2,0451</b>	<b>5,1127g</b>
<b>Sulfato de Níquel</b> (NiSO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O)	<b>262,85</b>	<b>0,9725</b>	<b>2,4312</b>

### 3.2 – Eletrodo de Trabalho

Foi usado como eletrodo de trabalho um substrato de cobre, com uma área superficial de 8cm<sup>2</sup> previamente limpo com hidróxido de sódio 10% para remoção de graxas e superfícies orgânicas solúveis e ácido sulfúrico para remoção de óxidos e ativação da superfície e finalmente um polimento com lixas de diferentes granulometria (especificações: 400, 600 e 1200 mesh), lavando em seguida com água destilada e secando na estufa a 60°C.

### 3.3 - Eletrodeposição

Um potenciostato/galvanostato Sycopel Scientific MINISTRAT 251, foi utilizado para o controle da densidade de corrente. A temperatura e a agitação mecânica foram controladas por um termostato MTA KUTESZ MD2 e o eletrodo rotatório EG&G PARC 616 respectivamente.

### 3.4 - Cálculo da eficiência de deposição

Para que qualquer reação eletroquímica ocorra numa célula que conduza corrente elétrica através de uma interface metal/eletrólito, ocorrem

reações químicas de oxidação ou de redução nas quais o metal pode, ou não participar.

A passagem de uma corrente elétrica de um condutor metálico para um condutor eletrolítico, ou vice-versa, é sempre acompanhada por uma reação eletroquímica, essa é a forma genérica do enunciado de Faraday. Ele também propôs: A magnitude do efeito químico, em equivalentes químicos, é a mesma tanto na superfície metálica quanto na solução eletrolítica e está determinada somente pela quantidade de eletricidade que passa. Pode-se dizer que, se um equivalente de elétrons flui através 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, a:

$$F = N.e, \quad (10)$$

Onde F é 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 calculado pela expressão:

$$m = \frac{E_q . i . t}{F}, \quad (11)$$

onde i é a corrente, t é o tempo e  $E_q$  é o equivalente-grama da espécie envolvida no processo eletródico, ou seja:

$$E = \frac{mol}{n}, \quad (12)$$

onde n é o número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica.

É baseado nas leis de Faraday que se calculam as quantidades de cargas práticas e teóricas obtendo assim as eficiências catódicas. Para tal finalidade, utilizamos o seguinte procedimento: Em primeiro lugar é calculado o valor da carga prática, para tal finalidade é utilizado a Equação (14) que faz o

cálculo da carga do indutor (Ni) e a Equação (14) que faz o cálculo da carga do metal tungstênio (W).

$$Q_{ind} = \frac{m_t \cdot 96500}{E_{ind}} \cdot x, \quad (13)$$

A equação calcula a carga do tungstênio

$$Q_w = \frac{m_t \cdot 96500}{E_w} \cdot y, \quad (14)$$

Onde:

$m_t$  = massa total do depósito

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

$E_w$  = 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 obtida por medidas de energia dispersiva de raios – X (EDX)

O cálculo da carga prática é realizado utilizando a equação 15.

$$Q_{prático} = Q_{ind} + Q_w, \quad (15)$$

Após cálculo da carga prática é calculada a carga teórica para obtenção da eficiência de deposição.

Para carga teórica, temos:

$$Q_T = i \cdot t, \quad (16)$$

Onde

$i$  = corrente elétrica aplicada

$t$  = tempo de eletrodeposição

A Equação 17, é usada então para o cálculo da eficiência catódica:

$$E_p = \frac{Q_p}{Q_T} \cdot 100\%, \quad (17)$$

### 3.5 - Caracterização das Ligas

A caracterização da liga foi feita após otimização dos parâmetros operacionais, para avaliar seu caráter amorfo, sua composição química e sua resistência à corrosão e superfície do depósito.

### **3.5.1 - Estudo das Superfícies dos Depósitos**

O estudo superficial dos revestimentos foi realizado por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), utilizando microscópio Philips modelo XL-30. As micrografias superficiais foram feitas sem que as amostras sofressem qualquer tipo de tratamento anterior, como polimento ou ataque químico superficial. Esta análise mostra o comportamento da superfície do eletrodo em forma de imagem. Tendo como principal objetivo avaliar a presença ou ausência de micro rachaduras nos depósitos.

### **3.5.2 - Composição Química das Ligas**

Para análise da composição da liga foi utilizado o aparelho de energia dispersiva de raio-X, Philips XL30 (EDAX) acoplado ao MEV. Esta técnica é uma análise não destrutiva que analisa apenas a superfície do eletrodo, sem atingir o substrato de cobre.

### **3.5.3 - Medidas de Corrosão**

Para análise de corrosão foi utilizado um postentostato / galvanostato AUTOLAB PG STATE 30, para as medidas de polarização potenciodinâmica com velocidade de varredura de 1mV/s e impedância eletroquímica que foi realizado em um intervalo de frequência de 100 kHz a 0,004 Hz respectivamente. Foi usado como eletrodo de referência um eletrodo de calomelano saturado ( $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) e o meio corrosivo foi o NaCl a 0,1M em solução.

## Capítulo 4

### 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos no processo de obtenção e caracterização da liga Ni-W usando-se como ferramentas fulcrais para tal: a microscopia eletrônica de varredura (MEV), energia dispersiva de raio-X (EDX), e a difração de raios X (DRX) bem como os ensaios de corrosão do depósito feito sobre o substrato de cobre.

#### 4.1 - Planejamento Experimental – Avaliação das condições ótimas de operação

Em qualquer área de pesquisa, está-se sempre interessado em saber quais variáveis são importantes em algum estudo que se esteja realizando, assim como limites inferior e superior dos valores destas variáveis. Nesta ótica, o estudo dos efeitos principais e de interação sobre a eficiência de deposição do sistema foi realizado por meio da metodologia de superfícies de respostas. Através desta ferramenta (MRS), fez-se uma busca para encontrar o ponto de melhor eficiência de deposição e resistência à corrosão da liga Ni-W.

A Tabela 2 mostra as variáveis utilizadas no planejamento fatorial, suas codificações e os níveis reais para cada variável e na Tabela 3 é mostrada a matriz do planejamento fatorial  $2^2$  e resposta da concentração dos metais nos depósitos, potencial de corrosão e da eficiência de deposição, utilizado no processo de otimização dos parâmetros operacionais do sistema de eletrodeposição.

