

JOSÉ LEONARDO COSTA RAULINO

AVALIAÇÃO DO EFEITO DAS VARIÁVEIS DENSIDADE DE CORRENTE E pH DO
BANHO ELETROLÍTICO NA LIGA Ni-Co-Fe OBTIDA POR ELETRODEPOSIÇÃO

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciências
Naturais e Biotecnologia da Universidade
Federal de Campina Grande, como requisito
para a obtenção do Título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr: Renato Alexandre Costa de Santana

Co-Orientador (a): Prof. Dr^a. Ana Regina Nascimento Campos

Julho de 2016

Cuité-PB

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

R245a Raulino, José Leonardo Costa.

Avaliação do efeito das variáveis densidade de corrente e pH do banho eletrolítico na liga Ni-Co-Fe obtida por eletrodeposição. / José Leonardo Costa Raulino. – Cuité: CES, 2016.

73 fl.

Dissertação (Mestrado em Ciências Naturais e Biotecnologia) – Centro de Educação e Saúde / UFCG, 2016.

Orientador: Renato Alexandre Costa de Santana.
Coorientadora: Ana Regina Nascimento Campos.

1. Eletrodeposição. 2. Liga Ni-Co-Fe. 3. Corrosão. I. Título.

“AVALIAÇÃO DO EFEITO DAS VARIÁVEIS DENSIDADE DE CORRENTE E pH DO
BANHO ELETROLÍTICO NA LIGA Ni-Co-Fe OBTIDA POR ELETRODEPOSIÇÃO”

JOSÉ LEONARDO COSTA RAULINO

Dissertação Aprovada em 19/07/2016 pela Banca Examinadora constituída dos seguintes membros:

Prof. Dr. Renato Alexandre Costa de Santana
Orientador Principal
UABQ/CES/UFCG

Prof. Dr^a. Ana Regina Nascimento Campos
Orientador
UABQ/CES/UFCG

Prof. Dr^a. Joana Maria de Freitas Barros
Examinador Interno
UABQ/CES/UFCG

Prof. Dr. Marcos Mesquita da Silva
Examinador Externo
IFPB/CAMPINA GRANDE

“O que realmente é relevante para o sucesso de um homem, não é sua origem, tampouco sua realidade social, mas sim, as escolhas que ele faz.”

(Autor desconhecido)

*Aos meus pais, irmãos, a minha esposa Anamélia, pessoa com quem amo partilhar
todas minhas conquistas e especialmente a vida.*

Dedico.

AGRADECIMENTOS

- ✓ A Deus, pelo que tem proporcionado em minha vida, por ter dado-me paciência e sabedoria quando mais precisei e pelas pessoas maravilhosas que tenho a meu lado.
- ✓ Aos meus pais José Raulino Sobrinho e Odaci dos Santos Costa Raulino pelo aprendizado concedido com muito esforço e por sempre me apoiarem nas minhas decisões.
- ✓ Aos meus irmãos Leandro Costa Raulino, em especial Luana Fernanda Costa Raulino por todo auxílio e incentivo.
- ✓ A minha esposa e colega de profissão, Anamélia de Medeiros Dantas por todo companheirismo, esforço e compreensão.
- ✓ A Lourani Celeste e Auri Araújo pela paciência, auxílio e incentivo no percurso dessa trajetória.
- ✓ Aos amigos José Anderson e José Eudes pelo suporte e auxílio nos momentos de dificuldade e por não permitir que desistisse ao longo dessa caminhada.
- ✓ Ao Laboratório de Eletroquímica e Corrosão (LEC) por possibilitar à elaboração deste trabalho
- ✓ Ao Laboratório de Caracterização de Materiais – LCM e ao Laboratório de Microscopia da Unidade de Engenharia Mecânica pela parceria e contribuição no desenvolvimento deste trabalho.
- ✓ Ao Prof. Dr. Renato Alexandre Costa de Santana, e Ana Regina Nascimento Campos pela orientação, atenção, paciência e colaboração para a conclusão deste trabalho.
- ✓ A banca examinadora formada pelo Prof. Dr. Marcos Mesquita da Silva e a Prof. Dr^a. Joana Maria de Freitas Barros pelas valiosas sugestões.
- ✓ A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.
- ✓ E a todos que direta ou indiretamente contribuíram para que eu conseguisse concluir este trabalho.

RESUMO

As ligas Ni-Co-Fe tem gerado grande interesse devido suas propriedades mecânicas tais como: ductilidade, resistência à corrosão e ao desgaste. Este trabalho teve como objetivo obter revestimentos de Ni-Co-Fe e otimizar os parâmetros de operação (densidade de corrente e pH do banho eletrolítico) pelo processo de eletrodeposição, de modo a obter ligas resistentes à corrosão. O banho eletroquímico utilizado para a eletrodeposição dos revestimentos de Ni-Co-Fe foi constituído dos seguintes reagentes químicos: sulfato de níquel, sulfato de cobalto, sulfato de ferro, citrato de sódio e ácido bórico. Para a otimização dos parâmetros foi empregado um Delineamento Composto Central Rotacional completo 2^2 com dois pontos centrais. A temperatura do banho foi mantida constante em $70 \pm 2^\circ\text{C}$. Os revestimentos foram eletrodepositados sobre um substrato de cobre com área superficial de 8cm^2 . Para caracterização dos revestimentos obtidos foram usadas as técnicas de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX), eficiência de corrente (EC) microscopia eletrônica de varredura (MEV), microdureza, difração de Raios-X (DRX), polarização potenciodinâmica linear (PPL) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). O revestimento que apresentou a melhor resistência à corrosão foi obtido com baixa densidade de corrente ($30\text{mA}/\text{cm}^2$) e pH = 8.5, obtendo uma resistência de polarização (R_p) de 37715 Ohm. Foi observada a presença de nano nódulos no formato de couve-flor e agulha à medida que o pH foi alterado. Os revestimentos depositados eram brilhantes e aderentes ao substrato de cobre. Na superfície dos revestimentos que obteve melhor comportamento contra a corrosão, a morfologia obtida foi no formato de agulha. De acordo com os resultados obtidos, em pH básico e altas densidade de corrente o níquel tem depositado preferencialmente. A maior eficiência catódica e o maior valor de microdureza nos revestimentos coincidiram com o melhor resultado resistente a corrosão. De acordo com as análises de Difração de Raios-X (DRX), foi observado que os revestimentos obtidos apresentaram diferentes comportamentos cristalográficos.

PALAVRAS-CHAVE: liga Ni-Co-Fe; Corrosão; Eletrodeposição; Planejamento Fatorial.

ABSTRACT

The Ni-Co-Fe alloys have generated great interest because of their mechanical properties such as ductility, corrosion resistance and wear resistance. This study aimed to obtain Ni-Co-Fe coatings and optimize the operating parameters (current density and pH Electrolytic bath) by Electrodeposition process, in order to obtain corrosion-resistant alloys. The electrochemical bath used for the electroplating of Ni-Co-Fe coatings consisted of the following chemical reagents: nickel sulfate, cobalt sulfate, iron sulfate, sodium citrate and boric acid. For the optimization of the parameters employed a Outlining Central Composite Rotational complete 2^2 with two central points. The bath temperature was kept constant at 70 ± 2 ° C. The coatings were electrodeposited on a copper substrate with a surface area of 8cm^2 . To characterize the coatings obtained were used the Energy Dispersive Spectroscopy techniques of X-ray (EDX), current efficiency (CE), scanning electron microscopy (SEM), hardness, diffraction X-ray (XRD), linear potentiodynamic polarization (PPL) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The coating had the best corrosion resistance was achieved with low current density (30 mA / cm^2) and pH 8.5, obtaining a polarization resistance (R_p) of 37715 Ohms. The presence of the nano-nodules cauliflower shape and needle as the pH was changed was observed. The deposited coatings were bright and adherent to the copper substrate. On the surface of the coatings that obtained the best performance against corrosion, the morphology obtained was in needle form. According to the results obtained in basic pH and high current density, nickel is preferentially deposited. The highest cathode efficiency and the highest value of hardness in coatings coincided with the best corrosion resistant result. According to the analysis-ray diffraction (XRD), it was observed that the coatings obtained had different crystallographic behavior.

KEYWORDS: Ni-Co-Fe; Corrosion; Electrodeposition; Factorial Design.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	14
1- INTRODUÇÃO.....	14
1.1 - OBJETIVO.....	17
1.1.1- Objetivo Geral	17
1.1.2 - Objetivos Específicos	17
CAPÍTULO 2	18
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1 - Metais do grupo do Ferro.....	18
2.2 - Eletrodeposição.....	19
2.3 - Efeito da densidade de corrente	21
2.4 - Efeito do pH.....	23
2.5 - Eficiência catódica	25
2.6 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	25
2.7 - Espectroscopia Dispersiva de Raios-X (EDX).....	26
2.8 - Corrosão.....	27
2.9 - Polarização Potenciodinâmica Linear.....	28
2.10 - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	28
2.11 - Planejamento Experimental.....	29
CAPÍTULO 3	32
3 - METODOLOGIA	32
3.1 - Preparação do Banho Eletroquímico.....	32
3.2 - Preparação do substrato.....	32
3.3 - Planejamento Experimental Fatorial.....	33
3.4 - Ensaio de Eletrodeposição	34
3.5 - Caracterização das ligas	35
3.5.1- Difração de Raios-X da liga Ni-Co-Fe	35
3.5.2 - Composição da liga por Energia Dispersiva de Raios-X.....	36
3.5.3 - Morfologia da liga Ni-Co-Fe	37
3.5.4 - Microdureza.....	38
3.5.5 - Ensaio de corrosão.....	39
3.5.6 - Eficiência de Corrente Catódica	40
CAPÍTULO 4	41
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	41

4.1 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA POR ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDX)	41
4.2 - ANÁLISE DE MORFOLOGIA SUPERFICIAL DA LIGA Ni-Co-Fe	47
4.3 - EFICIÊNCIA CATÓDICA E MICRODUREZA	48
4.4 - CARACTERIZAÇÃO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	51
4.5 - MEDIDAS DE CORROSÃO	52
4.5.1 - POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA LINEAR – PPL	52
4.5.2 - ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA – (EIE)	61
CAPÍTULO 5	63
5 - CONCLUSÃO	63
5.1 - SUGESTÕES FUTURAS	64
CAPÍTULO 6	65
6 - REFERÊNCIAS	65

LISTA DE FIGURA

Figura 1: Substrato utilizado na eletrodeposição da liga Ni-Co-Fe	33
Figura 2: Modelo esquemático do processo de Eletrodeposição.....	35
Figura 3: Difratoograma de Raios – X (DRX), utilizado na análise da fase cristalográfica da liga Ni-Co-Fe.	36
Figura 4: Espectrômetro de Energia Dispersiva (EDX) utilizado na análise de composição e espessuras dos revestimentos.....	37
Figura 5: Microscópio TESCAN 55XL utilizado na microscopia eletrônica de varredura (MEV).	38
Figura 6: Microdurômetro: HMV-G20ST da SHIMADZU.....	38
Figura 7: Equipamentos e materiais utilizados no ensaio de corrosão. a) gaiola de Faraday e os respectivos eletrodos utilizados no ensaio de corrosão, b) POTENCIOSTATO/GALVANOSTATO conectado ao software GPES.....	39
Figura 8: Superfície de resposta (MSR) referente ao teor de níquel (wt%) na liga Ni-Co-Fe.....	43
Figura 9: Superfície de resposta referente ao teor de cobalto (wt%) na liga Ni-Co-Fe.	44
Figura 10: Superfície de resposta (MSR) referente ao teor de ferro (wt%) na liga Ni-Co-Fe.....	46
Figura 11: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da liga Ni-Co-Fe para o intermediário e maior teor de níquel a) pH 5.50 e densidade de corrente $100\text{mA}/\text{cm}^2$ com ampliação de 6000x, b) pH 7.00 e densidade de corrente $114.5\text{mA}/\text{cm}^2$ com ampliação de 6000x.	47
Figura 12: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da liga Ni-Co-Fe para o menor teor de níquel. pH 4.88 e densidade de corrente $65\text{mA}/\text{cm}^2$ com ampliação de 6000x.	48
Figura 13: Superfície de respostas referente à Eficiência de corrente catódica em função da interação entre a densidade de corrente e o pH.....	50
Figura 14: Difração de Raios-X (DRX) dos experimentos 02, 05 e 08 da liga Ni-Co-Fe.....	51
Figura 15: Curva de Polarização da liga Ni-Co-Fe referente ao potencial de corrosão para o melhor e pior resultado (experimentos 03 e 05).	54

Figura 16: Superfície de resposta do potencial de corrosão sob a influência da densidade e pH.....	56
Figura 17: Superfície de resposta da resistência de polarização (R_p) sob a influência da densidade e pH.	57
Figura 18: Superfície de resposta da corrente de corrosão sob a influência da densidade de corrente e pH.	58
Figura 19: Pareto - Efeito das variáveis independentes estudadas e suas interações sob o potencial de corrosão.	60
Figura 20: Pareto - Efeito das variáveis independentes estudadas e suas interações sob a resistência de polarização.	60
Figura 21: Pareto - Efeito das variáveis independentes estudadas e suas interações sob corrente de corrosão.....	61
Figura 22: Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) da liga Ni-Co-Fe	62
Figura 23: Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) da liga Ni-Co-Fe; Relação melhor/pior resultado.....	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição química do banho eletrolítico para eletrodeposição da liga Ni-Co-Fe.....	32
Tabela 2. Planejamento fatorial 2^2 DCCR apresentando suas respectivas variáveis e níveis.	33
Tabela 3. Variáveis e níveis reais e codificados para o planejamento fatorial 2^2 DCCR.	34
Tabela 4. EDX, valores da composição química da liga Ni-Co-Fe e espessura.....	41
Tabela 5. Tabela da ANOVA para o teor de Níquel (wt%), $R^2 = 0,97$	44
Tabela 6. Tabela da ANOVA para o teor de Cobalto (wt%), $R^2 = 0,96$	45
Tabela 7. Tabela da ANOVA para o teor de ferro (wt%), $R^2 = 0,96$	46
Tabela 8. Valores de Eficiência Catódica e Microdureza da liga Ni-Co-Fe.	49
Tabela 9. Tabela da ANOVA para EC, $R^2 = 0,97$	50
Tabela 10. Valores de composição química em relação a densidade de corrente e pH.....	52
Tabela 11. Resultados referentes ao potencial de corrosão, resistência a polarização, corrente de corrosão para o planejamento fatorial (DCCR) 2^2	53
Tabela 12. Resultado da ANOVA para potencial de corrosão (E_{corr}), $R^2 = 0,91$	56
Tabela 13. Resultado da ANOVA para resistência de polarização (R_p), $R^2 = 0,75$. .	58
Tabela 14. Resultado da ANOVA para corrente de corrosão (I_{cor}), $R^2 = 0,63$	59

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

cm² - Centímetro Quadrado

Co - Cobalto

DRX - Difractometria de Dispersão de Raios-X

EC - Eficiência de Corrente

ECS - Eletrodo de Calomelano Saturado

E_{corr} - Potencial de Corrosão

EDX - Espectroscopia Dispersiva de Raios-X

EIE - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

DC - Densidade de Corrente

Fe - Ferro

I_{corr} - Corrente de Corrosão

KeV - Kiloeletro Volt

mA - Miliámpere

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

MSR - Metodologia de Superfície de Resposta

Ni - Níquel

PC - Ponto Central

pH - Potencial Hidrogeniônico

PL - Polarização Linear

PPL - Polarização Potenciodinâmica Linear

Pt - Platina

R_p - Resistência de Polarização

V - Volt

CAPÍTULO 1

1- INTRODUÇÃO

Com o aumento da demanda de produção, em consequência dos avanços tecnológicos, os custos com a corrosão evidentemente se elevam – Estudos feitos nos Estados Unidos (EUA) (G2MT Laboratories & NACE) apontam um gasto de \$ 1,1 trilhões até o final de 2016, esse valor corresponde a cerca de 6,2% do PIB do País - dessa maneira é necessário o desenvolvimento de materiais que minimizem o efeito da corrosão (PEREZ, 2004; ROBERGE & PIERRE, 1999).

As buscas por técnicas ou métodos de prevenção a corrosão englobam dentre outras, os revestimentos metálicos, os inibidores de corrosão, as técnicas de modificação do meio, a proteção catódica e anódica. Um dos principais métodos de proteção à corrosão de metais é a utilização de revestimentos ou camadas protetoras, obtidas por eletrodeposição (GENTIL, 1996).

A utilização da técnica de eletrodeposição vem crescendo na indústria eletrônica, e esta técnica consiste na deposição de uma camada fina sobre um substrato. Em decorrência das tendências atuais a eletrodeposição tornou-se a tecnologia de fabricação dominante na produção de filmes finos, revestimentos para peças decorativas entre outros e continua firmemente estabelecida na fabricação de dispositivos de micro e nano sistema eletromecânico, cabeça de gravação magnética e armazenamento de dados de mídia (CHOTIBHAWARIS et al., 2014; DULAL et al., 2007; EINATI et al., 2005).

A técnica de eletrodeposição apresenta uma maior vantagem sobre as técnicas de deposição química de vapor (CVD), deposição por soldagem e por plasma, devido a menor temperatura de processamento, a um menor custo, a possibilidade de revestir superfícies de geometria complexas, o controle de espessuras dos revestimentos e a uma ampla gama de composições (WANG et al., 2016; YANG, 2015; CHOTIBHAWARIS et al., 2014; HYIE et al., 2014; YUN et al., 2008; DULAL et al., 2007).

