



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

**OTIMIZAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DO BANHO PARA
ELETRODEPOSIÇÃO DAS LIGAS DE Co-W E Ni-Co-W E AVALIAÇÃO
DA SUA RESISTÊNCIA À CORROSÃO**

LIANA MARIA FERREIRA DA SILVA

Campina Grande/2006

04/30/08
CGEC_DIS

OTIMIZAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DO BANHO PARA ELETRODEPOSIÇÃO DAS
LIGAS DE Co-W E Ni-Co-W E AVALIAÇÃO DA SUA RESISTÊNCIA À
CORROSÃO

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

AREA DE CONCENTRAÇÃO: OPERAÇÕES E PROCESSOS

Prof. Dr. Shiva Prasad
Orientador

Prof. Dr. Gilmar Trindade de Araújo
Co-orientador



55860 Silva, Liana Maria Ferreira da.
Otimização da composição do banho para eletrodeposição das ligas de Co-W e Ni-Co-W e avaliação da sua resistência à corrosão / Liana Maria Ferreira da Silva. - Campina Grande, 2006.
62 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2006.
"Orientação : Prof. Dr. Shiva Prasad, Prof. Dr. Gilmar Trindade de Araújo".
Referências.

1. Eletrodeposição - Ligas de Co-W e Ni-Co-W. 2. Resistência à Corrosão. 3. Eletroquímica. 4. Dissertação - Engenharia Química. I. Prasad, Shiva. II. Araújo, Gilmar Trindade de. III. Universidade Federal de Campina Grande - Campina Grande (PB). IV. Título

CDU 544.654.2(043)

OTIMIZAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DO BANHO PARA ELETRODEPOSIÇÃO
DAS LIGAS DE Co-W E Ni-Co-W E AVALIAÇÃO DA SUA RESISTÊNCIA À
CORROSÃO

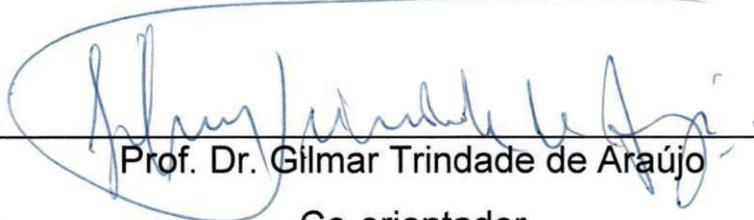
Dissertação aprovada em: 31 / 10 / 2006

Banca Examinadora



Prof. Dr. Shiva Prasad

Orientador



Prof. Dr. Gilmar Trindade de Araújo

Co-orientador



Prof. Dr. José Jailson Nicácio Alves

Examinador



Prof. Dr. Gecilio Pereira da Silva

Examinador



Prof. Dr. Paulo Sérgio Gomes da Silva

Examinador

À José Islândio da S. Matias,
À Nicolle I. Silva Matias,
À Nívia L. Silva Matias,

Dedico

A meus irmãos Elano e Eloísio,
Aos meus pais Rita e José,

Ofereço

“De tudo ficaram três coisas: a certeza que estamos sempre começando, que precisamos continuar e que seremos interrompidos antes de terminar. Portanto, devemos fazer da interrupção um caminho, da queda um passo de dança, do medo uma escada, do sonho uma ponte e da procura um encontro.”

(Fernado Sabino)

Agradecimentos

À Deus, pelo dom da vida, pela força e coragem dada a mim, proporcionando assim mais uma etapa vencida em minha vida.

Ao Prof. Shiva Prasad, pela orientação, amizade e empenho no desenvolvimento desta pesquisa.

Ao Prof. Gilmar, pelas valiosas sugestões.

Ao grande amigo Renato, por sua dedicação em me ajudar, companheirismo e presença marcante nos momentos mais difíceis.

As três grandes amigas do curso de pós-graduação: Brenda Pontual, Morgana Fabíola e Patrícia Tatiana.

A amiga Bonádia e sua família pela grande amizade e por toda a força dada.

A amiga Patrícia Tatiana e sua família pela ajuda em um dos momentos mais difíceis, em que me acolheram como um membro de sua família.

As amigas Ana Regina e Marinevéa, pela amizade.

A grande amiga Lucivânia Monte por toda amizade e confiança em mim depositada.