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

<b>Variáveis</b>	<b>Níveis</b>	<b>-1</b>	<b>0</b>	<b>+1</b>
<b>Densidade de Corrente (mA/cm<sup>2</sup>)</b>		30	50	70
<b>Temperatura (°C)</b>		40	55	70



**Tabela 3:** Matriz do planejamento fatorial  $2^2$  e resposta da eficiência de deposição e a concentração dos metais nos depósitos.

Exp.	Densidade de Corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	Temperatura (°C)	% Ni*	% W*	E <sub>corr</sub> (V)	Eficiência (%)
1	-1	-1	64	36	-0,419	17
2	+1	-1	57	43	-0,528	12
3	-1	+1	<b>47</b>	<b>53</b>	<b>-0,427</b>	<b>25</b>
4	+1	+1	50	50	-0,347	20
5	0	0	56	44	-0,417	22
6	0	0	54	46	-0,440	18

\* Percentagem em peso do metal no depósito

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 à corrosão (potencial de corrosão e resistência de polarização); essa eficiência e resistência podem ser expressas em forma de uma função dos fatores independentes por um modelo matemático de 1ª ordem representado pelas Equações 08, 09 e 10 onde  $x$  é a densidade de corrente,  $y$  é a temperatura e  $xy$  a interação entre as variáveis em estudo, 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:

$$E_{ff.} = 18,167 - 2,500 \cdot x + 4,00 \cdot y + 0,00 \cdot xy \quad (08)$$

$$E_{E_{corr.}} = -0,428 - 0,007 \cdot x + 0,043 \cdot y + 0,047 \cdot xy \quad (09)$$

$$R_p = 7083,83 - 130,75 \cdot x + 208,25 \cdot y + 69,75 \cdot xy \quad (10)$$

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 0,97982, 0,99152 e 0,04315 eficiência de deposição, potencial de corrosão e resistência de polarização respectivamente. 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.

A significação estatística da relação de variação da média quadrada devido à regressão e média quadrada do erro residual que usou análise de discrepância foi testada usando a análise de variância (ANOVA). Os resultados da ANOVA para a eficiência de deposição e potencial de corrosão, listados nas Tabelas 4 e 5 demonstram que os modelos estatísticos são significantes e preditivos para  $P < 0,05$  a resistência de polarização não mostrou significância estatística isso pode ser observado na Tabela 6 onde todos os valores de  $P$  foram maiores que 0,05 .

A Tabela 4 mostra a ANOVA para a eficiência de deposição e foi observado que as variáveis que apresentaram influência estatística foram a densidade de corrente e temperatura que obtiveram valores de  $P < 0,05$ .

**Tabela 4** – 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	25	1	25,00	27,27	<b>0,03</b>
(2) Temperatura	64	1	64,00	69,82	<b>0,01</b>
Interação	0,00	1	0,00	0,00	1,00
Erro	1,83	2	0,92		
<b>Soma Quadrática Total</b>	<b>90,83</b>	<b>5</b>			

A Tabela 5 mostra a ANOVA para potencial de corrosão e foi observado que as variáveis que apresentaram influência estatística foram a temperatura e a interação entre as variáveis de entrada que obtiveram valores de  $P < 0,05$ .

**Tabela 5** – 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	0,000210	1	0,000210	2,9595	0,227513
(2) Temperatura	0,007482	1	0,007482	105,3220	<b>0,009362</b>
Interação	0,008930	1	0,008930	125,7044	<b>0,007861</b>
Erro	0,000142	2	0,000071		
<b>Soma Quadrática Total</b>	<b>0,016765</b>	<b>5</b>			

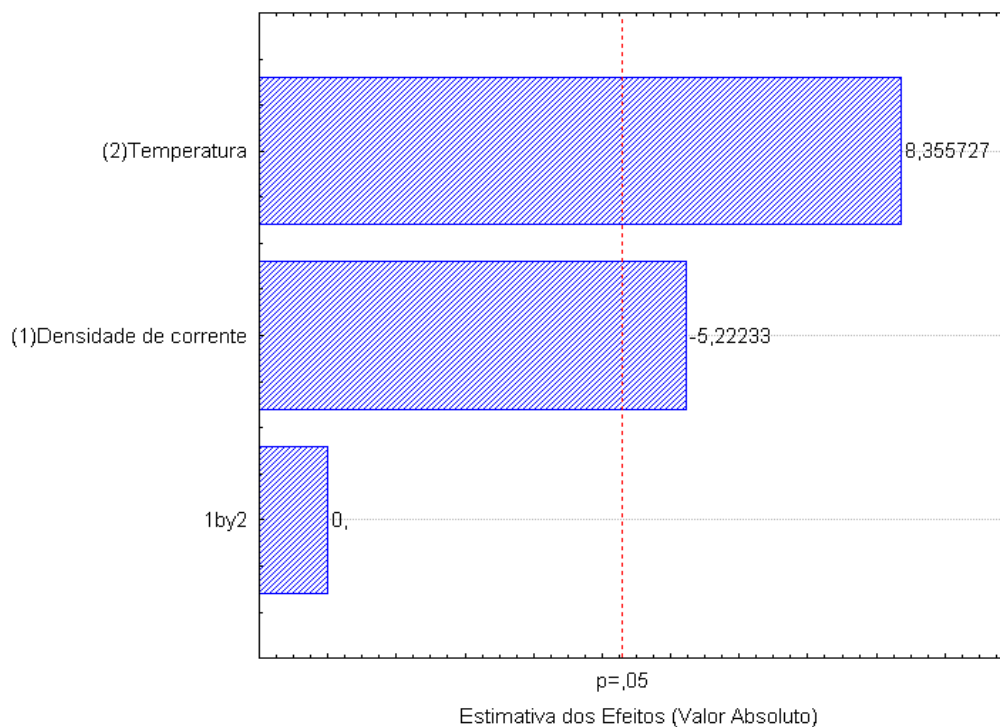
A Tabela 6 mostra a ANOVA para a resistência de polarização e foi observado que nenhuma das variáveis de entrada apresentou influência

estatística significativa. Desta forma o modelo sugerido pela análise estática não é significativo muito menos preditivo.