A eletrodeposição de ligas metálicas, a partir de metais do grupo do Fe (Ni, Co e Fe), para a produção de revestimentos e de novos materiais é justificada pela

grande variedade de aplicações dessas ligas no campo tecnológico. A liga de Ni-Co é conhecida por apresentar varias aplicações devido as suas propriedades eletrocatalíticas, propriedades magnéticas, resistência ao desgaste, estabilidade térmica, entre outros (BARBOSA et al., 2001; HAGAROVÁ et al., 2015; KHARMACHI et al., 2015; LUPI et al., 2011; VAZQUEZ-ARENAS et al., 2012; BAKHIT et al., 2014). Revestimentos de Ni-Fe também apresentam propriedades promissoras tais como ductilidade, elevada permeabilidade magnética, baixa coercividade (ALIM et al., 2016; LI et al., 2015; YEH et al., 2004).

Filmes de Ni-Co-Fe têm aplicações propícias, como uma camada fina sobre um substrato, por apresentarem propriedades mecânicas tais como, resistência à corrosão e ao desgaste, estabilidade térmica e propriedades magnéticas superiores as ligas binárias (Ni-Co, Ni-Fe, Co-Fe) (YANG, 2015; HYIE et al., 2014), com isso, a liga de Ni-Co-Fe tem aplicação especialmente em componentes multifuncional na indústria eletrônica e microeletrônica como revestimento de peças de cobre e de ouro que ficam expostas ao processo de corrosão. (WANG et al., 2016; YANG, 2015; HYIE et al., 2014). Na literatura é descrito que a eletrodeposição dos metais do grupo do ferro (Ni, Co, Fe) é caracterizada por um fenômeno conhecido por codeposição anômala (AFSHAR et al., 2002), onde o metal menos nobre se deposita preferencialmente ao metal mais nobre: Alguns autores descrevem esse fenômeno como sendo consequência da competição dos hidróxidos formados no processo, na maioria das condições de deposição. (POROCH-SERITAN, 2015; BAI; HU, 2005).

Para otimização dos revestimentos obtidos por eletrodeposição pode ser usado uma ferramenta que tem a função de avaliar todas as variáveis do processo utilizando uma quantidade menor de experimentos e dessa forma, diminuir os custos desse processo. Uma dessas ferramentas de otimização é o planejamento experimental fatorial associado à Metodologia de Superfície de Resposta (MSR). O planejamento experimental fatorial apresenta muitas vantagens sobre os métodos univariantes, como a observação das interações antagônicas e a sinergia envolvida nos fatores analisados.

A MSR é uma coleção de técnicas matemáticas e estatísticas usada para desenvolvimento, melhoramento e otimização de processos, e pode ser usada para avaliar a significância relativa de muitos fatores que são afetados por interações complexas. O objetivo principal da MSR é determinar as condições ótimas de

operação para um sistema ou determinar uma região que satisfaça as especificações operacionais (RAVIKUMAR et al., 2007).

Esse trabalho apresenta como proposta estudar a liga Ni-Co-Fe obtida por meio do processo de eletrodeposição avaliando suas propriedades, em destaque sua resistência a corrosão, assim como, caracterizar e otimizar suas condições de deposição.

1.1 - OBJETIVO

1.1.1- Objetivo Geral

Obter, caracterizar a liga Ni-Co-Fe eletrodepositada sobre substrato de cobre e avaliar a influência dos parâmetros de deposição pH e densidade de corrente.

1.1.2 - Objetivos Específicos

- Obter a liga Ni-Co-Fe através do processo de eletrodeposição;
- Otimizar as condições operacional e de banho, utilizando a técnica de metodologia de superfície de resposta;
- Caracterizar os revestimentos obtidos quanto sua morfologia, composição química, eficiência catódica e microdureza;
- Caracterização da estrutura dos revestimentos;
- Caracterizar os revestimentos quanto à resistência à corrosão por medidas eletroquímicas.

CAPÍTULO 2

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Metais do grupo do Ferro

Os três metais do grupo do ferro, níquel, ferro e cobalto, combinados são capazes de formar depósitos para as três possíveis ligas binárias (Ni-Co, Ni-Fe e Co-Fe) e uma liga ternária (Ni-Co-Fe). As ligas advindas de metais do grupo do ferro provavelmente depositam com maior facilidade em relação a outras ligas por duas razões: os potenciais padrões dos três metais são muito próximo (ferro, - 0,44 volts; cobalto, - 0,277 volts; níquel, - 0.250 volts) e o depósito de metais com polarização elevada (BRENNER, 1963).

Na eletrodeposição, banhos eletrolíticos para depósitos de ligas são preparados facilmente por misturas simples de cloreto ou sulfato em banhos de galvanização de metais individuais (BRENNER, 1963). No entanto, é interessante notar que o níquel, mesmo sendo o mais nobre dos três metais, é o que tem menor facilidade de depositar na presença dos outros dois. Entretanto, a eletrodeposição simultânea dos três metais é frequentemente do tipo anômala, embora esse fenômeno não impressiona tanto, quando comparado com as ligas de zinco (BRENNER, 1963; SANTANA et al., 2012).

Revestimentos de superfície individuais e de várias camadas ferromagnéticas de metais do grupo do ferro e suas ligas têm encontrado grande utilidade aplicada no setor industrial, tais como sensores magnetoresistivos, dispositivos de armazenamento de dados e sistemas microeletromecânicos (KOCKAR et al., 2013). Dentre as ligas oriundas de metais do grupo do ferro, especificamente as binárias Ni-Fe e Co-Fe cujas aplicações decorrem consideravelmente no setor tecnológico eletrônico, apresentam como características, propriedades magnéticas necessárias para a fabricação de sistemas com baixa coercividade e elevada magnetização de saturação (SANTANA et al., 2012; KOCKAR et al., 2013; RESALI et al., 2013).

Filmes revestidos de Ni-Fe são amplamente utilizados em dispositivos eletromagnéticos por um longo tempo devido essas propriedades, mas a sua baixa magnetização de saturação limita suas aplicações em dispositivos avançados. Entretanto, filmes de Co-Fe têm a maior magnetização de saturação entre os materiais ferromagnéticos e, portanto, eles podem ser considerados como uma boa escolha em aplicações de gravação magnética (SUBRAMANIAN et al., 2009; SANTANA et al., 2012; RESALI et al., 2013).

2.2 - Eletrodeposição

Dentre as alternativas adotadas para minimizar os índices/percentuais de corrosão nos materiais metálicos podemos citar as modificações nos meios corrosivos, assim como, nas propriedades dos metais. Em meio aos revestimentos protetores destaca-se a eletrodeposição, processo utilizado, consistindo num depósito de metais individuais e ligas de dois ou mais metais, geralmente de interesse particular no ramo da engenharia e no setor tecnológico, para substituição de revestimentos protetores de metais individuais por suas ligas, que comumente possui um campo mais amplo de propriedades (GAMBURG; ZANGARI, 2011). Uma vez que, se consegue revestimento muito fino, mais uniforme que os obtidos por imersão a quente, menos porosos do que as vaporizadas e de maior pureza. 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). Adicionalmente, essa tecnologia é relevante mesmo quando metais individuais são depositados (GAMBURG; ZANGARI, 2011).

A eletrodeposição consiste em um dos métodos mais apreciáveis de deposição metálica para a síntese comercial de películas protetoras. Este é um processo de deposição de uma camada metálica interposta ou sobreposta de forma desejável sobre uma superfície, por meio da eletrólise (SANTANA, 2007). Entretanto, sua finalidade é alterar as características superficiais do material estudado, tais como promover uma aparência melhorada, elevar a resistência à abrasão ou resistir a agentes corrosivos. Esse processo, além de ser vantajoso na

obtenção de filmes protetores também permite um razoável controle das principais variáveis que o influenciam (SANTANA et al., 2012).

A eletrodeposição simultânea de dois ou mais metais sem considerar a natureza física do depósito é uma questão relativamente simples, sendo necessário, apenas um banho de eletrolítico de sais metálicos mistos e uma densidade de corrente suficientemente alta. Uma condição prévia e inquestionável para depositar dois ou mais metais a partir de uma solução aquosa, obviamente, é de que pelo menos um dos metais deposite individualmente a partir de seu banho eletrolítico (BRENNER, 1963). Além da composição do eletrólito e densidade de corrente, parâmetros como pH, temperatura, agitação podem afetar a cinética do processo de eletrodeposição, assim como a composição, estrutura e morfologia dos depósitos (SANTANA et al., 2012).

A eletrodeposição de ligas é tecnicamente um processo mais complicado comparado às deposições de metais individuais, pois esse requer um controle mais rigoroso do banho eletrolítico e condições de deposição, associado a um acompanhamento metucioso dos parâmetros operacionais (GAMBURG; ZANGARI, 2011). Segundo BRENNER (1963), quando se trata da superfície de um revestimento metálico, o processo para a deposição de uma liga não apresenta nenhuma característica distinta relevante em relação a eletrodeposição de um único metal. Em geral, uma corrente é passada a partir de eletrodos através de uma solução eletrolítica (eletrólito), ocasionando um depósito metálico sobre o cátodo (eletrodo de trabalho).

No processo de eletrodeposição o eletrólito, conhecido como banho eletrolítico, contém os íons a serem depositados na superfície do material desejado associados a vários constituintes. Estes compreendem o meio condutor necessário ao fluxo de corrente elétrica funcionando, assim como, o agente tamponador da solução do nível requerido. Nessa operação, a peça a ser tratada, conhecida também como eletrodo de trabalho é o cátodo de uma célula eletrolítica, contendo, geralmente, uma solução aquosa, utilizando sais simples ou complexos, ou em soluções de sais fundidos. No entanto, o anodo desta célula é, comumente, do mesmo metal a ser depositado, mas pode ser também de algum material altamente condutor (inerte, como a platina), insolúvel no banho nas condições atuantes. A operação de deposição é efetuada pela passagem de uma corrente através da célula eletroquímica (BRENNER, 1963; SANTANA, 2007).

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

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

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

Substâncias orgânicas e sujeiras podem ser removidas por solventes orgânicos (geralmente derivados de petróleo, hidrocarbonetos aromáticos e hidrocarbonetos clorados), detergentes e soluções alcalinas (soluções aquosas de NaOH ou sais de sódio de ácidos fracos). Depois dessa limpeza resta ainda sobre a superfície uma camada de óxido metálico. Sua remoção pode ser feita por abrasão mecânica (jatos de areia, abrasivos, escova de aço) ou por decapagem química com soluções ácidas (SANTANA, 2007).

Depois de completamente limpo, o objeto deverá ser polido levemente, de modo a tornar a superfície lisa e uniforme. Devem ser mencionadas ainda, as operações posteriores à deposição: lavagem, secagem, seguida de um polimento adequado com abrasivos leves, como Trípoli (SiO_2), rouge (Fe_2O_3), pedra-pomes, etc.

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

2.3 - Efeito da densidade de corrente

No processo de obtenção de revestimentos metálicos por eletrodeposição 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

questão, devendo-se distinguir densidade de corrente no catodo e no anodo (SANTANA, 2007).

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 (SANTANA et al., 2003). 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 certa densidade de corrente a taxa de deposição do metal mais nobre está relativamente muito mais próximo do seu valor limite do que aquele do metal menos nobre. (SANTANA, 2007; LIMA-NETO et al., 2010). Tendo em vista que, na eletrodeposição anômala temos o fenômeno incomum do metal menos nobre depositando preferencialmente, portanto é esperado que a relação entre a composição da liga e a densidade de corrente também seja incomum (BRENNER, 1963).

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

Na deposição com densidade de corrente catódica, com valores acima ou abaixo da faixa fixada, os depósitos podem apresentar qualidades indesejáveis podendo ser rugosos, escuros, pulverulentos ou frágeis. Aqui, poder-se-ia imaginar que a densidade de corrente mais adequada fosse a de maior valor permitido, pois o tempo de deposição seria mínimo e, conseqüentemente, o rendimento do ponto de vista comercial seria maior. Porém, cabe lembrar que, na prática, as peças que serão revestidas possuem geometrias diversas, existindo muitas vezes, dificuldades em se realizar o cálculo da área para fixação de uma corrente adequada. Além disso, a distribuição de corrente na peça não é uniforme, fazendo com que as densidades de corrente, nas várias regiões da peça, sejam diferentes. Caso este parâmetro não seja levado em consideração, ao se aplicar uma determinada

densidade de corrente, poderão existir regiões na peça cuja densidade de corrente seja inferior ao limite mínimo. Como resultado, será obtido uma deposição com regiões revestidas de qualidade desejada e outras com qualidade não desejada. Assim, na prática, em especial para peças de geometria complexa, é aconselhável a adoção do valor médio da faixa de densidades de correntes recomendadas pelo fornecedor do processo de eletrodeposição em questão (SANTANA et al., 2003).

Segundo a literatura, observa-se que a redução do hidrogênio está relacionada com o aumento da densidade de corrente, uma vez que, esse processo está associado a uma das reações considerada mais importantes que ocorre no catodo. Concomitantemente, a quantidade de hidrogênio reduzido é função da eficiência de corrente catódica ou de deposição, sendo inversamente proporcional a sua eficiência. Na condição de apresentar considerável desprendimento de hidrogênio, o depósito sofrerá algumas interações indesejáveis, e provavelmente será quebradiço e irregular, sob estas condições, os depósitos obtidos geralmente são esponjosos e pouco aderentes. Outra desvantagem da produção de hidrogênio no catodo é que contribui para a formação da corrosão localizada (SANTANA, 2007).

2.4 - Efeito do pH

O termo pH 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. Esse parâmetro operacional no que diz respeito a obtenção de revestimentos metálicos por meio de eletrodeposição, apresenta influências significativas durante o processo de acordo com as variações estudadas (LU et al., 2013).

Os efeitos do pH na composição de uma liga eletrodepositada são específicos e usualmente imprevisível. Em alguns banhos eletrolíticos, o pH tem consideravelmente grande efeito, porém em outros, esse efeito pode passar quase que despercebido sobre a composição do depósito, devido apresentar uma influência mínima. Uma vez que, no eletrólito o fator determinante na composição da liga é a natureza química dos compostos metálicos (BRENNER, 1963; KOCKAR et al., 2013).

No decorrer do processo eletrolítico de soluções aquosas os íons de hidrogênio podem ser descarregados juntamente com os íons metálicos que estão sendo depositados. Íons metálicos simples são apenas um pouco sensível a variações de pH na solução, esta é indicada por uma rápida variação na atividade termodinâmica do íon. Por outro lado, a composição e a estabilidade de muitos complexos em ambos os meios - alcalino e ácido é uma função do pH (BRENNER, 1963). Além disso, o pH de uma solução altera as condições de íons metálicos, que na maioria das vezes, desempenham funções essenciais no controle das propriedades dos revestimentos (LU et al., 2013). Como não é viável estimar estes fatores, não é possível prognosticar o melhor intervalo de pH para uma determinada eletrodeposição, se não, pelo empirismo (SANTANA, et al., 2003). Como consequência, o pH do eletrólito é um dos parâmetros críticos para alcançar as propriedades estruturais e funcionais desejadas (KOCKAR et al., 2013).

Segundo BRENNER (1963), alguns complexos, tais como estanato, zincato, cianetos e aminas que são estáveis em solução alcalina, decompõe-se quando acidificada. Como regra geral, as variações de pH deve ter pouco efeito na composição de ligas depositadas a partir de banhos que contêm os metais com íons simples. Entretanto, deve ter um grande efeito sobre a composição de ligas depositadas a partir de banhos em que os metais originais estavam presentes na forma de complexos com grandes constantes de instabilidade.

A evolução de hidrogênio e sua liberação podem ser prejudiciais na taxa de deposição, na eficiência de corrente catódica, assim como, na estrutura e nas propriedades do revestimento, produzindo depósitos esponjosos ou pulverulentos, com rachaduras ou outros defeitos (COSTA, 2008).

Assim sendo, o pH no banho eletrolítico, desempenha um papel preponderante, influenciando o potencial da carga do hidrogênio, a precipitação das inclusões básicas no resíduo e a composição dos complexos (BRENNER, 1963; SANTANA et al., 2012). Assim como, pode afetar os mecanismos de crescimento, a morfologia, microestrutura e propriedades magnéticas dos revestimentos depositados (LU et al., 2013). A eletrodeposição dos metais do grupo do ferro uns com os outros são dados como exemplos dos efeitos do pH na eletrodeposição anômala (BRENNER, 1963).

2.5 - Eficiência catódica

A eficiência de um processo pode ser analisada sobre 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, 2007).

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 (ZHANG, 2010). A eficiência de corrente é definida como a razão entre a quantidade observada de metais dissolvidos para a quantidade teórica prevista a partir da lei de Faraday, para as mesmas condições especificadas de equivalente eletroquímico, corrente, etc. No entanto, não é simples calcular a eficiência catódica diretamente dos resultados experimentais.

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 (SANTANA, 2007; COSTA, 2008).

2.6 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O princípio do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequenos diâmetros para explorar em todos os pontos a superfície da amostra por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está sincronizada perfeitamente com aquela do feixe incidente. A imagem formada a partir do sinal captado na varredura eletrônica de uma superfície pode apresentar diferentes características, uma vez que, essa

imagem resulta da amplificação de um sinal obtido entre essa interação. Dentre os sinais obtidos, os mais utilizados para obtenção da imagem são originários dos elétrons secundários e/ou elétrons retroespehados (DEDAVID et al., 2007).

Os elétrons secundários no MEV são de baixa energia (< 50 eV), e formarão imagens com alta resolução (3 – 5nm). Os elétrons retroespehados possuem energia que varia entre 50 eV até o valor da energia do elétron primário. Logo, os elétrons retroespehados são de alta energia, oriundo de camadas mais superficiais da amostra (DEDAVID et al., 2007).