Aos amigos do laboratório: Fernando, Aldrighi, Manu, Wellington e Thalita.

A CAPES, pelo apoio financeiro dado através da bolsa de estudo.

Aos Profs. Pedro Lima e Gecílio Pereira, da UFC, pela ajuda nas análises de EDX e MEV, realizadas no Laboratório de Eletroquímica do Departamento de Química da UFC.

Aos colegas do curso de pós-graduação.

A todos os professores e funcionários do Departamento de Engenharia Química.

Ao Instituto CENTEC pela liberação para realização deste trabalho.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 01 - INTRODUÇÃO	01
1.Introdução.....	01
1.1.Justificativa.....	02
1.2.Objetivos.....	03
1.2.1 Objetivo Geral	03
1.2.2 Objetivo Especifico.....	03
CAPÍTULO 02 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	04
2.1.Corrosão	04
2.2.Formas de Corrosão	05
2.2.1.Corrosão generalizada	05
2.2.2.Corrosão galvânica.....	07
2.2.3.Corrosão em frestas.....	08
2.2.4.Corrosão por pite	09
2.2.5.Corrosão intergranular.....	10
2.2.6.Corrosão seletiva.....	11
2.2.7.Corrosão-erosão.....	12
2.2.8.Corrosão sob tensão.....	12
2.3.Eletroquímica.....	12
2.4. Eletrodeposição de ligas metálicas.....	14
2.5. Polarização.....	15
2.6.Passivação.....	16
2.7.Ensaio de corrosão eletroquímica.....	17
2.7.1.Extrapolação das retas de Tafel.....	17
2.7.2.Resistência de Polarização.....	18
2.8.Propriedades do Tungstênio.....	18
2.9.Parâmetros do sistema para eletrodeposição das ligas de Co- W e Ni-Co-W.....	21
2.9.1.Composição do banho.....	23
2.9.2.Efeito do pH.....	23
2.9.3.Efeito da temperatura.....	23
2.9.4.Efeito da densidade de corrente.....	24
2.9.5.Influência da agitação mecânica.....	24

2.9.6.Eficiência catódica.....	25
CAPÍTULO 03 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	26
3.1.Preparação do banho eletrolítico para eletrodeposição da liga Co-W.....	26
3.2. Preparação do banho eletrolítico para eletrodeposição da liga Ni-Co-W.....	27
3.3. Eletrodos de trabalho.....	27
3.4.Planejamento experimental.....	28
3.5.Eletrodeposição.....	30
3.6.Calculo da eficiência de deposição.....	31
3.7.Caracterização das ligas.....	33
3.7.1.Característica amorfa das liga.....	33
3.7.2.Estudo da superfície dos depósitos.....	33
3.7.3.Composição química das ligas.....	34
3.7.4.Medidas de corrosão.....	34
3.7.4.1. Avaliação da resistência à corrosão dos depósitos, por Polarização Potenciodinâmica Linear (P.L.P.).....	34
3.7.4.2. Avaliação da resistência à corrosão dos depósitos, por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (E.I.E.).....	35
CAPÍTULO 04 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
4.1. Liga de Co-W.....	36
4.1.1. Planejamento experimental do banho para eletrodeposição da liga Co-W em função da eficiência de deposição.....	36
4.1.2. Efeito da concentração de sulfato de cobalto sobre eficiência de deposição.....	39
4.1.3. Efeito da concentração de tungstato de sódio sobre eficiência de deposição.....	40
4.1.4. Efeito da concentração de citrato de sódio sobre eficiência de deposição.....	40
4.1.5.Análise de superfície da liga de Co-W.....	41
4.2. Resultados e discussão da liga de Ni-Co-W.....	45
4.2.1. Planejamento experimental da composição do banho para eletrodeposição da liga Ni-Co-W em função da eficiência de	

deposição.....	45
4.2.2. Efeito da concentração de sulfato de cobalto sobre eficiência de deposição.....	46
4.2.3. Efeito da concentração de tungstato de sódio sobre eficiência de deposição.....	48
4.2.4. Efeito da concentração de sulfato de níquel sobre eficiência de deposição.....	40
4.2.5. Análise de superfície da liga de Co-W.....	50
4.3. Estudo de corrosão das ligas de Co-W e Ni-Co-W.....	52
CAPÍTULO 05 – CONCLUSÕES	55
CAPÍTULO 06 – PERSPECTIVAS.....	56
CAPÍTULO 07 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	57