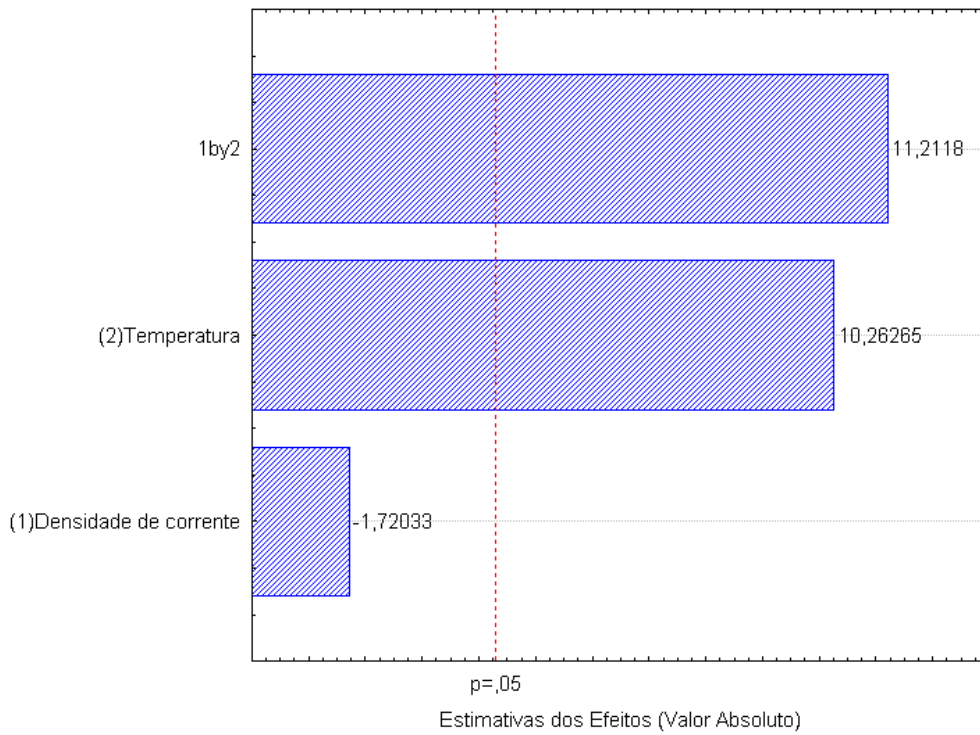
**Tabela 6** – Resultados da ANOVA para resistência de polarização da liga Ni-W.

Fontes	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Média Quadrática	F	P
(1) Densidade de Corrente	68382	1	68382	0,023603	0,892001
(2) Temperatura	173472	1	173472	0,059876	0,829508
Interação	19460	1	19460	0,006717	0,942145
Erro	5794408	2	2897204		
<b>Soma Quadrática Total</b>	<b>6055723</b>	<b>5</b>			

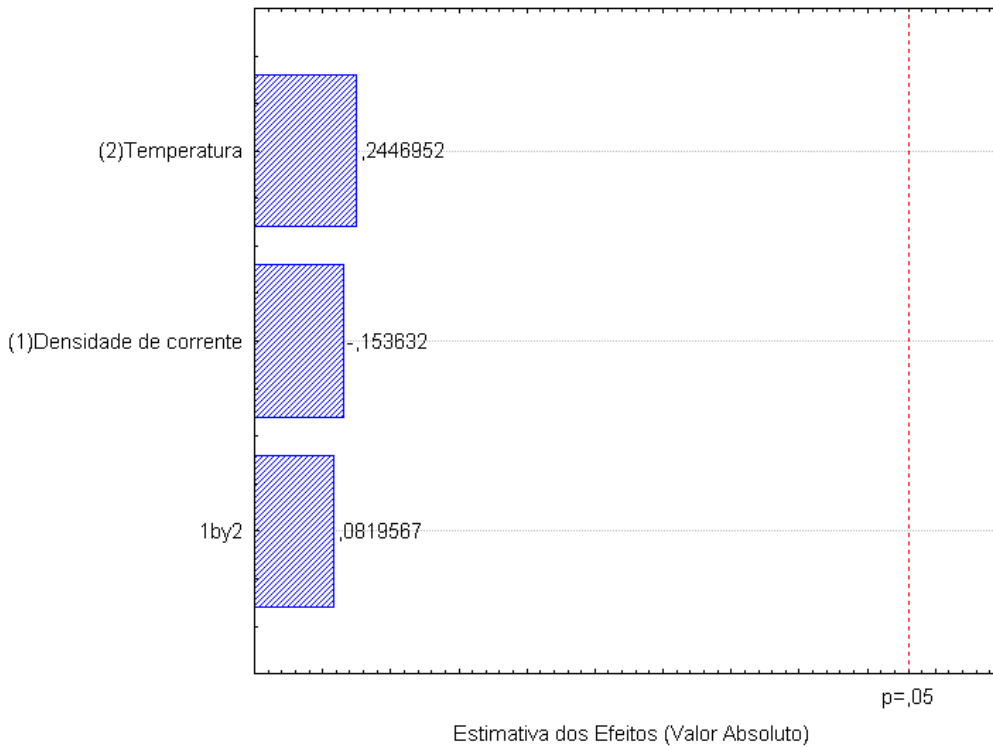
As Figuras 8, 9 e 10 apresenta o gráfico de Pareto para a eficiência de deposição, potencial de corrosão e resistência de polarização com um nível de confiança de 95% para o cálculo dos efeitos lineares e os efeitos de primeira ordem para valores absolutos. A magnitude de cada efeito é representada através 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 08**– Gráfico de Pareto dos efeitos do planejamento para a liga Ni-W com relação à eficiência de deposição.



**Figura 09** - Gráfico de Pareto dos efeitos do planejamento para a liga Ni-W com relação o potencial de corrosão  $E_{corr}$ .