O microscópio eletrônico de varredura é um dos instrumentos mais versáteis disponíveis e pode fornecer rapidamente informações para análises da morfologia de microestrutura de uma amostra sólida (ZHOU et al., 2007). Esse microscópio gera uma imagem utilizando elétrons secundários que dá ao espectador a impressão de três dimensões. A principal razão de sua utilidade é a alta resolução que pode ser obtida quando as amostras são observadas (DEDAVID et al., 2007). A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é um método poderoso para a investigação de estruturas de superfície de ligas metálicas. Esta técnica fornece uma grande profundidade de campo, o que significa, que a área da amostra, que pode ser vistos em foco ao mesmo tempo, é realmente muito grande (STADTLÄNDER, 2007).

2.7 - Espectroscopia Dispersiva de Raios-X (EDX)

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

As intensidades de raios-X são medidas por contagem de fótons e a precisão obtida é limitada por um erro estatístico. Para os elementos principais que geralmente não é difícil obter uma precisão superior a $\pm 1\%$ (relativo), mas a precisão analítica global é geralmente mais perto $\pm 2\%$, devido a outros fatores, tais como as incertezas nas composições, os padrões e os erros nas várias correções

que devem ser aplicados aos dados em bruto. A resolução espacial é regida pela penetração e propagação do feixe de elétrons na amostra. Uma vez que, os elétrons que penetram numa massa aproximadamente constante, a resolução espacial é uma função da densidade. As unidades de resolução espacial são microns - não nanômetros. Além disso, é comum a utilização de intermediário (15-20 keV) voltagens de aceleração para garantir os picos que se deseja gravar (HAFNER, 2006).

2.8 - Corrosão

Interações físicas e químicas entre determinado material e o seu meio operacional tem sofrido um significativo processo de deterioração do material envolvido apresentando alterações prejudiciais indesejáveis, como desgaste e modificações estruturais, tornando-os impróprios para o uso. Essa deterioração pode ser considerada como corrosão. A corrosão em geral, consiste em um processo espontâneo que se encontra constantemente modificando a estrutura e as propriedades do material, contribuindo para que sua durabilidade e desempenho não satisfaçam os fins desejados (GENTIL, 1996). Esse processo incide na deterioração dos materiais, geralmente metálicos, pela ação química ou eletroquímica do meio, ocorrida na superfície do material podendo estar ou não associada a esforços mecânicos, que uma vez iniciada, tende a permanecer com progressiva intensidade, levando à rápida degradação do metal. Entretanto, a deterioração pode ocorrer em diversos tipos de materiais, sejam metálicos como os aços ou as ligas, assim como, não metálicos, como concreto, borracha, polímeros e madeira. Devido sua ação com o meio ambiente também é considerada como corrosão (JONES, 1996).

Em alguns casos, se aceita o processo corrosivo como o inverso do processo metalúrgico, tendo como finalidade principal a extração do metal a partir de seus minérios ou de outros compostos, à medida que a corrosão tende a oxidar o metal. Esta corrosão é denominada metálica. Os metais, em geral, são encontrados na natureza na forma de compostos, com exceção do ouro que ocorre no estado elementar, sendo comum a ocorrência de óxidos e sulfetos metálicos. Adicionalmente, os metais tendem a reagir espontaneamente com líquidos e gases

presente no meio ambiente e todos os metais estão sujeitos a ataques corrosivos, se o meio for suficientemente agressivo (GENTIL, 1996).

2.9 - Polarização Potenciodinâmica Linear

Segundo BRENNER (1963), polarização consiste em uma alteração no potencial de um eletrodo produzido durante o processo eletrolítico, ocorrendo que o potencial do ânodo tem como característica tornar-se sempre mais positivo (mais nobre) e o cátodo torna-se mais negativo (menos nobre), quando comparados aos seus respectivos potenciais de eletrodo estáticos. Contudo, a polarização é igual à diferença entre o potencial de eletrodo estático no decorrer do processo de reação do eletrodo específico e o potencial dinâmico, isso a uma densidade de corrente especificada.

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

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

2.10 - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica vem se tornando muito popular em diversas áreas, pois uma série de informações podem ser obtidas quando se aplicam medidas de impedância em corrente alternada para avaliar sistemas eletroquímicos (SILVA, 2013). Ela é uma técnica de caracterização elétrica (CARVALHO, 2006), fornece uma visão completa e detalhada das

características elétricas da interface eletrodo/solução, e estas informações são de grande interesse na eletroquímica aplicada ou básica. (SANTOS, 2012).

Segundo LAISA (1999), a técnica de impedância eletroquímica estuda a resposta do sistema para a aplicação de um sinal periódico de baixa amplitude. Estas medições são realizadas em diferentes frequências em corrente alternada. A análise da resposta contém informações sobre a interface, a sua estrutura e as reações que ocorrem no sistema, além de fornecer importantes informações sobre características eletroquímicas do processo de degradação (DAMBORENEA, 2002; CARVALHO et al., 2006).

Atualmente, a Impedância Eletroquímica é utilizada em ampla gama de estudos, abrangendo desde o transporte eletrônico em dispositivos semicondutores até o estudo de processos cinéticos eletroquímicos das mais diferentes naturezas, ou seja, processos que ocorrem em baterias de íons lítio, células fotovoltaicas, sistemas de corrosão e/ou processos eletrocatalíticos. A vantagem desta técnica reside no fato de a mesma exibir um estado estacionário (RIES, 2003). Comumente utilizado para descrever respostas de sistemas compostos por capacitâncias, resistências e indutâncias, teve ampliação para os sistemas eletroquímicos (CARVALHO, 2006).

A impedância eletroquímica é interpretada pelos processos físicos que ocorrem no sistema ou por meio de gráficos. O gráfico $Z = Z' + Z''$, parte real e parte imaginária, respectivamente, medido a diferentes frequências são chamados de Diagrama de Nyquist (RIBEIRO, 2015). O Diagrama de Nyquist consiste em uma série de pontos, que representam a grandeza e a direção do vetor de impedância para cada faixa de frequência.

2.11 - Planejamento Experimental

A possibilidade de obtenção de uma grande quantidade de dados numéricos tem crescido em todas as áreas da ciência, devido ao desenvolvimento de novas técnicas e instrumentação que permitem uma resposta de forma mais rápida. Assim, a aplicação de ferramentas estatísticas ocupa um espaço fundamental, principalmente para explorar e entender uma gama crescente de dados e informações originadas de um processo.

O planejamento fatorial é uma ferramenta estatística importante e simples, porém, pouco empregada na eletroquímica. Muito embora, essa técnica nos últimos anos vem sendo utilizada nessa área como relatado por LIMA (2015). Por meio dessa técnica, pesquisadores de diferentes áreas podem determinar com grande precisão as variáveis que exercem maior influência no desempenho de um determinado processo (LIMA, 2015), dentre as principais vantagens em relação aos métodos convencionais temos:

- Redução da variação do processo e melhor concordância entre os valores nominais obtidos e os valores pretendidos;
- Redução do tempo do processo;
- Redução do custo operacional;
- Melhoria no rendimento do processo.

Esta técnica apresenta como características eficiência e economia no processo experimental, assim como, aplicabilidade de métodos estatísticos na análise dos dados obtidos, resultando em objetividade científica nas conclusões. Conseqüentemente, é obtido um modelo matemático confiável e apropriado para descrever/ou reproduzir certo fenômeno, utilizando quantidades mínimas de experimentos (SANTANA et al., 2007).

O planejamento fatorial é utilizado frequentemente quando se tem duas ou mais variáveis independentes (de entrada). Ele permite uma combinação de todas as variáveis, sujeita a todas as combinações das demais (PEDROZO, 2011).

Usualmente, é interessante realizar um planejamento com dois níveis, no máximo três. O uso de mais níveis aumentaria significadamente o número de pontos experimentais, fato esse que se quer evitar quando se propõe tal planejamento. A representação de um planejamento fatorial com dois níveis é 2^k , onde 2 significa o número de níveis e k o número de fatores (variáveis). Esses níveis são chamados de baixo e alto, sendo representados, por convenção, como (-) e (+), respectivamente. Segundo SANTANA et al. (2007), planejamento fatorial com dois níveis supõe uma linearidade nos efeitos dos fatores.

De modo a estimar todos os parâmetros fornecidos pelo modelo matemático, mais pontos devem ser adicionados ao planejamento fatorial de dois níveis. Esses pontos correspondem a pontos centrais, uma vez que eles não afetam as estimativas usais dos efeitos. Devem-se considerar fatores quantitativos (SANTANA,

2007). Planejamento fatorial 2^k com pontos centrais é útil para testar se o modelo matemático de primeira ordem é capaz de ajustar a superfície de resposta, além disso, esse planejamento também é utilizado em situação de impossibilidade de replicações nos pontos do planejamento.

No caso da função matemática de primeira ordem não ajustar a superfície de resposta é necessário adicionar pontos axiais ao planejamento, consistindo em um planejamento rotacional com configuração estrela, também conhecido como Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) (CAMORIM, 2008). No DCCR o α (alfa) é a distância do centro do delineamento até os pontos axiais. O parâmetro α garante a rotação do DCCR sendo dependente do número de pontos existentes na porção fatorial do delineamento. O planejamento fatorial 2^2 DCCR apresenta uma maior vantagem sobre o planejamento 2^2 , pois no DCCR há interação entre os níveis superior, inferior, o ponto central e os pontos axiais, já no 2^2 há apenas interação entre os níveis inferior e superior.

A observação dos efeitos de variáveis e interações entre elas é de extrema importância para entender os processos que estão sendo monitorados em um determinado processo. Quando é empregada uma otimização univariada, não é possível detectar interações entre as variáveis estudadas. Sendo que, o planejamento fatorial é a única maneira de prever interação entre os fatores. Essa técnica é particularmente útil nas fases iniciais de um trabalho experimental, quando se têm muitas variáveis a se investigar.

CAPÍTULO 3

3 - METODOLOGIA

Neste capítulo são mostrados os procedimentos metodológicos utilizados para preparação, obtenção e caracterização da liga Ni-Co-Fe.

3.1 - Preparação do Banho Eletroquímico

O banho eletroquímico utilizado na eletrodeposição da liga de Ni-Co-Fe foi constituído pelos seguintes reagentes: citrato de sódio 0,35 M, sulfato de cobalto 0,10 M, sulfato de níquel 0,15 M, sulfato de ferro 0,05 M, ácido bórico 0,40 M. O pH do banho foi ajustado adicionando-se hidróxido de amônio (NH₄OH) ou ácido sulfúrico (H₂SO₄). A composição química do banho está resumida na Tabela 1.

Tabela 1. Composição química do banho eletrolítico para eletrodeposição da liga Ni-Co-Fe.

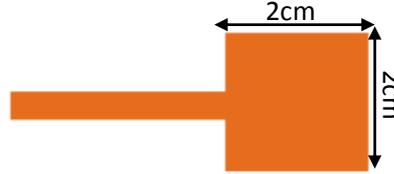
Reagentes	Concentração/M	Formula molecular	Função
Citrato de Sódio	0,35	C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ .2H ₂ O	Complexante
Sulfato de Níquel	0,15	NiSO ₄ .6H ₂ O	Fonte de níquel
Sulfato de Cobalto	0,10	CoSO ₄ .7H ₂ O	Fonte de Cobalto
Sulfato de Ferro	0,05	Fe(NH ₄)(SO ₄) ₂ .12H ₂ O	Fonte de ferro
Àcido Bórico	0,40	H ₃ BO ₃	Estabilizador

3.2 - Preparação do substrato

O substrato utilizado foi uma placa quadrática de cobre com área superficial equivalente a 4cm² cada face, como a eletrodeposição foi realizada nas duas faces totalizando uma área de 8cm², e espessura aproximadamente 0,5mm, Figura 1. Esta foi inicialmente polida com lixa de granulação 400, 600 e 1200 mesh e, em seguida, foi feito um tratamento químico, mergulhando esse substrato (eletrodo de trabalho)

em soluções de 10% de NaOH para remover algum alcali residual (impurezas) e de 1% de H₂SO₄ para ativar a superfície.

Figura 1: Substrato utilizado na eletrodeposição da liga Ni-Co-Fe



Fonte: Arquivo pessoal

3.3 - Planejamento Experimental Fatorial

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

No processo experimental para a eletrodeposição da liga Ni-Co-Fe foi usado o planejamento composto central rotacional (DCCR) 2², contendo 2 pontos centrais e 4 pontos axiais, totalizando 10 experimentos. Este planejamento consiste em 2 níveis e 2 variáveis (Tabela 2), e com essa configuração analisamos a interação entre os níveis superior, inferior e o ponto central, como pode ser vista na Tabela 3.

Tabela 2. Planejamento fatorial 2² DCCR apresentando suas respectivas variáveis e níveis.

Variáveis \ Níveis	(- α)	(-)	0	(+)	(α)
	-1,41	-1	0	1	1,41
Densidade De Corrente(mA/cm ²)	15,50	30	65	100	114,50
pH	4,88	5,5	7,0	8,5	9,12

O valor de α foi definido em função do número de variáveis independentes, através da Equação (1):

$$\alpha = (2^n)^{1/4} = 1,41 \quad (1)$$

Onde, n é o número de variáveis independentes (CAMORIM, 2008; MATTIETTO & MATTA, 2012).

Tabela 3. Variáveis e níveis reais e codificados para o planejamento fatorial 2^2 DCCR.

Exp.	Valores codificados		Valores reais	
	j (mA/cm ²)	pH	j (mA/cm ²)	pH
01	-1	-1	30	5,5
02	1	-1	100	5,5
03	-1	1	30	8,5
04	1	1	100	8,5
05	0	-1,41	65	4,88
06	0	1,41	65	9,12
07	-1,41	0	15,5	7,0
08	1,41	0	114,5	7,0
09(PC)	0	0	65	7,0
10(PC)	0	0	65	7,0

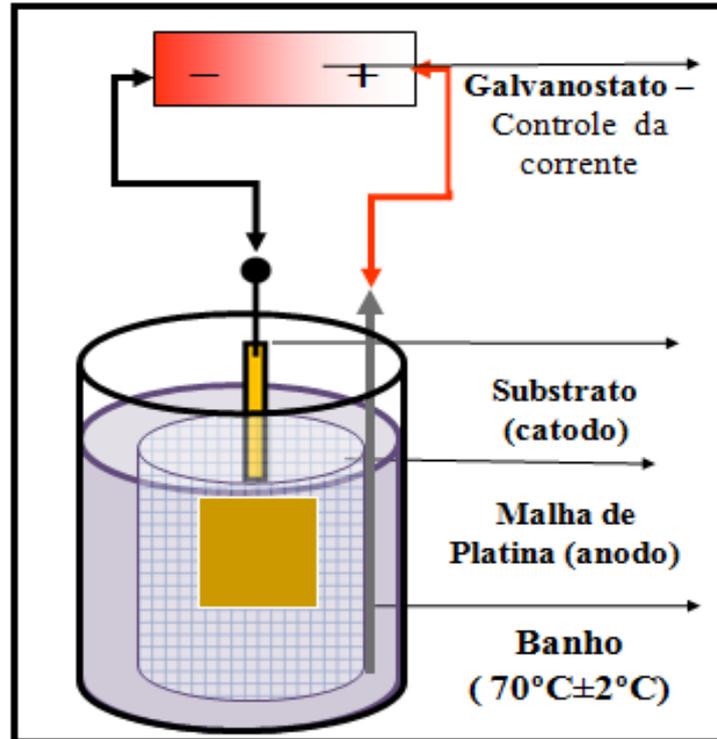
j = Densidade de corrente.

3.4 - Ensaio de Eletrodeposição

A eletrodeposição foi realizada em um galvanostato e rotatório sobre o substrato quadrado de cobre, operando como o catodo, que foi inserido no interior de um eletrodo cilíndrico de platina (operando como anodo). No processo de eletrodeposição foi utilizado para o controle da densidade de corrente, um potenciostato/galvanostato PGSTAT 30 da Autolab. As deposições foram realizadas usando os parâmetros descritos na Tabela 2, foi utilizada uma carga de 300 Coulomb, a temperatura foi mantida constante em $70^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, e para o controle dessa temperatura foi utilizado um termostato MTA KUTESZ MD2; a agitação mecânica foi mantida constante em 30 rpm, mediante o uso de um eletrodo rotativo EG&G PARC 616. A eletrodeposição foi realizada numa célula eletroquímica com o

substrato (eletrodo de trabalho) e a malha de platina (contra eletrodo), imersos no banho eletrolítico (80 ml), Figura 2.

Figura 2: Modelo esquemático do processo de Eletrodeposição.



Fonte: Arquivo pessoal

3.5 - Caracterização das ligas

As ligas Ni-Co-Fe foram caracterizadas quanto a sua cristalografia, microdureza, espessura de revestimento, eficiência catódica, sua composição química, sua morfologia e a resistência à corrosão.

3.5.1- Difração de Raios-X da liga Ni-Co-Fe

A caracterização da propriedade cristalina foi realizada pela técnica de Difração de Raios - X (DRX), utilizando o equipamento SHIMADZU XRD-6100, com a radiação K-alfa do Cobre, ($\text{CuK}\alpha$; $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) em 30 keV e 30 mA, com faixa de varredura de 20° a 90° - filme fino.

Figura 3: Difratoograma de Raios – X (DRX), utilizado na análise da fase cristalográfica da liga Ni-Co-Fe.



Fonte: Arquivo pessoal

3.5.2 - Composição da liga por Energia Dispersiva de Raios-X

Para a determinação da composição química e espessura dos revestimentos obtidos na eletrodeposição da liga Ni-Co-Fe, foi utilizado o aparelho de Energia Dispersiva de Raios – X (EDX) utilizando um espectrômetro digital SHIMADZU, modelo 720.