LISTA DE TABELAS

Figura 01. Corrosão Generalizada.....	07
Figura 02. Corrosão por fresta.....	08
Figura 03. Corrosão por pite.....	10
Figura 04. Corrosão seletiva.....	11
Figura 05. Pilha de Daniell.....	13
Figura 06. Diagrama esquemático do conjunto de eletrodos utilizados para obtenção dos eletrodepositos.....	31
Figura 07. Superfície resposta da eficiência de deposição do sistema em função da concentração de sulfato de cobalto e da concentração de tungstato de sódio, utilizando 0,250M de citrato de sódio no processo de eletrodeposição da liga de Co-W.....	40
Figura 08. Superfície resposta da eficiência de deposição do sistema em função da concentração de citrato de sódio e da concentração de tungstato de sódio, utilizando 0,100M de sulfato de cobalto no processo de eletrodeposição da liga de Co-W.....	42
Figura 09. MEV da superfície da liga de Co-W-B com ampliação de a)1000x e b)2000x.....	43
Figura 10. Espectro de EDX da liga Co-W.....	44
Figura 11. Superfície resposta da eficiência de deposição do sistema em função da concentração de sulfato de cobalto e da concentração de sulfato de níquel, utilizando 0,030M tungstato de sódio no processo de eletrodeposição da liga de Ni-Co-W.....	48
Figura 12. Superfície resposta da eficiência de deposição do sistema em função da concentração de sulfato de níquel e da concentração de tungstato, utilizando 0,050M de sulfato de cobalto de sódio no processo de eletrodeposição da liga de Ni-Co-W.....	49
Figura 13. MEV da superfície da liga de Ni-Co-W com ampliação de 2000x.....	50
Figura 14. Espectro de EDX da liga Ni-Co-W.....	51
Figura15. Difractograma de Raios-X da liga de Ni-Co-W para os parâmetros operacionais otimizados.....	52
Figura 16. Curva de Polarização das ligas de Ni-Co-W e Co-W.....	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 01. Composição do banho eletrolítico da liga de Co-W.....	26
Tabela 02. Composição do banho eletrolítico da liga de Ni-Co-W.....	27
Tabela 03. Valores codificados e reais das variáveis de entrada do banho de Co-W.....	29
Tabela 04. Valores codificados e reais das variáveis de entrada do banho de Ni-Co-W.....	29
Tabela 05. Planejamento experimental 2^3 da liga de Co-W com valores codificados e suas respostas.....	37
Tabela 06. Resultados da ANOVA para eficiência de deposição da liga de Co-W.....	37
Tabela 07. Composição do depósito da liga Co-W.....	44
Tabela 08. Planejamento experimental fatorial 2^3 da liga de Ni-Co-W com valores codificados e resposta.....	45
Tabela 09. Resultados da tabela de ANOVA para eficiência de deposição da liga de Ni-Co-W.....	46
Tabela 10. Composição do depósito da liga Ni-Co-W.....	51
Tabela 11. Resultados das medidas de polarização linear.....	53

RESUMO

Os problemas ocasionados pela corrosão ocorrem em mais diversas atividades, como por exemplo, nas indústrias químicas, petrolíferas, petroquímicas, navais, construção civil, automobilística e outras, podendo causar acidentes sérios tanto para o homem quanto para o meio-ambiente. Por isso, tornar-se necessário o desenvolvimento de materiais avançados que possam combater ou amenizar o efeito da corrosão. O estudo proposto teve como finalidade otimizar os componentes do banho para eletrodeposição da ligas Co-W e Ni-Co-W em função da eficiência de deposição. O banho eletroquímico utilizado na eletrodeposição da liga de Co-W foi constituído dos seguintes reagentes: sulfato de cobalto, tungstato de sódio, citrato de sódio, fosfato de boro e 1-dodecilsulfato de sódio, para a liga Ni-Co-W o banho foi constituído dos seguintes reagentes: sulfato de cobalto, tungstato de sódio, sulfato de níquel, fosfato de boro, citrato de sódio e 1-dodecilsulfato de sódio. Os valores do pH foram ajustados adicionando-se hidróxidos de amônio ou ácido sulfúrico. A ligas Co-W e Ni-Co-W foram eletrodepositada sobre um substrato de cobre. O anodo consistiu de uma malha cilíndrica de platina. A otimização das concentrações dos componentes dos banhos foi realizada visando obter a melhor eficiência de deposição dos depósitos. As condições ótimas da composição do banho em relação à eficiência de deposição para liga Co-W foi obtida utilizando concentrações de: 0,100M de sulfato de cobalto, 0,150M de tungstato de sódio e 0,250M de citrato de sódio obtendo uma eficiência de deposição de aproximadamente 25% e para liga de Ni-Co-W 0,050M de sulfato de cobalto, 0,030M de tungstato de sódio e 0,06M de sulfato de níquel, obtendo uma eficiência de aproximadamente 52%. A liga Ni-Co-W mostrou propriedades anti-corrosiva superior quando comparada a liga de Co-W.