**Figura 10** – Gráfico de Pareto dos efeitos do planejamento para a liga Ni-W com relação à resistência de polarização.

#### 4.1.2 - Efeito da Densidade de Corrente

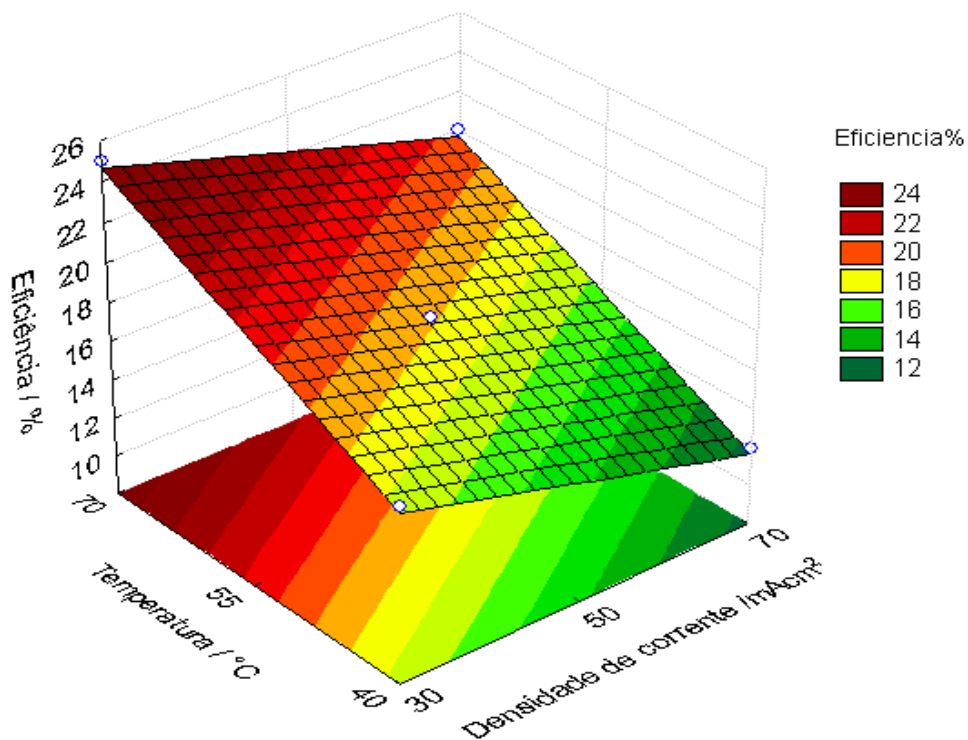
A Figura 12 mostra o comportamento do potencial de corrosão em função da variação da densidade de corrente aplicada. Pode-se observar que valores entre 50 a 70 mA/cm<sup>2</sup> apresentam potenciais mais nobres. Vale salientar que o potencial de corrosão não mediu a resistência a corrosão, mas em que potencial ela começou.

Os melhores valores de resistência de polarização (resistência a corrosão) foram obtidos com densidade entre 30 e 50 mA/cm<sup>2</sup> (Figura 13). Este comportamento pode estar associado a maior redução do tungstênio nessa faixa de densidade de corrente, já que o mesmo possui propriedades corrosivas bem interessantes.

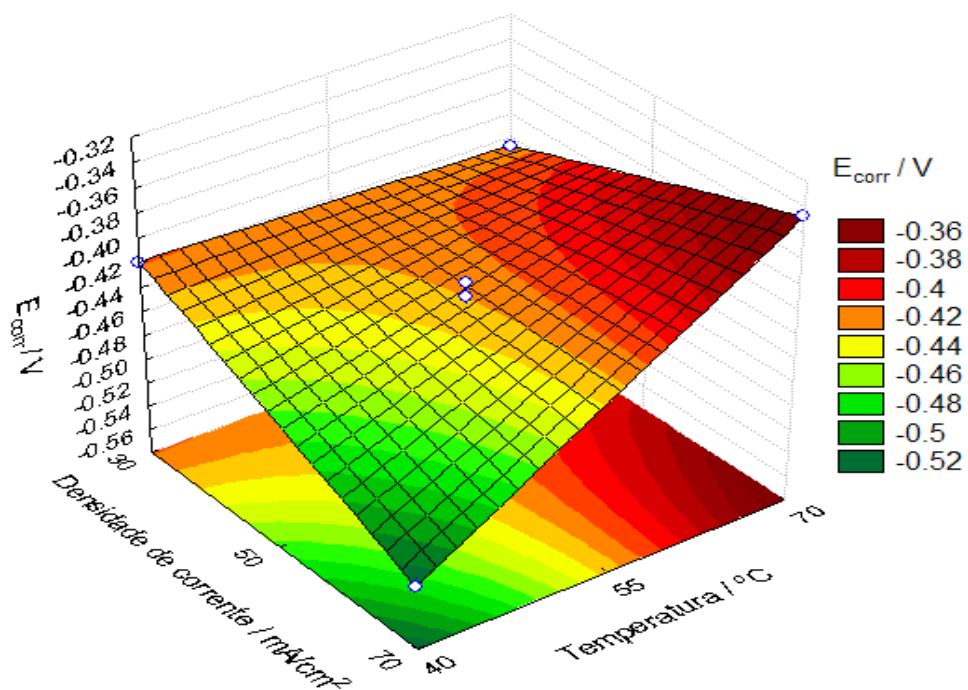
Para estudar o efeito da densidade de corrente sobre a eficiência de deposição foi avaliado um intervalo de 30 a 70 mA/cm<sup>2</sup>. Verificou-se que o depósito de qualidade aceitável, poderia ser obtido com uma faixa relativamente estreita de densidade de corrente. Valores baixos de densidade de corrente proporcionaram uma redução do tungstênio no banho, o que conduziu a uma maior deposição deste metal, este comportamento pode ser observado na Tabela 3. Valores mais altos conduzem a ligas de baixa qualidade com formação de depósitos escuros para além de uma relativa diminuição na eficiência de deposição, e um aumento na concentração do Ni no depósito.

Para o estudo realizado, o valor ótimo de densidade de corrente em função da eficiência de deposição foi 30mA/cm<sup>2</sup>, obtendo-se uma eficiência de 25%. Este comportamento pode ser observado na Figura 11.