Figura 4: Espectrômetro de Energia Dispersiva (EDX) utilizado na análise de composição e espessuras dos revestimentos.



Fonte: Arquivo pessoal

3.5.3 - Morfologia da liga Ni-Co-Fe

O estudo superficial dos revestimentos foi realizado por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), utilizando um microscópio TESCAN 55XL. As micrografias superficiais foram realizadas sem que as amostras sofressem qualquer tipo de tratamento anterior, como polimento ou ataque químico superficial. Esta análise mostra o comportamento da superfície do revestimento em forma de imagem. Tem como principal objetivo avaliar a presença ou ausência de micro rachaduras e/ou nódulos nos depósitos.

Figura 5: Microscópio TESCAN 55XL utilizado na microscopia eletrônica de varredura (MEV).



Fonte: Arquivo Pessoal

3.5.4 - Microdureza

A análise de microdureza dos revestimentos eletrodepositado foi realizada com auxílio do Microdurômetro HMV-G20ST da SHIMADZU, com carga de 10 gf e tempo de permanência de 20 segundos. No entanto, foram realizadas cinco medidas de microdureza para cada revestimento.

Figura 6: Microdurômetro: HMV-G20ST da SHIMADZU.

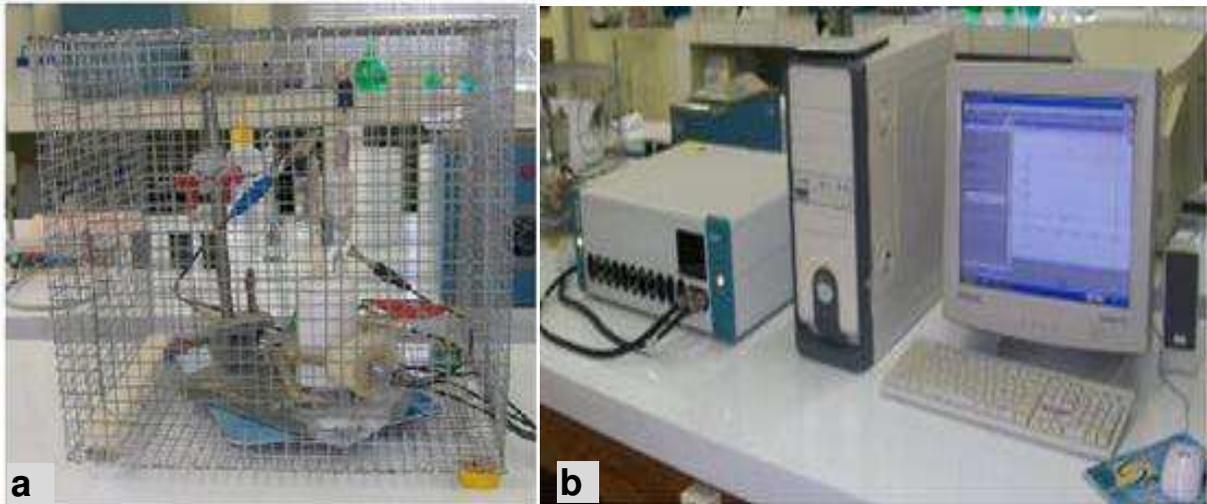


Fonte: Arquivo pessoal

3.5.5 - Ensaio de corrosão

As medidas eletroquímicas de corrosão foram realizadas em uma célula eletroquímica de três eletrodos. Foram utilizadas as medidas de polarização potenciodinâmica linear (PPL) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) para avaliar a resistência à corrosão da liga estudada. Nas medidas de polarização foi utilizado um potenciostato/galvanostato PG STAT 30 da AUTOLAB conectado ao *software GPES*. O eletrodo de trabalho foi um substrato de cobre revestido com a liga de Ni-Co-Fe. Como eletrodo de referência foi utilizado o eletrodo de calomelano saturado (ECS) e como contra eletrodo um fio de platina em espiral. Todos os testes de corrosão eletroquímica foram realizados em meio corrosivo contendo 3,5% de NaCl em solução de temperatura ambiente (aproximadamente 25°C), e a taxa de varredura foi de 0,001Vs⁻¹. As medidas de impedância eletroquímicas foram realizadas utilizando um potenciostato/galvanostato PG STAT 30 da AUTOLAB conectado ao *software FRA*, usando como meio corrosivo uma solução de 3,5% de NaCl a temperatura ambiente (23°C ± 2°C) com uma amplitude de sinal de tensão de 0,01 V e uma faixa de frequência de 10KHz a 0,01Hz.

Figura 7: Equipamentos e materiais utilizados no ensaio de corrosão. a) gaiola de Faraday e os respectivos eletrodos utilizados no ensaio de corrosão, b) POTENCIOSTATO/GALVANOSTATO conectado ao software GPES.



Fonte: Arquivo Pessoal

3.5.6 - Eficiência de Corrente Catódica

A eficiência de corrente (EC) é definida como a porcentagem da corrente total que é utilizada na deposição do metal, levando em consideração a massa do depósito que é a diferença entre a massa do substrato antes da eletrodeposição e depois da eletrodeposição com uma precisão de 0,1mg; Esta eficiência foi calculada de acordo a Equação (2):

$$EC = \frac{\text{massa do depósito}}{\text{massa teórica (da Lei de Faraday)}} \times 100 \quad (2)$$

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

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

CAPÍTULO 4

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são mostrados os resultados do efeito da densidade de corrente e do pH do banho eletrolítico na otimização e caracterização dos revestimentos.

4.1 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA POR ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDX)

Os dados apresentados na Tabela 4 foram obtidos usando um espectrômetro de fluorescência por Energia Dispersiva de Raios-X (EDX), onde é possível observar uma variação significativa nos percentuais dos metais presente na liga Ni-Co-Fe, assim como, a espessura dos revestimentos obtidos.

Tabela 4. EDX, valores da composição química da liga Ni-Co-Fe e espessura.

Experimento	j (mA/cm ²)	pH	Ni(wt%)	Co (wt%)	Fe (wt%)	Espessura (μ m)
01	-1(30)	-1(5,5)	24	53,5	22,5	19,65
02	1(100)	-1(5,5)	40,2	45,2	14,6	13,26
03	-1(30)	1(8,5)	73,9	10,2	15,9	19,97
04	1(100)	1(8,5)	78,2	8,4	13,4	11,54
05	0(65)	-α(4,88)	23,5	53,7	22,8	18,32
06	0(65)	α (9,12)	67,7	14,5	17,8	12,52
07	- α (15,50)	0(7,0)	55,8	30,6	13,6	13,93
08	α (114,50)	0(7,0)	80,8	11,8	7,4	8,41
09	0(65)	0(7,0)	81,3	13,9	4,8	10,81
10	0(65)	0(7,0)	81,9	13,2	4,9	10,05

j = Densidade de corrente.

A Tabela 4 apresenta a relação da composição química da liga Ni-Co-Fe com os parâmetros operacionais pH e densidade de corrente utilizados na eletrodeposição. Contudo, é possível identificar que nos experimentos 01, 02 e 05 ($\text{Ni}_{24}\text{Co}_{53,5}\text{Fe}_{22,5}$, $\text{Ni}_{40,2}\text{Co}_{45,2}\text{Fe}_{14,6}$ e $\text{Ni}_{23,5}\text{Co}_{53,7}\text{Fe}_{22,8}$) cujos revestimentos foram obtidos em banhos eletrolíticos de caráter ácidos, têm-se observado, que nessas condições o cobalto deposita-se preferencialmente na liga Ni-Co-Fe. Simultaneamente, nesses experimentos, para uma densidade de corrente de $100\text{mA}/\text{cm}^2$ observou-se uma elevação acentuada do teor de níquel na liga.

Por outro lado, em condições operacionais alcalinas, observa-se que nos experimentos 03, 04 e 06 ($\text{Ni}_{73,9}\text{Co}_{10,2}\text{Fe}_{15,9}$, $\text{Ni}_{78,2}\text{Co}_{8,4}\text{Fe}_{13,4}$ e $\text{Ni}_{67,7}\text{Co}_{14,5}\text{Fe}_{17,8}$ respectivamente) o metal preferencialmente depositado é o níquel, apresentando os maiores percentuais em peso (wt%) de composição química na liga eletrodepositada. Adicionalmente, com o aumento da densidade de corrente, observa-se uma tendência significativa de depositar níquel, porém, o percentual de cobalto tende a diminuir. Comportamento também observado em experimentos com valores de pH elevados, assim como também, indica os experimentos 07, 08 e 09 ($\text{Ni}_{55,8}\text{Co}_{30,6}\text{Fe}_{13,6}$, $\text{Ni}_{80,8}\text{Co}_{11,8}\text{Fe}_{7,4}$ e $\text{Ni}_{76,2}\text{Co}_{14,9}\text{Fe}_{8,9}$), os quais apresentam banho eletrolítico de pH 7.0, tornando evidente a influência da densidade de corrente na composição da liga. Um comportamento semelhante também foi observado e estudado por YANG (2015).

Observa-se que em menores densidade de corrente ($15,50\text{mA}/\text{cm}^2$), a liga apresenta um teor de níquel moderado, por outro lado, no nível mais alto de densidade de corrente ($114,50\text{mA}/\text{cm}^2$), o níquel atinge o percentual máximo de composição entre todos os experimentos realizados. Analogamente, com relação ao percentual de ferro (wt%) na liga Ni-Co-Fe, pode-se observar que o ferro deposita preferencialmente em relação ao cobalto nos experimentos de pH 8.5 e 9.12 ($\text{Ni}_{73,9}\text{Co}_{10,2}\text{Fe}_{15,9}$, $\text{Ni}_{78,2}\text{Co}_{8,4}\text{Fe}_{13,4}$ e $\text{Ni}_{67,7}\text{Co}_{14,5}\text{Fe}_{17,8}$).

Na Tabela 4 também é possível observar a influência dos parâmetros operacionais utilizados com a espessura dos revestimentos da liga Ni-Co-Fe. Assim, os depósitos de maior espessura (μm) foram observados nos experimentos com níveis de pH e densidade de corrente baixo (experimento 01, 03 e 05), os quais apresentam os valores $19,65\mu\text{m}$, $19,97\mu\text{m}$ e $18,32\mu\text{m}$ respectivamente, sendo que nos experimentos 01 e 05 esse comportamento pode está associado ao teor de cobalto na liga eletrodepositada, assim como, o pH do banho eletrolítico.

A avaliação estatística e validação do modelo foram verificadas pelo teste de Fisher para análise de variância (JIAN-PING, et al., 2007; SANTANA, et al., 2007). As Tabelas 5, 6, 7 demonstram que os modelos estatísticos são significativos para $P < 0,05$, em pelo menos um dos fatores, os quais são representados em destaque. Na análise de variância ANOVA (Tabela 5) demonstra que para o teor de níquel (wt%), os revestimentos obtidos é influenciado significativamente pela densidade de corrente (L), pH (L) e o pH (Q), apresentando grau de confiabilidade de $R^2 = 0,97$.

Portanto, na Figura 8 está representada a superfície de resposta do teor de níquel na liga Ni-Co-Fe em função da densidade de corrente e pH da solução eletrolítica. É possível observar na superfície de resposta a região qual o níquel deposita preferencialmente de acordo com o planejamento experimental. O níquel deposita preferencialmente nas regiões de alta densidade de corrente e pH do banho.

Figura 8: Superfície de resposta (MSR) referente ao teor de níquel (wt%) na liga Ni-Co-Fe.

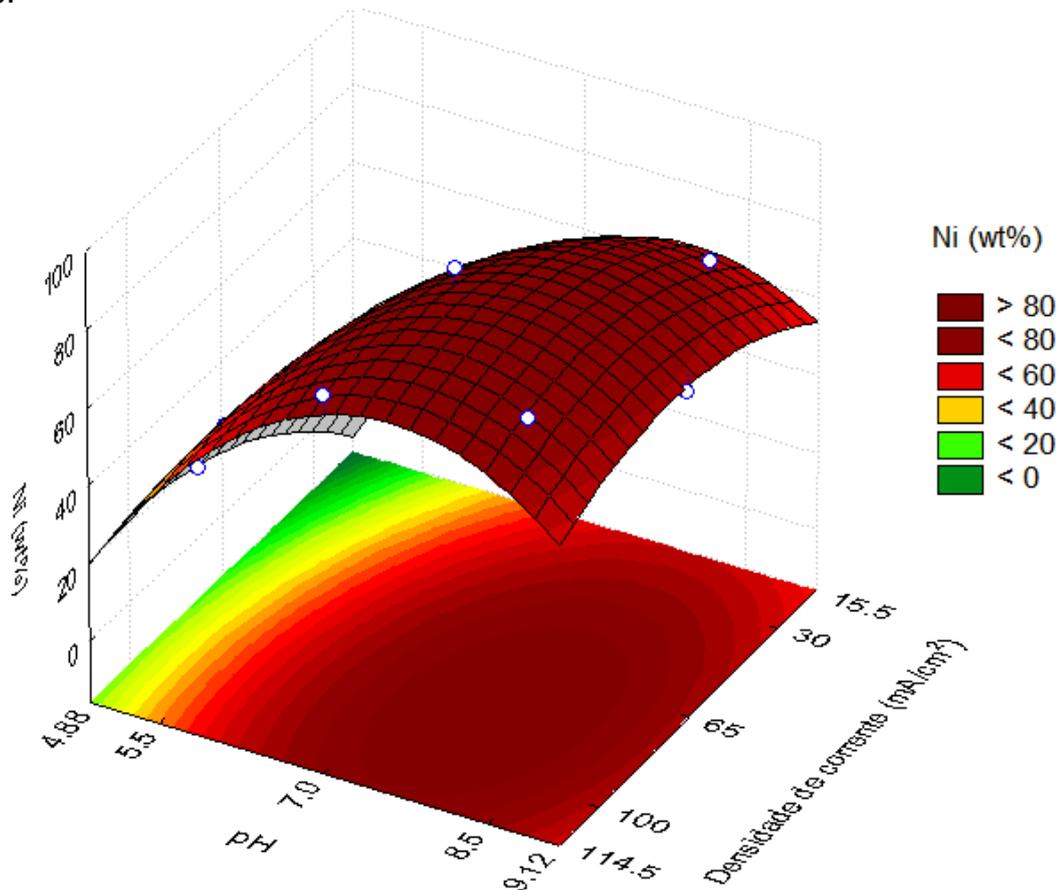
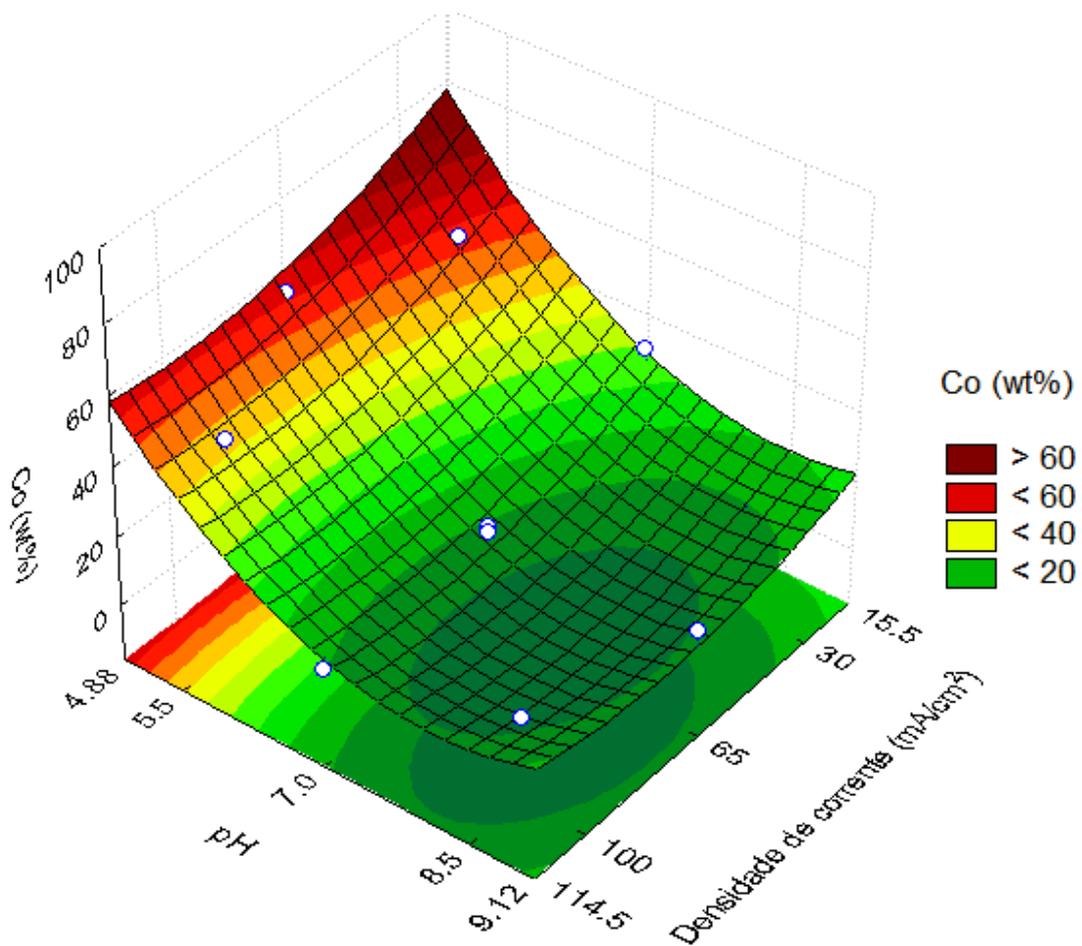


Tabela 5. Tabela da ANOVA para o teor de Níquel (wt%), $R^2 = 0,97$

	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	F	P
DC (L)	389,667	1	389,667	11,273	0,03
DC (Q)	169,092	1	169,092	4,892	0,09
pH (L)	2829,248	1	2829,248	81,847	8,27E ⁻⁴
pH (Q)	1393,012	1	1393,012	40,298	3,15E ⁻³
DC (L) e pH (L)	35,403	1	35,403	1,024	0,37
Erro residual	138,269	4	34,567		
Soma total	4795,876	9			

DC = Densidade de Corrente.