ABSTRACT

The problems caused for the corrosion occur in more diverse activities, as for example, in chemical, petroliferous, petrochemical, naval the industries, civil, automobile construction and others, being able in such a way to cause serious accidents for the man how much for the half-environment. Therefore, to become necessary the development of advanced materials that can fight or brighten up the effect of the corrosion. The considered study it had as purpose to optimize the components of the bath for electroplating of the alloys Co-W and Ni-Co-W in function of the deposition efficiency. The used electrochemical bath in the electroplating of the league of Co-W was constituted of the following reagents: sulphate of cobalto, tungstate of sodium, sodium citrate, fosfato of boron and 1-dodecilsulfato of sodium, for the Ni-Co-W league the bath was constituted of the following reagents: sulphate of cobalto, sodium tungstate, nickel sulphate, fosfato of boron, sodium citrate and 1-dodecilsulfato of sodium. The values of pH had been adjusted adding itself hidróxidos of sulfuric acid ammonium or. The leagues Co-W and Ni-Co-W had been electroplated on a copper substratum. Anodo consisted of a cylindrical platinum mesh. The optimization of the concentrations of the components of the banns was carried through aiming at to get the best efficiency of deposition of the deposits. The excellent conditions of the composition of the bath in relation to the efficiency of deposition for Co-W alloys were gotten using concentrations of: 0,100M of sulphate of cobalto, 0,150M of sodium tungstate and 0,250M of sodium citrate getting a eficiência of deposition of approximately 25% and for league of Ni-Co-W 0,050M of sulphate of cobalto, 0,030M of sodium tungstate and 0,06M of nickel sulphate, getting an efficiency of approximately 52%. The Ni-Co-W alloy showed to properties anticorrosive superior when comparative the alloy of Co-W.

Capítulo 1

1 - Introdução

O fenômeno da corrosão é caracterizado pela deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio em que se encontra, aliada ou não a esforços mecânicos. Essa deterioração provocada pela interação físico-química entre o material e o meio operacional representa alterações prejudiciais indesejáveis, tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, muitas vezes tornando-o inadequado para uso (Gentil, 2003).

Os materiais metálicos podem ter sua resistência á corrosão ampliada pela utilização de métodos de proteção anti-corrosiva, são este: métodos baseados na modificação do processo, do meio corrosivo, do metal e nos revestimentos protetores. Um dos métodos, mas utilizados baseados nos revestimento protetores são os revestimentos com produto de reação (tratamento químico ou eletroquímico da superfície metálica) (Gentil, 1996).

O processo de eletrodeposição é comumente utilizado na obtenção de revestimentos metálicos, por induzir camadas finas e relativamente livre de poros. É economicamente importante porque se consegue uma proteção adequada com uma camada de baixa espessura, evitando-se o excesso do metal eletrodepositado, que pode ser caro, além de permitir o controle de parâmetros importantes nos depósitos, incluindo: composição química, tipo de fases e microestrutura.

O caso específico da eletrodeposição do tungstênio oferece um considerável interesse em virtude das propriedades incomuns deste metal, dentre das quais se podem citar: a) de todos os metais, o tungstênio apresenta o mais elevado ponto de fusão (3.416°C), o que inviabiliza sua deposição por meios térmicos sobre outros metais; b) menor

coeficiente de dilatação térmica linear ($4,3 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}$); c) é um dos metais mais densos ($19,3 \text{ g/cm}^3$); d) conserva sua elevada dureza mesmo em altas temperaturas; e) possui alta resistência a corrosão e não é atacado a temperatura ambiente por nenhum ácido mineral simples. Em função dessa combinação de propriedades, o tungstênio tem encontrado inúmeras aplicações na indústria e na engenharia, tais como: inserção no vidro pyrex, filamento de lâmpada, contatos elétricos, ligas de alta dureza e de alta resistência à corrosão (Marinho, *et al.* 2002).