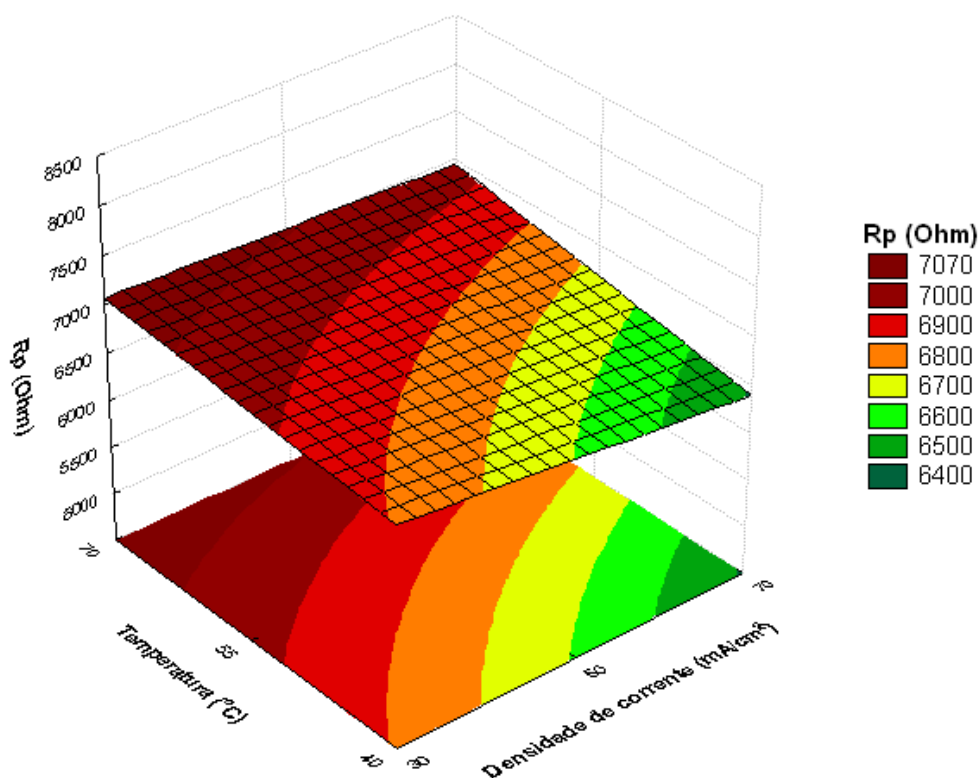
Através dos resultados obtidos da matriz de planejamento fatorial foi observado o comportamento do processo de eletrodeposição da liga Ni-W conforme mostra a Figura 08. Com 95% de confiança podemos afirmar que a densidade de corrente catódica apresentou influência estatística no processo de eletrodeposição (Figura 08). Os estudos estatísticos mostraram que o modelo adotado é preditivo e significativo.



**Figura 11** - Superfície de resposta da eficiência de deposição do sistema em função da densidade de corrente e da temperatura.



**Figura 12** – Superfície de resposta da eficiência do potencial de corrosão em função da temperatura e da densidade de corrente.



**Figura 13** – Superfície de resposta da eficiência da resistência de polarização  $R_p$  do sistema em função da temperatura e da densidade de corrente.

#### 4.1.3 - Efeito da Temperatura

Em relação ao potencial de corrosão, a faixa de temperatura estudada, leva-nos a afirmar com 95% de confiança que a temperatura apresentou influência estatística no processo de eletrodeposição (Figura 09). Valores nobres de potencial de corrosão são observados para temperaturas entre 55 e 70°C como mostra a Figura 12.

Relativamente à resistência de polarização como mostra a Figura 13, observa-se que valores de temperaturas maiores, proporcionam maior resistência de polarização.

Para estudar o efeito da temperatura sobre a eficiência de deposição foi avaliado um intervalo de 40 a 70 °C. O valor ótimo encontrado foi de 70 °C, obtendo uma eficiência de deposição 25%. Depósitos realizados com temperaturas de 40°C apresentaram diminuição na eficiência de deposição do sistema da liga de Ni-W sobre o substrato de cobre e concomitantemente um aspecto escuro para além da maior concentração em peso de Ni na deposição. A Figura 11 mostra que, valores maiores de temperatura favorecem a eficiência de deposição. Portanto, valores entre 55 e 70 °C favoreceram a obtenção de depósitos de boa qualidade, aderentes e de boa aparência, comportamento que pode estar relacionado à diminuição da resistência da solução ou mesmo à elevação da taxa de difusão, favorecendo assim, uma melhor qualidade de deposição.

Através dos resultados obtidos da matriz de planejamento fatorial foi observado o comportamento da eletrodeposição da liga de Ni-W conforme mostra a Figura 08. Com 95% de confiança podemos afirmar que estatisticamente a temperatura apresentou influencia significativa na eficiência de deposição (Figura 08).

## **4.2 - Qualidade do depósito obtido nas condições ótimas**

### **4.2.1 - Composição e Aparência do Depósito**

Otimizados os parâmetros operacionais, a análise da composição dos depósitos foi feita usando o EDX que, para o experimento de melhor eficiência catódica, apresentou uma composição média de 47% Ni e 53%W (Figura 14). Foram feitas também análises microscopia eletrônica de varredura (MEV), e foi observada presença de micro-nódulos no filme da liga Ni-W (Figura 15). Resultado semelhante foi observado por SANTANA, (2003).



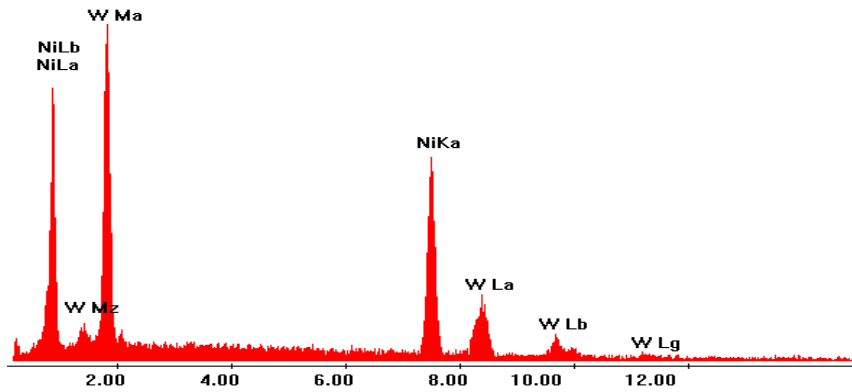


Figura 14 - Espectro de EDX da liga de Ni-W com os parâmetros operacionais otimizados.