Figura 9: Superfície de resposta referente ao teor de cobalto (wt%) na liga Ni-Co-Fe.



Na Figura 9 está representada a superfície de resposta (MSR) correspondente ao teor de cobalto (wt%) na liga Ni-Co-Fe em função da densidade de corrente e pH da solução eletrolítica. Pode-se observar que o cobalto deposita preferencialmente em níveis baixo de densidade de corrente e pH. Na análise de variância ANOVA (Tabela 6) demonstra que para o teor de cobalto (wt%) presente nos revestimentos é influenciado significativamente pelo pH (L) e o pH (Q), apresentando grau de confiabilidade com $R^2 = 0,96$.

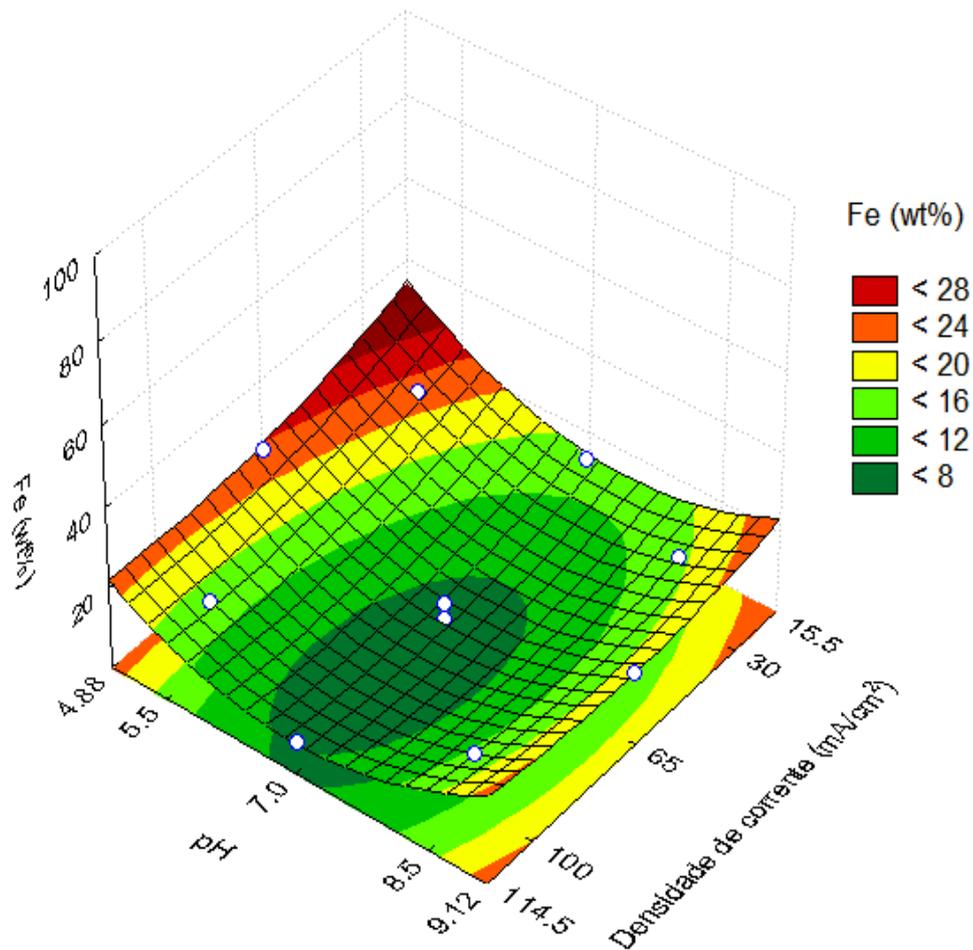
Tabela 6. Tabela da ANOVA para o teor de Cobalto (wt%), $R^2 = 0,96$.

	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	F	P
DC (L)	168,018	1	168,018	5,819	0,07
DC (Q)	72,656	1	72,656	2,516	0,19
pH (L)	2297,532	1	2297,532	79,576	8,73E-4
pH (Q)	499,264	1	499,264	17,292	0,01
DC (L) e pH (L)	10,563	1	10,563	0,366	0,58
Erro residual	115,488	4	28,872		
Soma total	3092,080	9			

DC = Densidade de Corrente.

Na Figura 10 está representada a superfície de resposta (MSR) do teor de ferro (wt%) na liga Ni-Co-Fe em função da densidade de corrente e pH da solução eletrolítica. Pode-se observar que o entre os teores de ferro nas ligas o que apresentou maior valor foi em níveis baixo de densidade de corrente e pH. Na análise de variância ANOVA (Tabela 7) demonstra que para o teor de ferro (wt%) os revestimentos obtidos são influenciados significativamente pela densidade de corrente pH (L) e o pH (Q), apresentando grau de confiabilidade com $R^2 = 0,96$.

Figura 10: Superfície de resposta (MSR) referente ao teor de ferro (wt%) na liga Ni-Co-Fe.



.Tabela 7. Tabela da ANOVA para o teor de ferro (wt%), $R^2 = 0,96$.

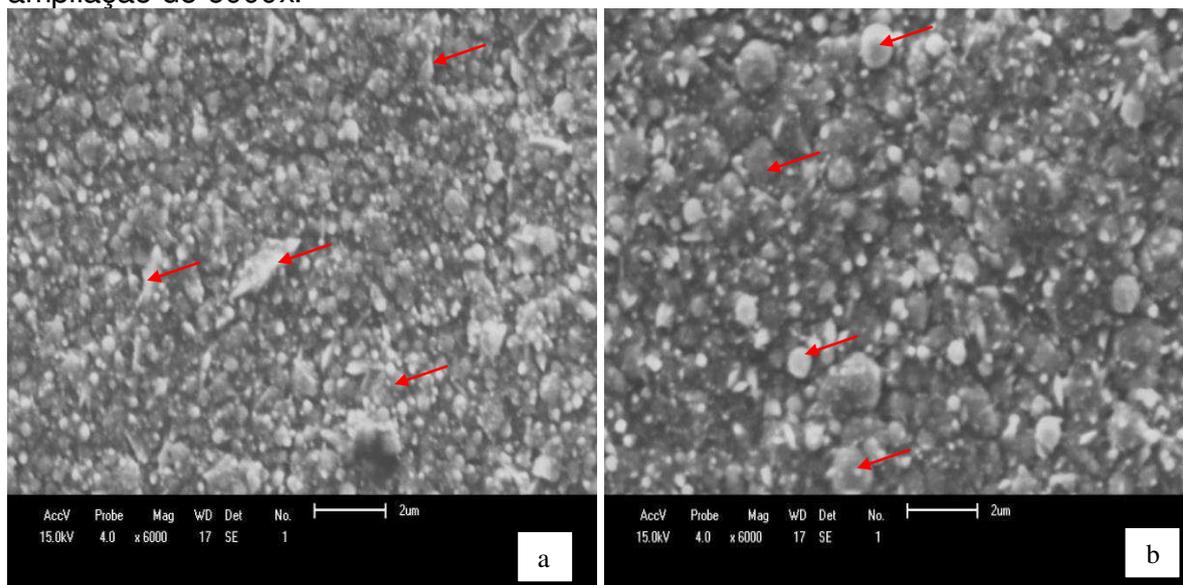
	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	F	P
DC(L)	45,9387	1	45,9387	16,692	0,02
DC (Q)	20,0676	1	20,0676	7,291	0,05
pH (L)	27,6476	1	27,6476	10,046	0,03
pH (Q)	224,3662	1	224,3662	81,522	8,33E-4
DC (L) e pH (L)	7,2900	1	7,2900	2,649	0,18
Erro residual	11,0089	4	2,7522		
Soma total	320,6760	9			

DC = Densidade de Corrente.

4.2 - ANÁLISE DE MORFOLOGIA SUPERFICIAL DA LIGA Ni-Co-Fe

As Figuras 11a, 11b e 12 mostram as análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da liga Ni-Co-Fe referente aos experimentos 02, 08 e 05 respectivamente avaliando a morfologia nesses revestimentos da seguinte forma: para o menor, o intermediário e o maior teor de níquel estudado.

Figura 11: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da liga Ní-Co-Fe para o intermediário e maior teor de níquel a) pH 5.50 e densidade de corrente 100mA/cm² com ampliação de 6000x, b) pH 7.00 e densidade de corrente 114.5mA/cm² com ampliação de 6000x.

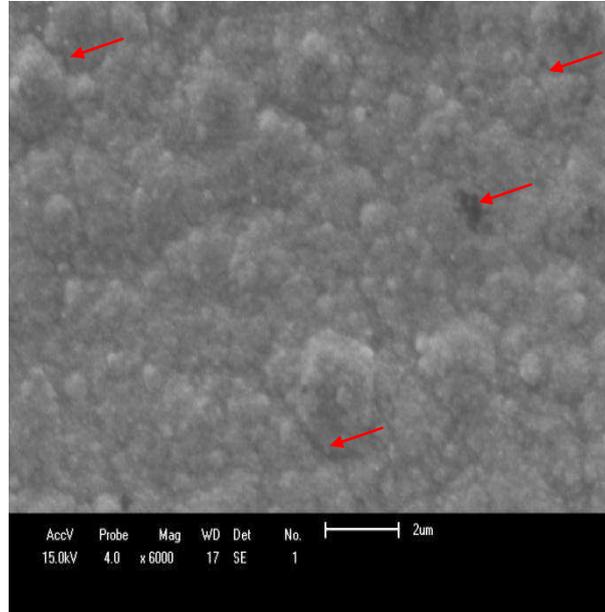


Pode-se observar na Figura 11a, que a liga que apresenta valor intermediário de níquel (40,2 wt%) tem como característica o surgimento de uma morfologia no formato de agulha. No entanto, na Figura 11b, observa-se a microscopia eletrônica de varredura da liga Ni-Co-Fe que compõe o maior teor de níquel estudado, apresentando de micro nódulos em formato esférico.

Na Figura 12 mostra que na superfície eletrodepositada houve o aparecimento de nano nódulos em formato de aglomerados quase esférico, assim como, uma leve tendência de estrutura morfológica no formato de couve-flor (experimento Ni_{23,5}Co_{53,7}Fe_{22,8}), comportamento observado apenas na liga Ni-Co-Fe cujo pH 4.88 foi o menor dentre o intervalo estudado, assim como, o menor teor de níquel presente entre todos os experimentos. Comportamento esse que pode está

diretamente associado à composição química do revestimento e, especificamente, ao teor de cobalto na liga Ni-Co-Fe (Tabela 4).

Figura 12: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da liga Ni-Co-Fe para o menor teor de níquel. pH 4.88 e densidade de corrente 65mA/cm² com ampliação de 6000x.



Assim, nota-se que o comportamento da superfície varia à medida que o teor de níquel é alterado. Além disso, a ausência de fissuras indica que o revestimento não teve uma hidrogenação significativa (ARGAÑARAZ, et al., 2012). No entanto, esse comportamento pode estar associado à ação devido a adição do agente estabilizador ácido bórico no banho eletrolítico. Embora a Figura 12 apresente uma leve incidência de fendas (fissuras), oriundo do pH do banho de deposição e do teor de cobalto na liga.

4.3 - EFICIÊNCIA CATÓDICA E MICRODUREZA

Na Tabela 8 estão os valores correspondentes à eficiência de corrente catódica da liga eletrodepositada, assim como, a microdureza dos revestimentos. Pode-se observar que o revestimento que apresentou maior eficiência de corrente catódica foi obtido no experimento 03 (Ni_{73,9}Co_{10,2}Fe_{15,9}) com elevado teor de níquel, e de acordo com a Figura 13 os maiores valores de eficiência de corrente foram com

a diminuição da densidade de corrente e o aumento do pH, com isso, fica evidente que tanto a densidade de corrente como o pH influenciaram na eficiência.

Para os resultados de microdureza, observa-se que o revestimento que apresentou maior valor de microdureza (634,40 Hv), foi no experimento 03 ($\text{Ni}_{73,9}\text{Co}_{10,2}\text{Fe}_{15,9}$) com pH 8.5 e densidade de corrente 30 mA/cm².

Tabela 8. Valores de Eficiência Catódica e Microdureza da liga Ni-Co-Fe.

Experimento	J (mA/cm ²)	pH	Eficiência (%)	Microdureza (Vickers)
01	-1 (30)	-1(5,5)	74,5	118,80
02	1(100)	-1(5,5)	56,1	452,00
03	-1(30)	1(8,5)	85,0	634,40
04	1(100)	1(8,5)	64,8	612,33
05	0(65)	-1,41(4,88)	67,1	527,20
06	0(65)	1,41(9,12)	81,0	532,60
07	-1,41(15,5)	0(7,0)	72,3	497,67
08	1,41(114,5)	0(7,0)	52,9	499,67
09	0(65)	0(7,0)	64,5	546,00
10	0(65)	0(7,0)	64,0	525,33

J = Densidade de corrente.

Na análise de variância ANOVA (Tabela 9) demonstra que para a eficiência de corrente catódica os revestimentos obtidos sofrem influências significativa da densidade de corrente (L), do pH (L) e do pH (Q), apresentando grau de confiabilidade com $R^2 = 0,96$. Portanto, de acordo com a Figura 13, os experimentos com melhores resultados de Eficiência de corrente catódica foram observados nas regiões de menores densidade de corrente e maiores valores de pH.

Figura 13: Superfície de respostas referente à Eficiência de corrente catódica em função da interação entre a densidade de corrente e o pH.

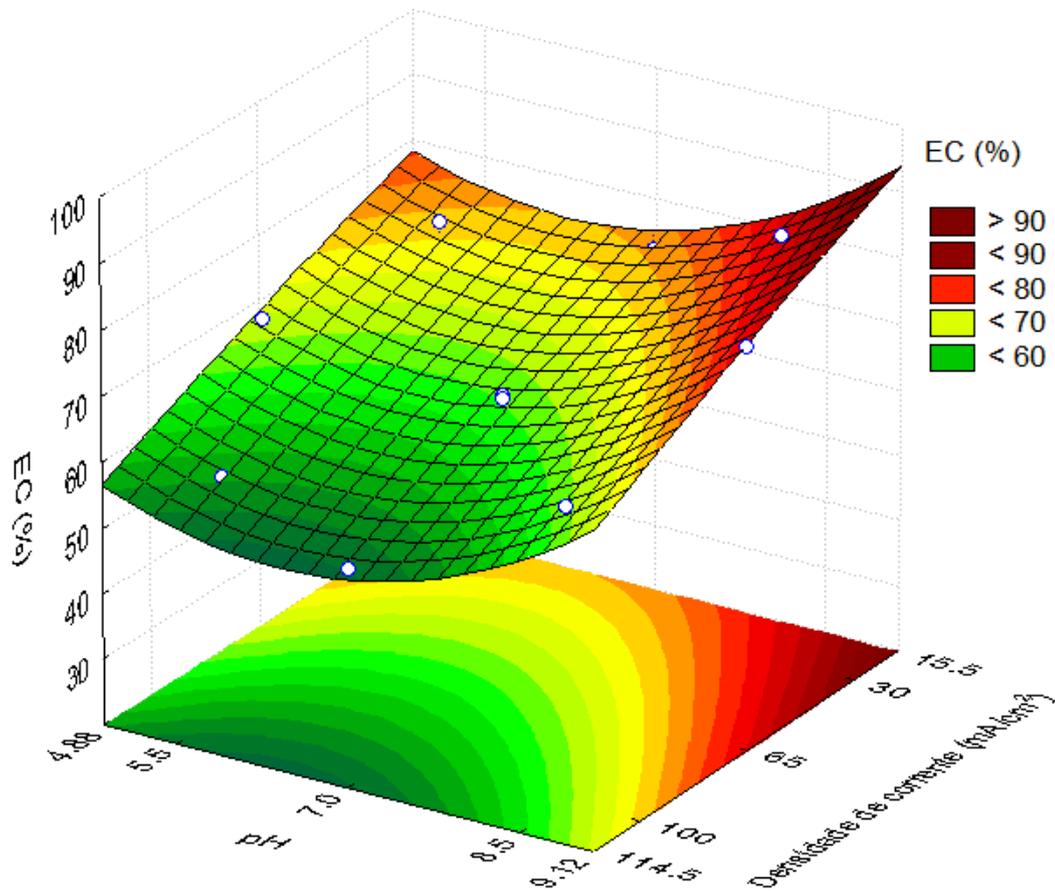


Tabela 9. Tabela da ANOVA para EC, $R^2 = 0,97$.

	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	F	P
DC (L)	545,364	1	545,364	101,195	5,49E-4
DC (Q)	0,671	1	0,671	0,124	0,74
pH (L)	188,732	1	188,732	35,020	4,08E-3
pH (Q)	131,058	1	131,058	24,318	7,87E-3
DC (L) e pH (L)	0,810	1	0,810	0,150	0,72
Erro residual	21,557	4	5,389		
Soma total	927,176	9			

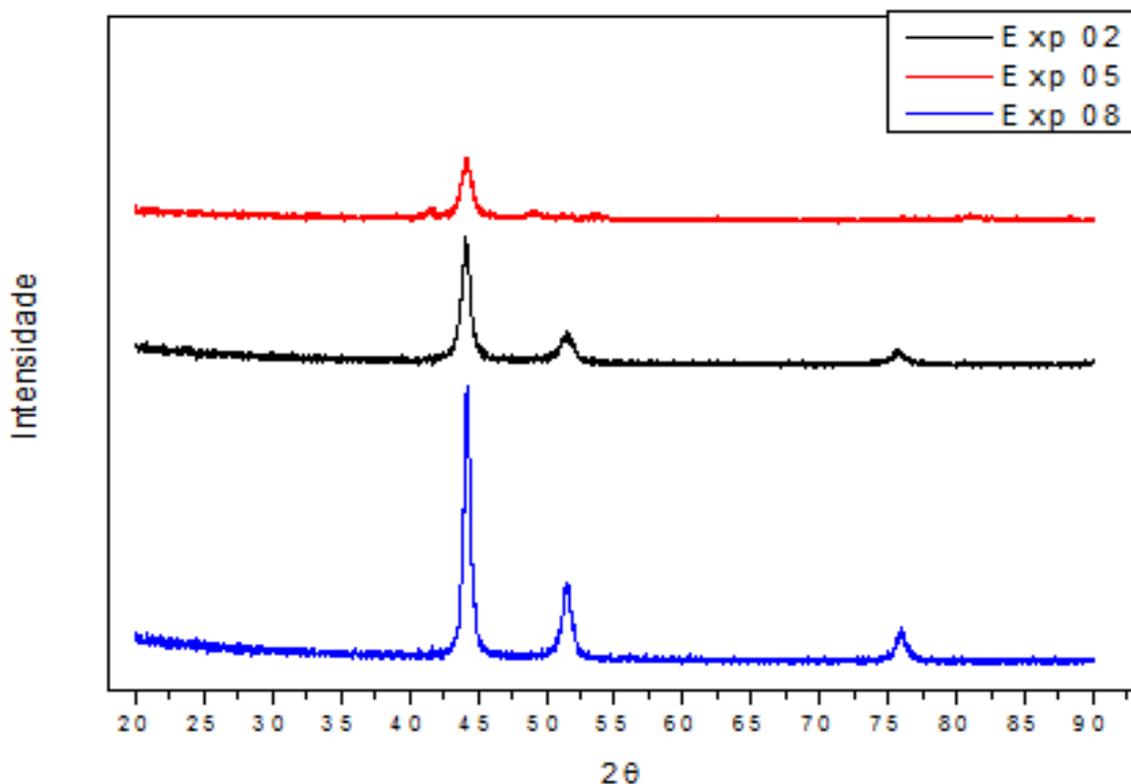
DC = Densidade de Corrente.

4.4 - CARACTERIZAÇÃO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

As análises de Difractometria de Raios-X foram realizadas mediante composição química da liga Ni-Co-Fe, especificamente para os revestimentos que apresentaram os teores de níquel menor, intermediário e o maior. Na Figura 14 observa-se que as análises de DRX dos revestimentos obtidos nos experimentos 02, 05 e 08 ($\text{Ni}_{40,2}\text{Co}_{45,2}\text{Fe}_{14,6}$, $\text{Ni}_{23,5}\text{Co}_{53,7}\text{Fe}_{22,8}$ e $\text{Ni}_{80,8}\text{Co}_{11,8}\text{Fe}_{7,40}$ respectivamente) apresentaram mudanças relevantes na intensidade e na formação dos picos. Nota-se ainda que nos experimentos 05 e 08 um aumento da intensidade no pico de 44° e surgem mais dois picos de 53° e 76° , isso sugere que, com o aumento do teor de níquel há formação de novos picos.

Por outro lado, além do teor de níquel, esse comportamento pode está associado aos teores de cobalto e ferro presentes nos depósitos. Uma vez que, à medida que o teor de ferro e principalmente o de cobalto aumenta, ocorre uma diminuição tanto na intensidade quanto na formação dos picos, assim como, um alargamento na banda dos picos formados, Figura 14.

Figura 14: Difração de Raios-X (DRX) dos experimentos 02, 05 e 08 da liga Ni-Co-Fe.



Este comportamento pode estar associado ao aumento do pH e da densidade de corrente no processo de eletrodeposição, como pode ser observado na Tabela 10.

Tabela 10. Valores de composição química em relação a densidade de corrente e pH.

Experimentos	Composição Química (wt%)	Densidade de Corrente (mA/cm ²)	pH
05	Ni _{23,5} Co _{53,7} Fe _{22,8}	65	4,88
02	Ni _{40,2} Co _{45,2} Fe _{14,6}	100	5,5
08	Ni _{80,8} Co _{11,8} Fe _{7,40}	114,5	7,0

Com isso, fica claro que o pH da solução eletrolítica apresentou influência no comportamento cristalino da liga Ni-Co-Fe, assim como, a densidade de corrente, esse comportamento também foi observado por SUBRAMANIAN et al., (2009).

4.5 - MEDIDAS DE CORROSÃO

4.5.1 - POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA LINEAR – PPL

Os resultados de resistência à corrosão (potencial de corrosão, resistência de polarização e corrente de corrosão) foram obtidos pela técnica de Polarização Potenciodinâmica Linear (PPL), esses valores estão descritos na Tabela 11.

De acordo com a Tabela 11, o revestimento que apresentou maior valor de resistência a polarização (R_p) foi o experimento 03 (Ni_{73,9}Co_{10,2}Fe_{15,9}), esse comportamento pode estar associado a um maior teor de níquel na liga. Conseqüentemente, os revestimentos que apresentaram menor resistência a polarização foram os experimento 01 e 05, respectivamente, (Ni_{24,0}Co_{53,5}Fe_{22,5}), (Ni_{23,5}Co_{53,7}Fe_{22,8}), os quais apresentam menor teor de níquel em sua composição, podendo estar associados a um elevado teor de cobalto e ferro no revestimento.

Com o aumento do teor de cobalto nos revestimentos há um aumento na sua tensão interna e com o aumento do teor de ferro tem mais facilidade para oxidar, esse comportamento pode ser observado na microdureza e na micrografia

apresentada na Figura 12, pois com o aumento do teor de cobalto surgem fissuras (fendas localizadas) na superfície dos revestimentos deixando-o mais quebradiças.

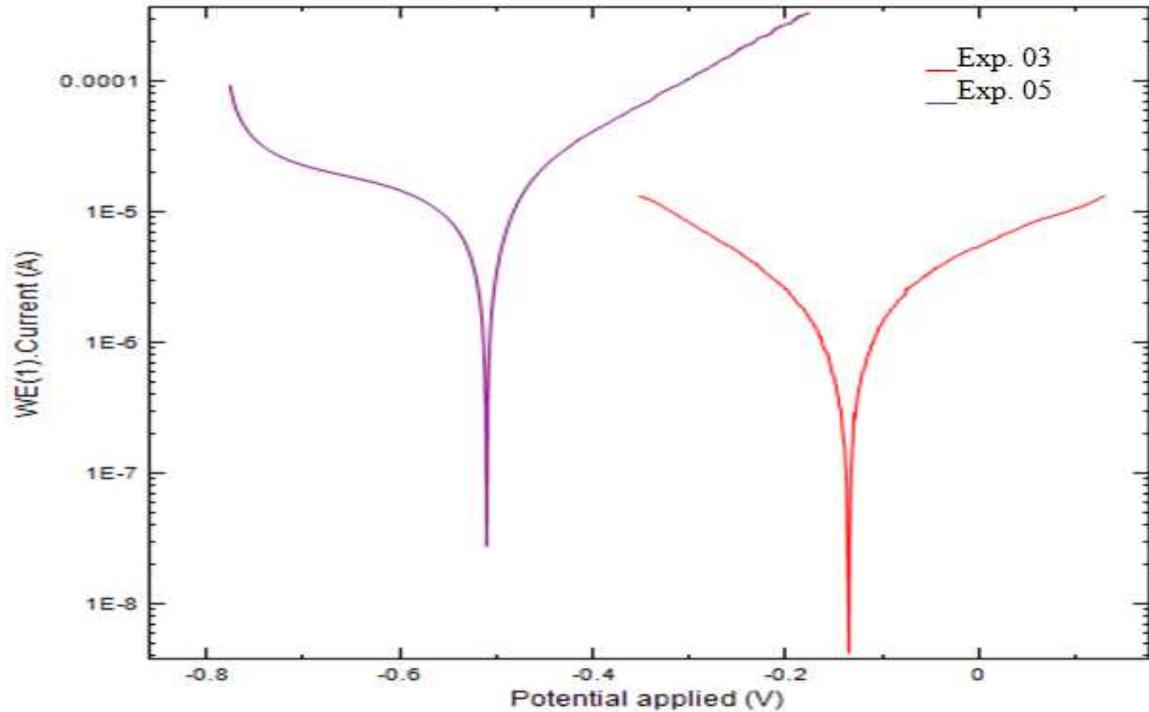
Tabela 11. Resultados referentes ao potencial de corrosão, resistência a polarização, corrente de corrosão para o planejamento fatorial (DCCR) 2².

Exp.	j (mA/cm ²)	pH	E _{corr} (V)	R _p (Ohm.cm ²)	I _{corr} (A)
01	-1	-1	-0,637	5430.80	3.34*10 ⁻⁶
02	1	-1	-0,345	18055.00	1.963*10 ⁻⁶
03	-1	1	-0,136	37715.00	5.412*10⁻⁷
04	1	1	-0,219	9831.60	5.77*10 ⁻⁶
05	0	-1,41	-0,511	3146.70	1.83*10⁻⁵
06	0	1,41	-0,231	24498.00	5.08*10 ⁻⁷
07	-1,41	0	-0,207	18243.00	2.201*10 ⁻⁶
08	1,41	0	-0,177	9214.40	5.286*10 ⁻⁶
09(PC)	0	0	-0,200	7934.80	3.35*10 ⁻⁶
10(PC)	0	0	-0,195	8237.90	3.01*10 ⁻⁶

J = Densidade de corrente; E_{corr} = Potencial de corrosão; R_p = Resistência à polarização e I_{corr} = Corrente de corrosão.

A Tabela 11 mostra os resultados das medidas de corrosão obtidas a partir das curvas de polarização, destacando os experimentos 03 e 05 com a maior e menor resistência a polarização (R_p), respectivamente. Na Figura 15, pode-se observar que o experimento 03 apresentou potencial de corrosão mais positivo quando comparado com o experimento 05.

Figura 15: Curva de Polarização da liga Ni-Co-Fe referente ao potencial de corrosão para o melhor e pior resultado (experimentos 03 e 05).



A análise de variância (ANOVA) foi realizada com nível de confiança 95% para $P < 0,05$ (SHASHIKANT, et al., 2006). O ajuste do modelo foi expresso também pelo coeficiente de regressão (R^2), que foi igual a 0,91, 0,75 e 0,63, para o potencial de corrosão (E_{corr}), resistência de polarização (R_p) e corrente de corrosão (I_{corr}) respectivamente. A análise de variância e de regressão dos dados demonstrou a significância estatística do modelo para o potencial de corrosão e corrente de corrosão, justificando assim o uso de um modelo de 2ª ordem para o estudo estatístico. A avaliação estatística do modelo foi verificada pelo teste de Fisher para análise de variância (JIAN-PING, et al., 2007; SANTANA, et al., 2007), Tabelas 12, 13 e 14 demonstram que os modelos estatísticos são significativos para $P < 0,05$, em pelo menos um dos fatores, os quais são representados em destaque.

Os resultados foram submetidos a uma análise de regressão não-linear múltipla para obterem-se os graus de confiabilidade de cada parâmetro. Estimativas dos coeficientes com níveis mais altos que 95% ($P < 0,05$) foram incluídas no modelo final (SANTANA, et al., 2007). O potencial de corrosão (E_{corr}), resistência de polarização (R_p) e corrente de corrosão (I_{corr}) podem ser representados na forma de função dos fatores independentes por um modelo matemático de 2ª ordem representado pelas Equações 3, 4 e 5, onde, (x) é a densidade de corrente, (y) é pH

e (xy) é a interação entre densidade de corrente e pH. Os valores em negrito na equação equivalem aos valores significativos.

$$E_{\text{corr}}=2,03*10^{10}+2,45*10^{-2}*x-2,8*10^{-2}*x^2+\mathbf{12,1*10^{11}*y-9,12*10^{-2}*y^2-7,36*10^{-2}*x*y}+0 \quad (3)$$

$$R_p=7,8*10^3-2,9*10^3*x+\mathbf{6,8*10^3*x^2+5,97*10^3*y+1,61*10^3*y^2-7,04*10^3*x*y}+0 \quad (4)$$

$$I_{\text{corr}}=4,55*10^{-6}-4,07*10^{-8}*x-1,68*10^{-6}*x^2+\mathbf{3,65*10^{-6}*y+2,28*10^{-6}*y^2+2,78*10^{-6}*x*y}+0. \quad (5)$$

As Superfícies de resposta foram geradas usando o software Statistica para estudar os efeitos dos parâmetros e suas interações sobre o potencial de corrosão, resistência de polarização e corrente de corrosão. Os resultados foram analisados utilizando as interações entre as variáveis independentes (densidade de corrente e pH) e suas respectivas respostas (E_{corr} , R_p , I_{corr}) e são apresentados nas Figuras 16, 17 e 18.

Na Figura 16, pode-se observar que a uma influência significativa da variável pH sobre o potencial de corrosão, já a variável densidade de corrente não apresenta uma influência significativa, essa constatação fica evidente ao observar os dados da Tabela 11, onde as variáveis que apresentaram um $p < 0,05$ foram, pH linear e pH quadrático, a interação entre densidade de corrente linear e pH linear apresentaram também uma interação significativa.

Figura 16: Superfície de resposta do potencial de corrosão sob a influência da densidade e pH.

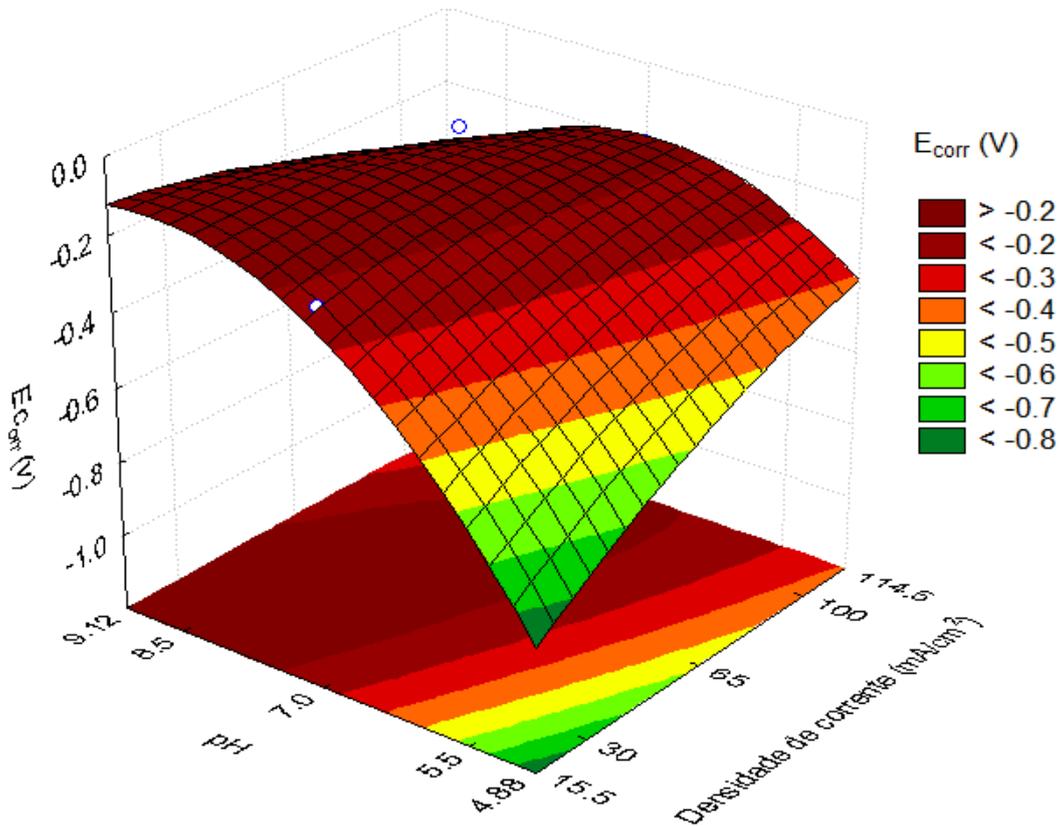


Tabela 12. Resultado da ANOVA para potencial de corrosão (E_{corr}), $R^2 = 0,91$.

Fator	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	F	P
(1) DC (L)	0.009494	1	0.009494	3.57030	0.079710
(2) DC (Q)	0.007126	1	0.007126	2.67960	0.123914
(3) pH (L)	0.231952	1	0.231952	87.22537	0.000001
(4) pH (Q)	0.074058	1	0.074058	27.84951	0.000117
Interação (1) e (3)	0.043365	1	0.043365	16.30741	0.001221
Erro residual	0.037229	14	0.002659		
Soma total	0.397184	19			

DC = Densidade de corrente

Na Figura 17, pode-se observar uma influência significativa da variável pH e densidade de corrente sobre a resistência a polarização, tal que, para os resultados otimizados quanto a resistência a corrosão, o que apresenta melhor ou maior

resistência a corrosão, com $R_p = 37715.00 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$, foi o experimento 03, o qual corresponde a uma composição química $\text{Ni}_{73,9}\text{Co}_{10,2}\text{Fe}_{15,9}$ para a liga eletrodepositada. No entanto, essa influência fica evidente ao observar os dados da Tabela 13, onde apresenta as análises estatísticas dos dados obtidos. Logo, as variáveis que apresentam um grau de confiabilidade $p < 0,05$, correspondendo a um fator de confiança superior a 95%, foram densidade quadrática, pH linear, a interação entre densidade de corrente linear e pH linear, observando assim, uma interação significativa.