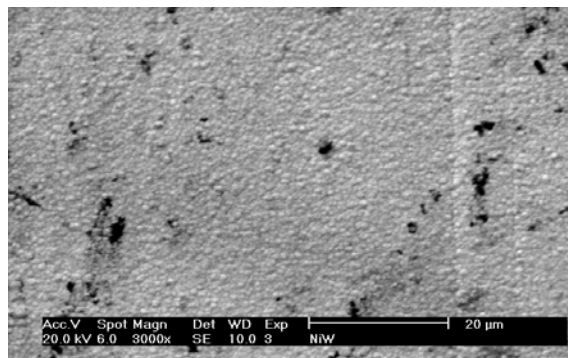
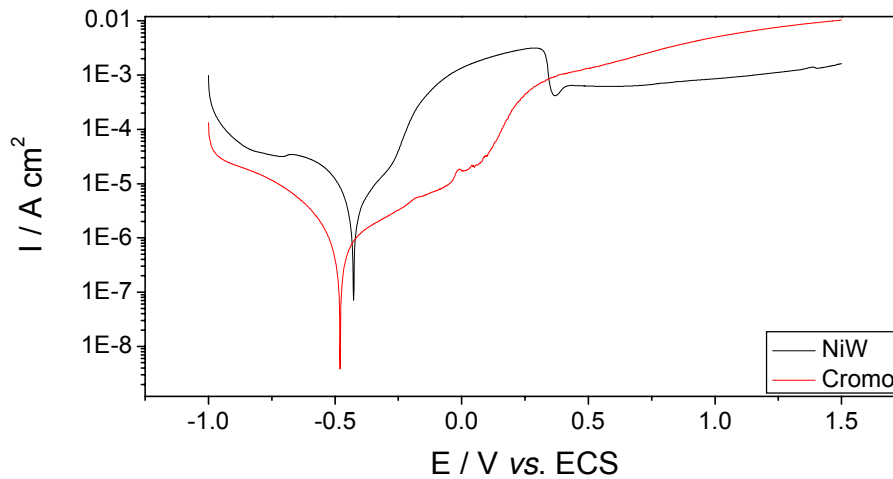


Figura 15 - MEV do depósito com as condições operacionais otimizados.

#### 4.2.2 - Resistência à Corrosão

Efetuada a eletrodeposição da liga Ni-W, procedeu-se ao estudo das medidas de corrosão através das curvas de polarização potenciodinâmica linear. Tais estudos permitiram comparar a liga de Ni-W ao depósito de cromo duro observando-se que este último apresentou maior resistência ao processo corrosivo como mostra a Figura 16 e Tabela 7. A liga Ni-W mostrou potencial de corrosão mais positivos quando comparado com cromo duro, porém esta liga apresentou menor resistência de polarização que o cromo duro o que pode estar associado a instabilidade do filme de passivação formado. Nota-se que o potencial de corrosão é um dado termodinâmico que indica o ponto em que

começa a reação ao passo que a polarização nos indica a cinética do processo corrosivo.

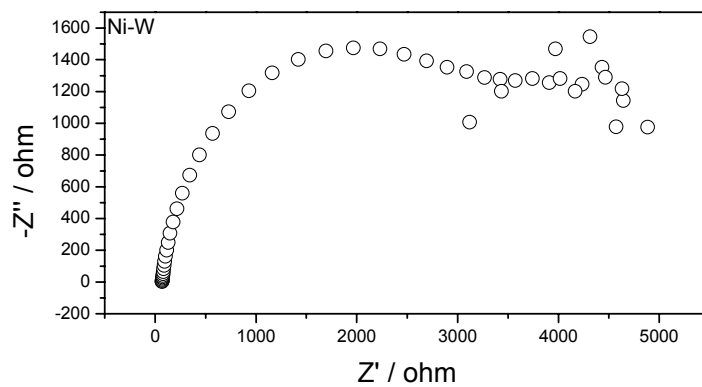


**Figura16** - Curvas de polarização linear das ligas de Ni-W e Cromo duro

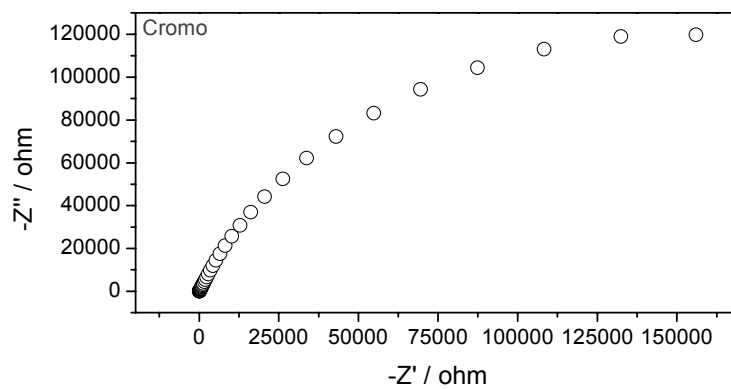
**Tabela 7:** Resultados das Medidas de Polarização Linear para a liga Ni-W

Dados de corrosão	Ni-W	Cr
$E_{\text{corr}}$ (V)	-0,427	-0,480
$R_p$ (Ohm)	$8,009 \times 10^3$	$4,266 \times 10^4$

Para confirmar os resultados obtidos da polarização potenciodinâmica linear foram feitas medidas de impedância eletroquímica tanto para liga estudada quanto para o cromo duro. As Figuras 17 e 18 mostram os diagramas de impedância para a liga Ni-W e para cromo duro respectivamente. O cromo duro apresentou valores de impedância maiores do que os obtidos na liga Ni-W, tornando assim convincentes os resultados observados na polarização potenciodinâmica.



**Figura 17** - Diagrama de impedância eletroquímica obtido a partir da liga Ni-W, sob polarização em potencial de circuito aberto, obtidas em meio de cloreto ( $\text{NaCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ).



**Figura 18** - Diagrama de impedância eletroquímica obtido a partir cromo duro comercial, sob polarização em potencial de circuito aberto, obtidas em meio de cloreto ( $\text{NaCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ).

## Capítulo 5

### 5 – Conclusão

- Segundo os resultados obtidos neste estudo os valores ótimos de operação do sistema de eletrodeposição da liga Ni-W são: temperaturas do banho de 70 °C e densidade de corrente catódica de 30 mA/cm<sup>2</sup>. Estes parâmetros associados proporcionaram a liga obtida melhores propriedades físicas e uma eficiência catódica de 25%.
- O estudo dos ensaios de corrosão revelou que, o valor de resistência de polarização ( $R_p$ ) e potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) para o ponto ótimo, foram respectivamente,  $8,009 \times 10^3$  Ohms e -0,427V.
- Os valores obtidos para a  $R_p$  e  $E_{corr}$  das ligas eletrodepositadas Ni-W são satisfatórios visto que apresentam um potencial de corrosão mais nobre que a do Cr, porém uma resistência de polarização relativamente inferior, no entanto aceitável se comparadas às ligas de Cr.
- Nas condições ótimas de operação o depósito apresentou a seguinte composição: 43% de Níquel, 57% de Tungstênio, boa aderência e ótima aparência.
- Valores baixos de temperatura, combinados aos valores baixos de densidade de corrente produziram depósitos com aparência escura.
- Valores altos de densidade de corrente combinados à valores baixos de temperatura produziram igualmente depósitos escuros.