Figura 17: Superfície de resposta da resistência de polarização (R_p) sob a influência da densidade e pH.

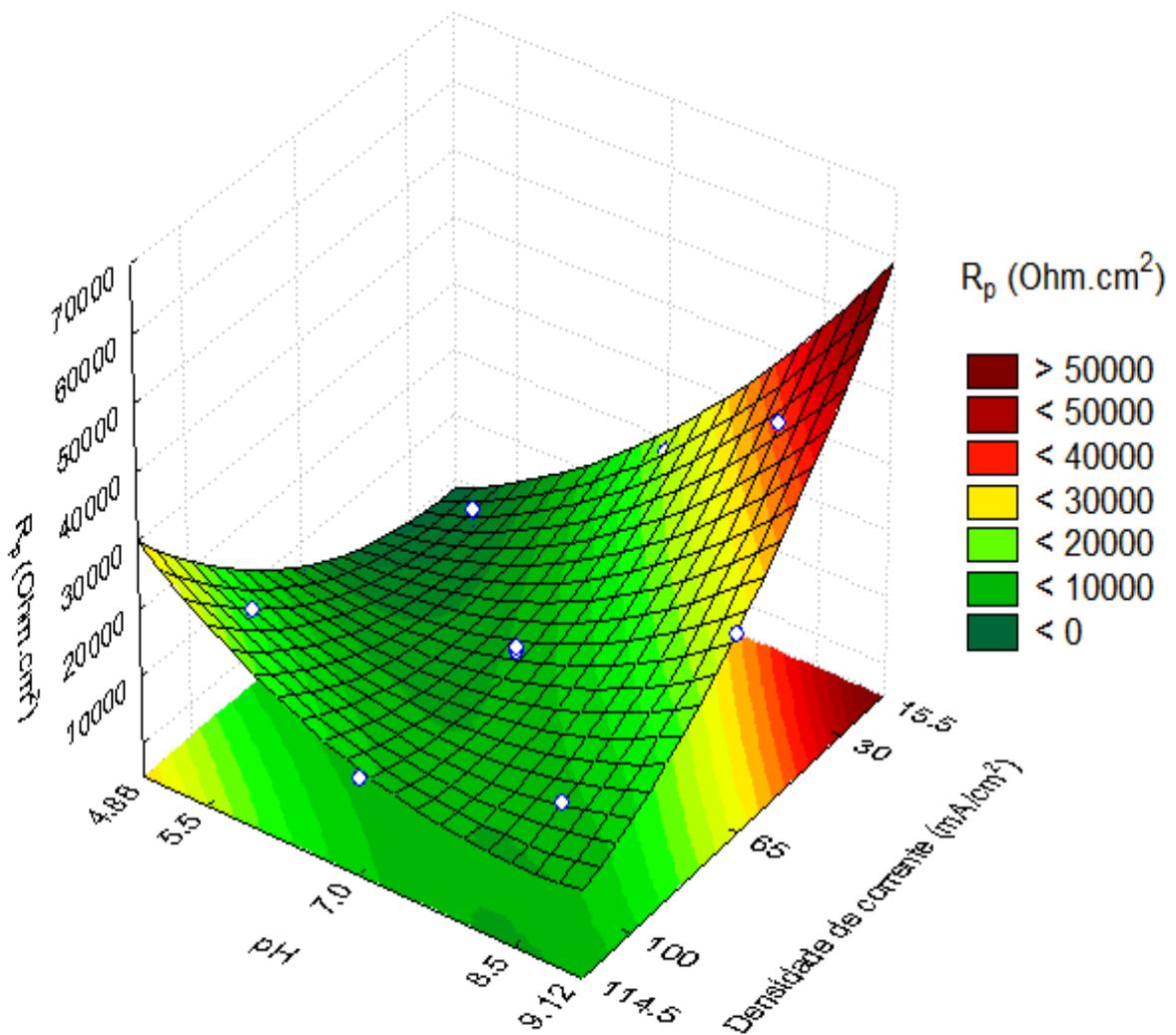


Tabela 13. Resultado da ANOVA para resistência de polarização (R_p), $R^2 = 0,75$.

Fator	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	F	P
(1) DC (L)	1.368E+08	1	136843720	3.66247	0.07632
(2) DC (Q)	4.183E+07	1	418269880	11.19452	0.00480
(3) pH (L)	5.648E+08	1	564817672	15.11671	0.00164
(4) pH (Q)	2.314E+07	1	23138001	0.61926	0.44443
Interação (1) e (3)	3.964E+08	1	396420995	10.60976	0.00572
Erro residual	5.231E+08	14	37363798		
Soma total	2.057E+09	19			

DC = Densidade de Corrente

Na Figura 18, pode-se observar que há uma influência significativa da variável pH sobre a corrente de corrosão, já a variável densidade de corrente não apresenta influência significativa, essa constatação fica evidente ao observar os dados da Tabela 14, onde apenas a variável que apresentou um $p < 0,05$ foi o pH linear.

Figura 18: Superfície de resposta da corrente de corrosão sob a influência da densidade de corrente e pH.

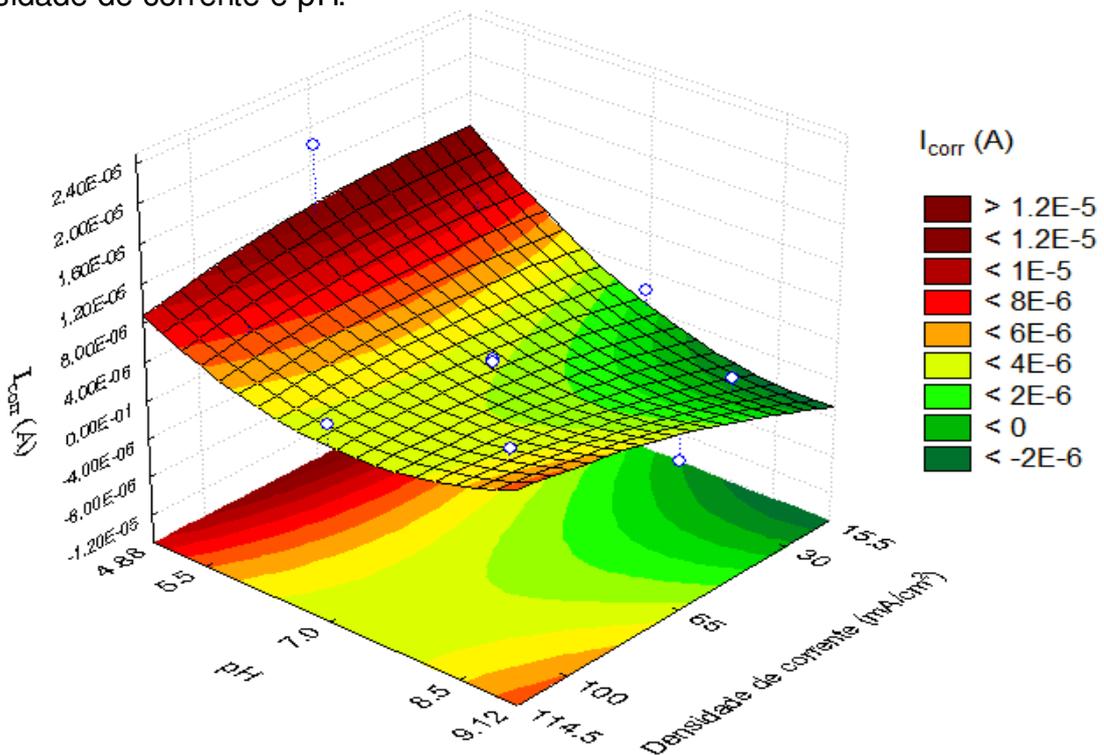


Tabela 14. Resultado da ANOVA para corrente de corrosão (I_{cor}), $R^2 = 0,63$.

Fator	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	F	P
(1) DC (L)	8.43E-12	1	8.43E-12	0.00158	0.96881
(2) DC (Q)	1.95E-12	1	1.95E-12	1.51767	0.23826
(3) pH (L)	7.27E-11	1	7.27E-11	12.68942	0.00312
(4) pH (Q)	2.18E-11	1	2.18E-11	2.80166	0.11635
Interação (1) e (3)	1.09E-11	1	1.09E-11	3.71888	0.07433
Erro residual	1.13E-10	14	2.82E-11		
Soma total	2.41E-10	19			

DC = Densidade de corrente

Para analisar a significância dos efeitos das variáveis independentes estudadas, inicialmente foram feitas análises das variáveis dependentes (potencial de corrosão, resistência de polarização e corrente de corrosão). Neste contexto, os resultados esboçados no gráfico de Pareto (Figura 19) mostram que o pH linear (L), pH quadrático (Q) e a interação linear entre pH e densidade de corrente foram estatisticamente significativos (95% de confiança) para o potencial de corrosão, no gráfico de Pareto (Figura 20) mostra que as variáveis são estatisticamente significativas nos seguintes parâmetros, pH linear (L), densidade quadrática (Q) e interação linear entre pH e densidade de corrente, os quais apresentaram influências na resistência de polarização, já no gráfico de Pareto (Figura 21) mostra que apenas o pH linear (L) foi estatisticamente significativo (95% de confiança) para a corrente de corrosão.

Figura 19: Pareto - Efeito das variáveis independentes estudadas e suas interações sob o potencial de corrosão.

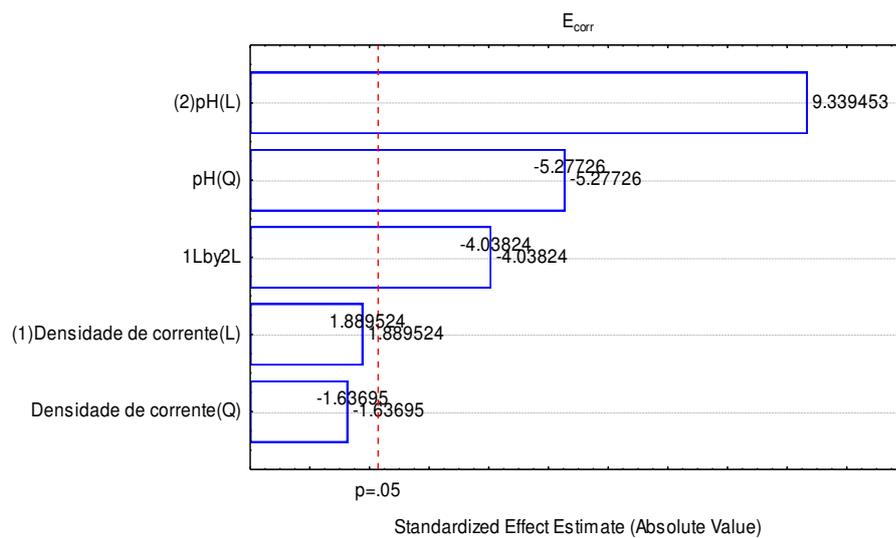


Figura 20: Pareto - Efeito das variáveis independentes estudadas e suas interações sob a resistência de polarização.

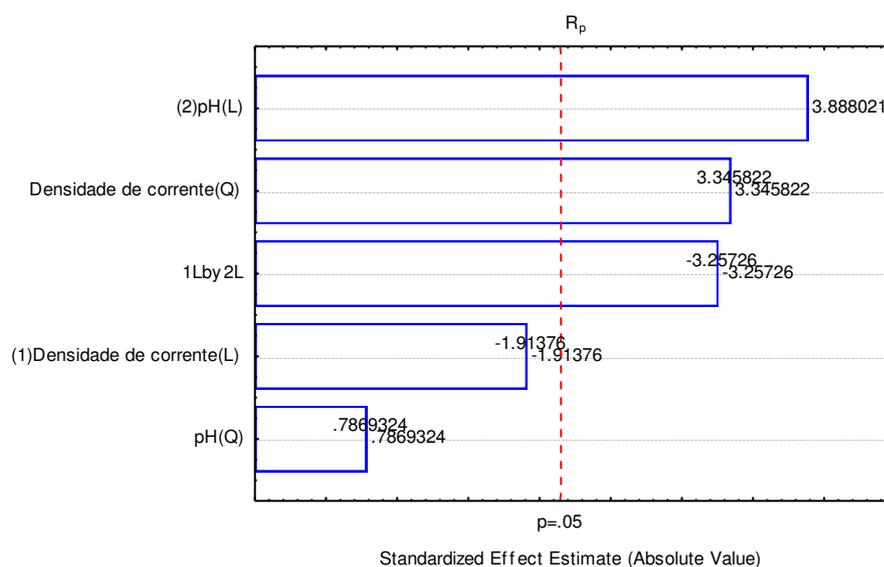
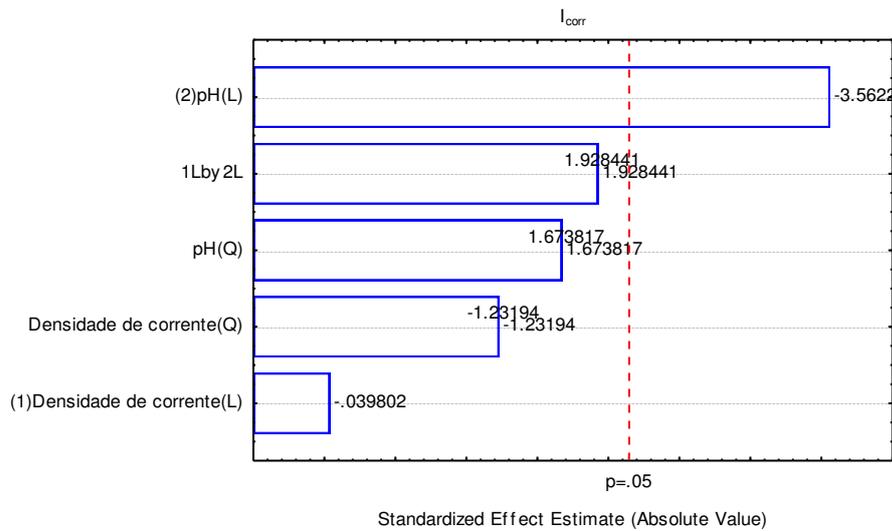


Figura 21: Pareto - Efeito das variáveis independentes estudadas e suas interações sob corrente de corrosão.



4.5.2 - ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA – (EIE)

Foram realizadas medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para obter informações precisas sobre a resistência de polarização (Ohm.cm^2) das liga Ni-Co-Fe eletrodepositada. Na Figura 22 pode-se observar que a maioria dos experimentos apresenta alta resistência à polarização, confirmando os resultados indicados na Tabela 11. A Figura 23 representada os experimentos 03 e 05, nos quais foi observado o maior e menor valor de resistência a polarização, com esse gráfico é possível confirmar que o experimento 03 corresponde ao melhor resultado de resistência à corrosão, pois apresentou o maior arco, já o experimento 05 foi o que apresentou o menor arco, confirmando que ele foi o revestimento menos resistente a corrosão. Pois quanto maior o arco, maior sua resistência à polarização.

Figura 22: Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) da liga Ni-Co-Fe

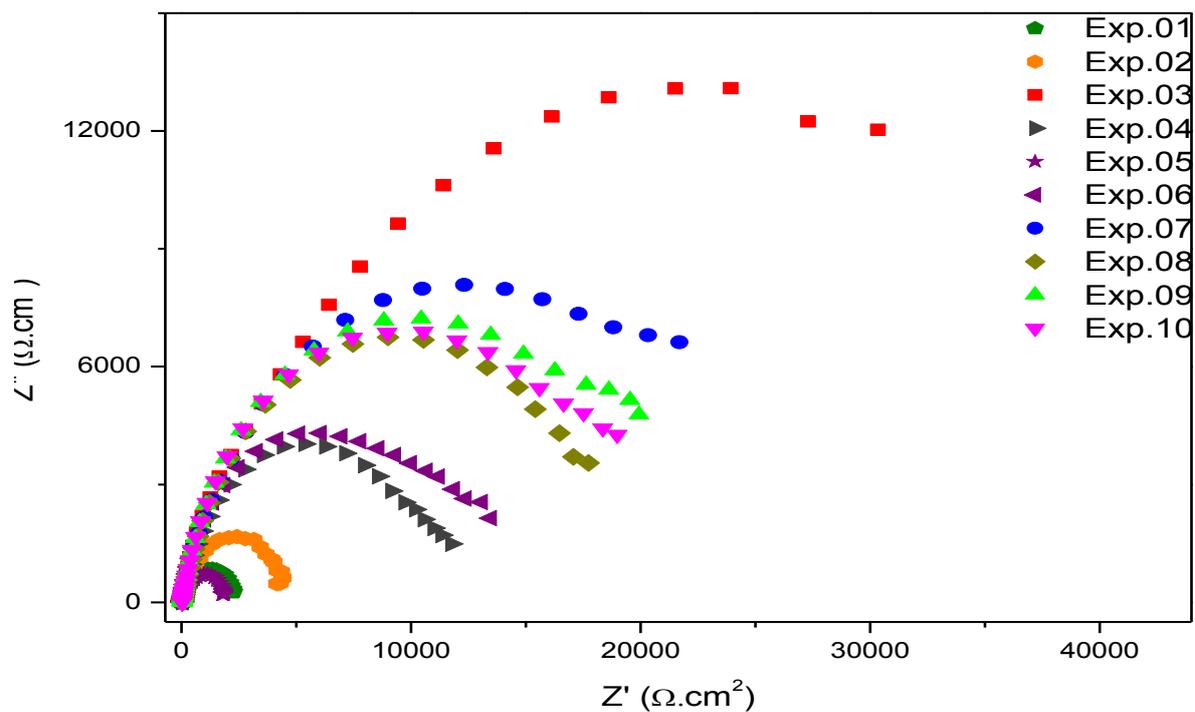
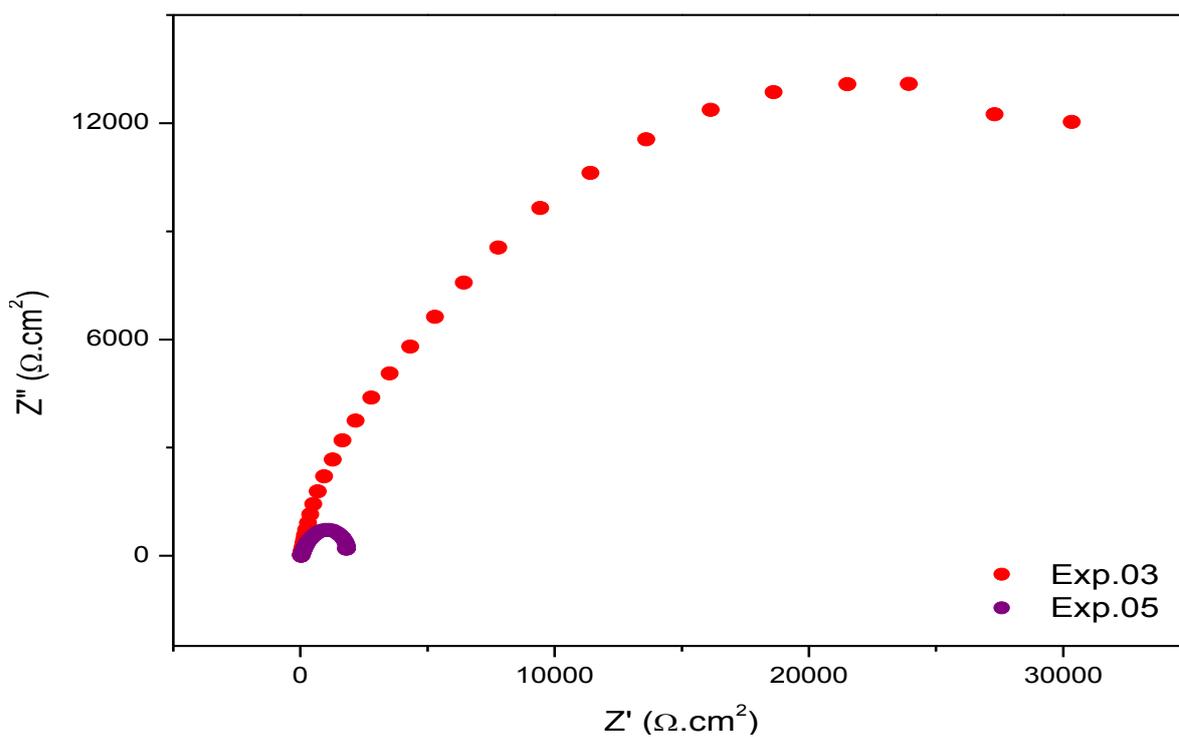


Figura 23: Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) da liga Ni-Co-Fe; Relação melhor/pior resultado.



CAPÍTULO 5

5 - CONCLUSÃO

As ligas ternárias de Ni-Co-Fe foram obtidas pelo processo de eletrodeposição apresentando como características brilho e aderência ao substrato. O estudo da morfologia mostrou que com o aumento do teor de níquel (wt%) na liga Ni-Co-Fe modifica a estrutura morfológica dos revestimentos e o surgimento de nano nódulos tanto no formato esférico, assim como uma morfologia no formato de agulha.

A composição química da liga Ni-Co-Fe variou da seguinte forma: para os níveis superiores de densidade de corrente e pH ocorreu uma tendência para que o níquel depositar-se preferencialmente, porém, observou-se que os maiores teores de cobalto ocorreu em níveis de pH baixo, sendo que a densidade de corrente não apresentou influência significativa, já para o ferro foi constatado que tanto a densidade de corrente, quanto o pH apresentou uma influência significativa.

Observou-se nas medidas de DRX que a variação do teor de níquel modificou as características estruturais das ligas obtidas.

A liga que apresentou maior valor de espessura de revestimento (19,97 μm), microdureza (634,40 vickers) e eficiência de corrente (85%) foi obtida com densidade de corrente 30 mA/cm^2 e pH do banho 8,5. De modo geral, os maiores valores de eficiência de corrente foram observados nos experimentos obtidos com menores densidade de corrente e maiores valores de pH.

Os melhores resultados para resistência a corrosão ($R_p = 37715 \text{ Ohm cm}^2$ e $I_{\text{corr}} = 5.412 \cdot 10^{-7} \text{ A}$) na eletrodeposição das ligas Ni-Co-Fe foram obtidos em níveis baixos de densidade de corrente (15,5 e principalmente 30 mA/cm^2) e níveis altos de pH.

5.1 - SUGESTÕES FUTURAS

- Realizar o estudo de tratamento térmico na liga;
- Realizar um estudo mais específico sobre a cristalografia;
- Estudo do teste de imersão para a liga.

CAPÍTULO 6

6 - REFERÊNCIAS

ABOU-KRISHA, M. M.; ASSAF, F. H.; KHODARI, M.; ELKADY, E. M. Corrosion resistance and electrodeposition behavior of electrodeposited nickel-cobalt-iron alloys. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v. 59, p. 170 -177, 2012.

AFSHAR, A.; DOLATI, A. G.; GHORBANI, M. Electrochemical characterization of the Ni - Fe alloy electrodeposition from chloride - citrate - glycolic acid solutions. **Materials chemistry and physics**, v. 77, p. 352 - 358, 2002.

ALIM, B.; HAN, I.; DEMIR, L. Effect of external magnetic field on valence-electron structures of Fe and Ni in Imvar permalloy and the other Fe-Ni alloy by using $k\beta$ -to- $k\alpha$ X-Ray intensity ratios. *Applied Radiation and Isotopes*. v.112, p. 5 - 12, 2016

BAKHIT, B.; AKBARI, A.; NASIRPOURI, F.; HOSSEINI, M.G. Corrosion resistance of Ni-Co alloy and Ni-Co/SiC nanocomposite coatings electrodeposited by sediment codeposition technique. **Applied Surface Science**. v. 307, p. 351 - 359, 2014.

BARBOSA, M.R.; GASSA, L.M.; RUIZ, E.R. Electrochemical behaviour of Ni-Co amorphous alloys in alkaline solutions. **J. Solid State Electrochem.** n. 6, p. 1 - 7, 2001

BAI, A.; HU, C. C. Composition controlling of Co-Ni and Fe-Co alloys using pulse-reverse electroplating through means of experimental strategies. **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 1335 - 1345, 2005.

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

2004.

BODAGHI, A.; HOSSEINI, J. Corrosion Behavior of Electrodeposited Cobalt-Tungsten Alloy Coatings in NaCl Aqueous Solution. **International journal of electrochemical science**, v. 7, p. 2584 - 2595, 2012.

BRENNER, A. **Electrodeposition of Alloys principles and practice**. New York, Academic Press, v. 2, p. 719, 1963.

BRITTON, S. C. Metal/Environment Reactions. **British Corrosion Journal**, v. 11, p. 120 - 120, 1976.

CARMORIM, J. E. V.; MORABITO, R.; RODRIGUES, M. I. Estudo comparativo de aproximação para redes de filas manufaturada utilizando planejamentos de experimentos. 2008

CARVALHO, L. A. DE; ANDRADE, A. R. Espectroscopia de Impedancia Eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 796 - 804, 2006.

CHOTIBHAWARIS, T.; LUANGUARANUNT, T.; JANTARATANA, P.; BOONYONGMANEERAT, Y. Influence of the electrodeposited Co-Fe alloy characteristics on their magnetic properties. **Advanced Materials Research**. v. 1025 - 1026, p. 709 - 716, 2014

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

COSTA, E. A. DA. Avaliação da Resistência a Corrosão da Liga Ni-W Obtida por Eletrodeposição. **Dissertação de mestrado (Universidade Federal de Campina Grande)**, p. 71, 2008.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. Microscopia Eletrônica de

Varredura: aplicações e preparação de amostras. Edição do CEMM, **EDIPUCRS**, P. 60, 2007, Porto Alegre.

____Disponível em: <http://www.g2mtlabs.com/corrosion/cost-of-corrosion/>. Acessado em: 08/07/2016 às 17: 55.

____Disponível em: <https://www.nace.org/Publications/Cost-of-Corrosion-Study/>. Acessado em: 08/07/2016 às 18:20.

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

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

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

GAMBURG, Y. D.; ZANGARI, G. Theory and practice of metal electrodeposition. **Chemistry & biodiversity**, v.1, p. 1829 - 1841, 2011.

GENTIL, V. **Corrosão**, Livros técnicos e científicos Editora, 3ª edição(1996), Rio de Janeiro.

HAFNER, B. Energy Dispersive Spectroscopy on the SEM: A Primer. **Characterization Facility, University of Minnesota**, p. 1 - 26, 2006.

HAGAROVÁ, M.; JAKUBÉČZYOVÁ, D.; CERVOVÁ, J. Microstructure and properties of electroplating Ni-Co alloy coating. **International Journal of Electrochemical Science**. v.10, p. 9968 - 9974, 2015

HYIE, K. M.; AHMAD, A.; RESALI, N. A.; MUNIR, M. F.; LI, C. S.; SAIDIN, S. Corrosion study of electrodeposited Co-Ni-Fe protective coating on Electroless Nickel Immersion Gold (ENIG) flexible printed circuit. **Prodecia Thecnology**, Science Direct, v. 15, p. 793 - 798, 2014.

JONES, D. A. **Principles and prevention of corrosion**. Prentice-Hall do Brasil, Ltda, 2^a edição, p. 583, 1996, Rio de Janeiro.

KHARMACHI, I; DHOUIBI, L.; BERÇOT, P.; REZRAZI, M. Co-deposition of Ni-Co alloy on carbon steel and corrosion resistance. **J. Mate. Environ. Sci.** v. 6, n.7, p. 1807 - 1812, 2015

KOCKAR, H.; DEMIRBAS, O.; KURU, H.; ALPER, M. Differences observed in properties of ternary NiCoFe films electrodeposited at low and high pH. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 24, n. 6, p. 1961 - 1965, 2013.

LAISA, A. Electrochemical Impedance Spectroscopy and its applications. Modern Aspects of Electrochemistry, **Kluwer Academic/plenum Publishers**, v. 32, p. 143 - 248, New York, 1999.

LIMA-NETO, P. DE; CORREIA, A. N.; SANTANA, R. A C.; et al. Morphological, structural, microhardness and electrochemical characterisations of electrodeposited Cr and Ni-W coatings. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 6, p. 2078 - 2086, 2010.

LIMA, T.G.; ROCHA, B.C.C.A.; BRAGA, A.V.C.; DO LAGO, D.C.B.; LUNA, A.S.; SENA, L.F. **Surface & Coatings Technology**, v. 276. p. 606 - 617, 2015

LUPI, C.; DELL'ERA, A.; PASQUALI, M.; IMPERATORI, P. Composition, morphology, structural aspects and electrochemical properties of Ni-Co alloy coating - **Surface & Coating Technology**. V. 205, p. 5394 - 5399, 2011.

LU, W.; OU, C.; HUANG, P.; YAN, P.; YAN, B. Effect of pH on the Structural Properties of Electrodeposited Nanocrystalline FeCo Films. **International journal of**

electrochemical science, v. 8, p. 8218 - 8226, 2013.

MATTIETTO, R. A.; MATTA, V. M. Utilização de um Delineamento composta Central Rotacional para avaliação microbiológica de polpas de açaí pasteurizadas. p. 3208 - 3213, 2012, Rio de Janeiro.

MYUNG, N. V.; NOBE, K. Electrodeposited Iron Group Thin-Film Alloys: Structure-Property Relationships. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 148, p. 136 - 144, 2001.

PEREZ, N. **Electrochemistry and Corrosion Science**. Kluwer Academic Publishers, p. 374, 2004, Boston.

POROCH-SERITAN, M.; CRETESCU, I.; COJOCARU, C.; AMARIEI, S.; SUCIU, C. "Experimental design for modelling and multi-response optimization of Fe–Ni electroplating process". *Chemical Engineering Research and Design*, v. 96, p. 138–149, 2015.

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

RENU RASTOGI. Effects of complexing agents on electro deposition of ternary Zn-Mn-Mo alloys. **International Journal of Research in Applied, Natural and Social Sciences**, v. 2, n. 6, p. 1 - 4, 2014.

RESALI, N. A.; HYIE, K. M.; BERHAN, M. N.; SALLEH, Z.; KASOLANG, S. Cobalt-nickel-iron Nanoparticles Coated on Stainless Steel Substrate. **Procedia Engineering**, v. 68, p. 30 - 36, 2013. Elsevier B.V.

REVIE, R. W.; UHLIG, H. H. Effect of stress: Fretting Corrosion. **Corrosion and corrosion control**, 4^a edição, p. 513, 2008.

RIBEIRO, D.V.; SOUZA, C.A.C.; ABRANTES, J.C.C. Use of Electrochemical

Impedance Spectroscopy (EIS) to monitoring the corrosion of reinforced concrete.

Revista IBRACON de Estruturas e Materiais, v. 8, n. 4, p. 529 - 546, 2015.

RIES, L. A. S. Estudo da passividade da liga 600 em meio ácido. Dissertação de mestrado, (Universidade Federal do Rio Grande do Sul), p. 152, 2003, Porto Alegre.

ROBERGE, P. R.; PIERRE, R. **Handbook of Corrosion Engineering Library of Congress Cataloging-in-Publication Data**. McGraw-Hill, p. 1130, New York, 1999.

SANTANA, A. I. D. C.; DÍAZ, S. L.; BARCIA, O. E.; MATTOS, O. R. Caracterização eletroquímica e morfológica de ligas Ni-Fe obtidas em soluções de sulfato.

Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração, v. 9, p. 42 - 47, 2012.

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

SANTANA, R. A. Otimização do processo de eletrodeposição das ligas Co-Mo E Ni-Co-Mo para mitigar o efeito da corrosão, Tese de doutorado (Universidade Federal de Campina Grande), p. 1 - 87, 2007.

SANTANA, R. A.; DANTAS, A. M.; SANTOS, J. E. L.; et al. Otimização das condições de operação para eletrodeposição da liga Ni-W usando a metodologia de superfície de resposta. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 3, p. 148 - 154, 2013.

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

SANTOS, E. S. Preparação e caracterização por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica de Biossensores à base da proteína PNA sobre substratos cerâmicos. Dissertação de mestrado, (Universidade federal do ABC) p. 121, 2012, Santo André.

SILVA, L. M. DA. "Introdução a análise de sistemas eletroquímicos no domínio da frequência ."Espectroscopia de Impedancia Eletroquímica, p. 1 - 108, 2013.

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

SU, F. H.; LIU, C. SEN; HUANG, P. Effect of complexing agents and pH on microstructure and tribological properties of Co-W coatings produced by double pulse electrodeposition. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 17, p. 6550 - 6557, 2012.

SUBRAMANIAN, B.; GOVINDAN, K.; SWAMINATHAN, V.; JAYACHANDRAN, M. Materials properties of electrodeposited NiFe and NiCoFe coatings. **Transactions of the Institute of Metal Finishing**, v. 87, n. 6, p. 325 - 329, 2009.

VAZQUEZ-ARENAS, J.; ALTAMIRANO-GARCIA, L.; TREERATANAPHITAK, T.; PRITZKEE, M.; LUNA-SANCHEZ, R.; CABRERA-SLERRA, R. Co-Ni alloy electrodeposition under different conditions of pH, current and composition. **Electrochimica Acta**, v. 65, p. 234 - 243, 2012

WANG, L.; CHEM, J.; WATANABE, H.; XU, Y.; TAMURA, M.; NAKAGAWA, Y.; TOMISHIGE, K. Catalytic performance and characterization of Co-Fe bcc alloy nanoparticles prepared from hidrotal cite-like precursors in the steam gasification of bioman - derived tar. **Applied Acatalysis B: Environmental**, p. 701 - 715, 2014.

WANG, G.R.; BERTOCCHI, U.; TAN, H.; BENDERSKY, L.A.; MOFFAT, T.P. Terminated electrodeposition of Ni, Co and Fe ultrathin films. **The Journal of Phisical Chermistry**. p. 30, 2016

WESTON, D. P.; SHIPWAY, P. H.; HARRIS, S. J.; CHENG, M. K. Friction and sliding wear behaviour of electrodeposited cobalt and cobalt-tungsten alloy coatings for replacement of electrodeposited chromium. **Wear**, v. 267, p. 934 - 943, 2009.

YANG, Y. Preparation of Co-Fe-Ni ternary alloys with electrodeposition.

International Journal Of Electrochemical Science, v. 10, p. 5164-5175, 2015

YEH, Y.M.; TU, G.C; FANG, T.H. Nanomechanical properties of nanocrystalline Ni-Fe mold insert. **Journal of Alloy and Compounds**. v. 372, p. 224 - 230, 2004.

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

ZHANG, M. J.; PAN, Y.; ZHOU, Z. F.; et al. Effect of heat treatment on tensile deformation behavior of Ni-Co film/Fe substrate systems. **Science Direct**, v. 22, n. 7, p. 1613 - 1619, 2012.

ZHANG, Y. Investigation Into Current Efficiency for Pulse Electrochemical Machining of Nickel Alloy. **Dissertation os Master (University of Nebraska)**, p. 94, 2010.

ZHOU, W.; APKARIAN, R. P.; WANG, Z. L. Fundamentals of Scanning Electron Microscopy. **Scanning Microscopy for Nanotechnology**, p. 1 - 40, 2007.