## **Capítulo 6**

### **6 – Perspectivas**

Perspectivam-se para a continuidade dessa linha de pesquisa os seguintes aspectos:

- Ampliar os limites inferiores e superiores das variáveis operacionais;
- Aplicar (adequar) outros modelos matemáticos nas análises estatísticas que proporcionem soluções sem grandes discrepâncias;
- Melhorar a eficiência catódica;
- Trabalhar a liga em diferentes meios corrosivos.

## Capitulo 7

### 7 - Bibliografia

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

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

BELTOWSKA, E., *Surface and Coatings Technology* 151-152(2002), 440-443.

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

BRENNER, A.; BURKHEAD, P.S.; SEEGMILLA R. Electrodeposition of tungsten alloys containing iron, nickel and cobalt. *J. Research Natl. Bur. Standards*. 39(1947), p. 351-383.

BRENNER A.; COUCH, D. E.; WILLIAMS, E.K. *J. Res. Natl. Bur. Standards*, 44(1950), 109.

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

CHEN, W. Y.; TIEN, S. K.; DUH, J. G. Crystallization Behaviors and Microhardness of Sputtered Ni–P, Ni–P–Cr and Ni–P–W Deposits on Tool Steel. *Surface and Coatings Technology*, 182(2004a), p.85-91.

DELPHINE, S. M.; JAYACHANDRAN, M.; SANJEEVIRAJA, C. Pulsed Electrodeposition and Caracterization of Tungsten Diselenide thin Films. *Materials Chemistry and Physics*, 2003, p.78-86.

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*, 166(2003), p.105-110.

DONTEN, M.; STOJEK, Z. Pulse Electroplating of Rich-in-Tungsten thin Layers of Amorphous Co-W Alloys. *Journal of Applied Electrochemistry*, 26(1996), p.665-672.

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*, 45(2000), p.3389-3396.

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. *Micoelectronic Engineering*, 82(2005), p.623-628.

ELIAZ, N.; SRIDHAR, T.M.; GILEADI, E. Synthesis and characterization of nickel tungsten alloys by electrodeposition *Electrochimica Acta*, Volume 50, Issue 14, 2005, p.2893-2904

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

GAO, Y.; ZHENG, Z.J.; ZHU, M.; LUO, C.P. Corrosion Resistance of Electrolessly Deposited Ni-P and Ni-W-P Alloys with Various Structures. *Materials Science and Engineering, A*, 381(2004), p.98-103.

GENTIL, V. Corrosão. Rio de Janeiro, LTC, 1996. 3<sup>o</sup> edição. 1p.

GENTIL, V. *Corrosão*. Rio de Janeiro, LTC, 2003. 4<sup>a</sup> Edição. p. 1.

GIZ, M. J.; BENTO, S. C.; GONZALEZ, E. R.; *Int. J. Hydrogen Energy* 25(2000), 621.

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

GIROTTI, E.M.; PAOLI, M.A. Transporte de Massa em Polímeros Intrinsecamente Condutores: Importância, Técnicas e Modelos Teóricos. *Química Nova*, Vol. 22, 3(1999).

GRAEF, G.; ANDERSON, K.; GROZA, J.; PALAZOGLU, A. Phase Evolution in Electrodeposited Ni-W-B Alloy. *Materials Science & Engineering B*, 41(1996), p.253-257.

HABAZAKI, H.; HAYASHI, Y.; KONNO, H. Characterization of Electrodeposited WO<sub>3</sub> Films and its Application to Electrochemical Wastewater Treatment. *Electrochimica Acta*, 47(2002), p.4181-4188.

HAMID, Z. A.; Electrodeposition of Cobalt–Tungsten Alloys from Acidic Bath Containing Cationic Surfactants. *Materials Letters*, 57(2003), p.2558-2564.

HASHIMOTO, K.; SASAKI, T.; MEGURO, S.; ASAMIB, K.. Nanocrystalline electrodeposited Ni–Mo–C cathodes for hydrogen production. *Materials Science and Engineering A*, 375–377(2004), p. 942–945.

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.

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*, 87(2000), p.64–68.

KANG, J. C.; LALVANI, S. B. Electrodeposition and Characterization of Amorphous Fe-Cr-P-C Alloys. *Journal of Applied Electrochemistry*, 22(1992), p.787-794.



KRAMER, J. *J. Annln. Phy.* (1934), 19, 37.

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

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

NAGEL, S, R. *Advanced Chemical Physics*. I (eds. Prigogne and S. A. Rice). Wiley, New York, 5(1982), 227.

NAVARRO, F.E.; CHONG, Z.; OMANOVIC, S. *Journal of Molecular Catalysis*, Issue. 226(2005), 179-197.

NETO, P. L. “Síntese Eletroquímica, Caracterização e Teste de Corrosão das Ligas Metálicas Amorfas de Ni-P e Ni-Fe-P”. Dissertação de Mestrado. *IFQSC/USP, São Carlos, SP, Brasil*, 1991.

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*, 51(2006), p.4928-4933.

PARENTE, M. M. V.; MATTOS, O. R.; DÍAZ, S. L.; NETO, P. L.; MIRANDA, F. J. *Journal of Applied Electrochemistry* 31(2001), p.677-683.

PEARLSTEIN, F; WEIGHTMAN, R.F.; WICK, R. *Met. Finish.* 61(1963), 77.

PRASAD, S. *Tratamento de Superfície*, 58(1993), 23.

PRASAD, S..*Otimização e controle de banhos para a eletrodeposição de ligas*. Tese do concurso para professor titular, **1996**.

PRASAD, S. *Tratamento de Superfície*, 87(**1998**), 32.

PRASAD, S.; MARINHO, F.A. *Metal Finishing*, New York, **2003**, 101.

PRASAD, S.; SANTANA, F. S. M; MARINHO F. A.. *Brazilian. Journal Chemistry Engineering* 17(**2000**), 423.

PODLAHA, E. J.; LANDOLT, D. Induced Codeposition: I. An Experimental Investigation of Ni-Mo Alloys *Journal of the Electrochemical Society* **143(1996)**, p. **885-892**.

RABELO, F .J. B.; “Obtenção, Caracterização e Estudos de Corrosão em Ligas Metálicas Amorfas de Co-P e Co-Ni-P”. Dissertação de mestrado. *IFQSC/USP, São Carlos, SP, Brasil*, 1991.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos. Editora. Casa do Pão, 2005.

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*, 28(**2003**), p. 69-76.

SANTANA, R. A. C.; CAMPOS, A. R. N.; PRASAD,S. Otimização do Banho Eletrolítico da Liga Fe-W-B Resistente a Corrosão. *Química Nova*, Vol. 30, 2(**2007**), p.360-365.

SILVA, G. P. Estudos de propriedades físicas e químicas de eletrodepósitos amorfos de Ni-Cr-P e Ni-W-P. Tese de Doutorado. Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Universidade Federal do Ceará, Ceará, **2005**.

SILVA, L. M. F. Otimização da composição do banho para eletrodeposição das ligas de Co-W e Ni-Co-W e avaliação da sua resistência à corrosão. Dissertação de Mestrado. Unidade Acadêmica de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, 2006.

SRIRAMAN, K. R.; RAMAN, S. G. S.; SESHADRI, S.K. Influence of crystallite size on the hardness and fatigue life of steel samples coated with electrodeposited nanocrystalline Ni–W alloys. *Materials Letters*, 2006.

TOMACHUK, C.R.; BALLESTER, M.; FREIRE, C.M.A.; FRATESI, R.; BELLUCCI, F. Características morfológicas, estruturais e de resistência à corrosão da liga ZnCo obtida por corrente pulsada. *Revista Matéria*, Vol. 07, 1(2002).

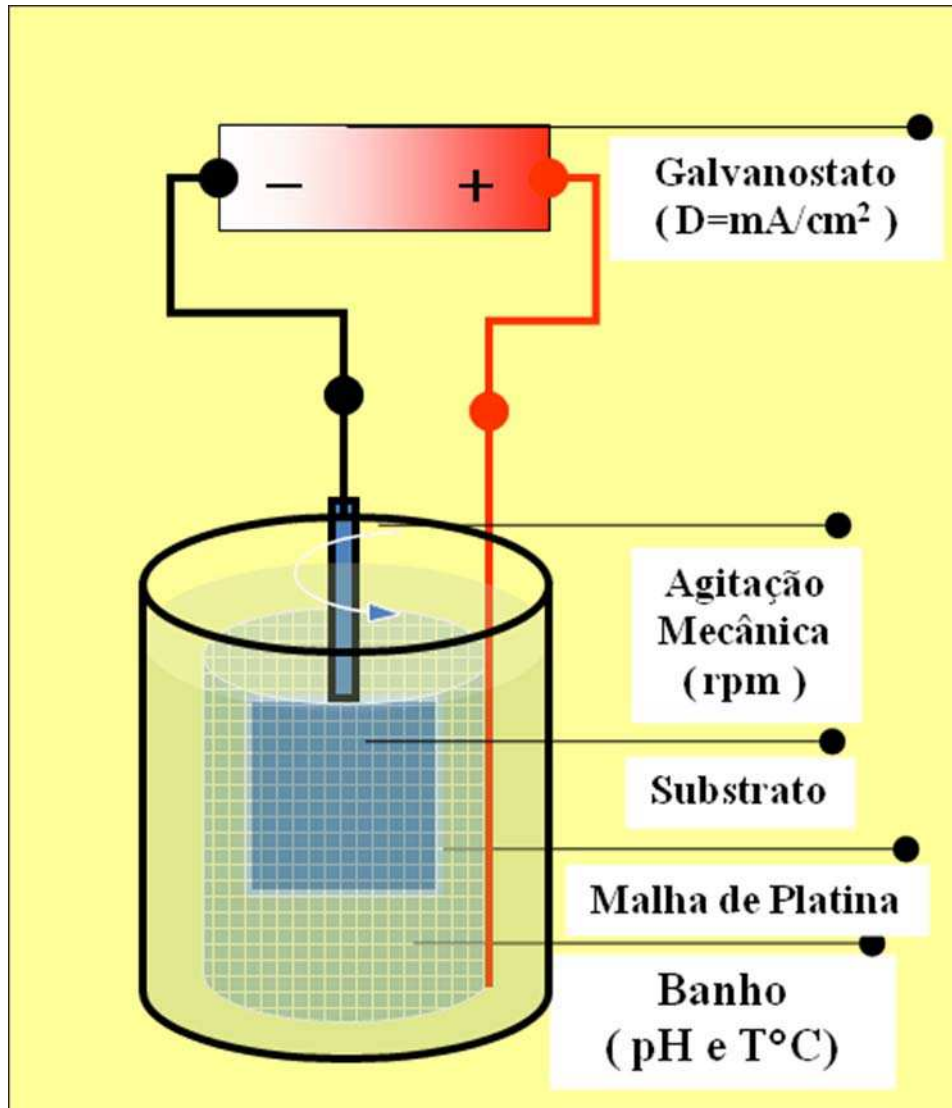
WANG, F.; WATANABLE, T. Preparation and Characterization of the Electrodeposited Fe–Cr Alloy Film. *Materials Science & Engineering A*, 349(2003), p.183-190.

WOLYNEC, S. Corrosão de Metais: Definição e Principais Tipos. Em: SIMPÓSIO DE MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO: Durabilidade dos Materiais e Componentes de Construção Civil, 2., São Paulo: Ep/USP. p.15-31.

WU, F. B.; TIEN, S. K.; CHEN, W. Y.; DUH, J. G. Microstructure Evaluation and Strengthening Mechanism of Ni-P-W Alloy Coatings. *Surface and Coating Technology*, 177-178(2004), p.312-316.

YOUNES-MERTZLER, O.; ZHU, L.; GILEADI, E. The Anomalous Codeposition of Tungsten in the Presence of Nickel. *Electrochimica Acta*, 48(2003), p.2551-2562.

## Anexo A



Representação esquemática da célula eletrolítica

## Anexo B



Equipamentos usados na eletrodeposição