1.1 – Justificativa

Os problemas de corrosão são freqüentes e ocorrem nas mais variadas atividades, como por exemplo, nas indústrias química, petrolífera, petroquímica, naval, construção civil, automobilística, meios de transportes aéreos, ferroviários, metroviários, marítimo, rodoviário e nos meios de comunicação, como sistemas de telecomunicações, na odontologia (restaurações metálicas, aparelhos de prótese), na medicina (ortopedia) e em obras de arte como monumentos e esculturas (Gentil, 1996).

Os materiais metálicos já são usados há bastante tempo devido às suas várias propriedades de interesse, como: elevada condutividade elétrica e térmica, superfície de aspecto brilhante, maleabilidades, ductilidade, porém é a corrosão a propriedade de maior interesse em estudo, por está associada a qualquer uso industrial como, por exemplo, comprometimento de estrutura e perda desta podendo ocasionar acidentes fatais.

Com o avanço tecnológico mundialmente alcançado, e um conseqüente aumento da demanda de produção, os custos da corrosão evidentemente se elevaram, tornando-se um fator de grande importância a ser considerado já na fase de projeto de grandes instalações industriais para evitar ou minimizar futuros processos corrosivos. Rudzki (1992), afirma que a corrosão representa um prejuízo anual de 150 a 375 bilhões de dólares, dos quais 15 bilhões de dólares poderiam ser evitados, e que, no Brasil, a corrosão metálica representa prejuízo entre 2,84 a 7,1 bilhões de dólares anuais, dos quais 284 milhões poderiam ser evitados.

Assim torna-se necessário o desenvolvimento de novos materiais que visem amenizar ou combater a corrosão, um caso particular são os revestimentos com tungstênio devido à alta resistência à corrosão que este metal oferece.

1.2 – Objetivos

1.2.1 - Objetivo Geral

Otimizar o processo de eletrodeposição da ligas metálicas de Co-W e Ni-Co-W em função da eficiência de deposição.

1.2.2 - Objetivo Específico

- Desenvolver novas ligas amorfas de W com os metais do grupo do ferro (Co e Ni);
- Otimizar os parâmetros do banho (Concentração de Sulfato de Cobalto, Concentração de Tungstato de Sódio e Concentração de Citrato de Sódio) para a liga de Co-W e (Concentração de Sulfato de Cobalto, Concentração de Tungstato de Sódio e Concentração de Sulfato de Níquel) para liga de Ni-Co-W;
- Caracterizar essa liga quanto a sua:
 - Resistência à corrosão;
 - Amorficidade;
 - Morfologia.

Capítulo 2

2 - Revisão Bibliográfica

2.1 - Corrosão

A corrosão é um fenômeno que limita o tempo de vida útil de materiais metálicos quando submetido à ação de agentes agressivos. Podendo manifestar-se sobre diversos tipos de materiais, sejam metálicos como aços ou ligas, ou não metálicos, como plásticos, cerâmicas ou concreto. A deterioração provocada pela interação físico e química entre o material e o meio operacional representa alterações prejudiciais indesejáveis, tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, muitas vezes tornando-o inadequado para uso (Gentil, 2003).

Normalmente os metais são encontrados na natureza na forma de óxidos ou sulfetos metálicos, com exceção de alguns metais nobres, como o ouro, que podem ser encontrados no estado elementar. Os compostos que possuem conteúdo energético inferior aos dos metais são relativamente estáveis, assim os metais tendem a reagir espontaneamente com líquidos ou gases presentes no ambiente em que estão expostos, para alcançar esta estabilidade. Em alguns casos, pode-se admitir a corrosão como o inverso do processo metalúrgico, cujo objetivo principal é a extração do metal a partir de seus minérios ou de outros compostos, uma vez que esta se caracteriza pela oxidação do metal. Assim, muitas vezes o produto da corrosão de um metal é semelhante ao minério do qual é originalmente extraído.

Sabe-se que a corrosão ocorre quando o metal é oxidado à sua espécie iônica, envolvendo assim um fluxo de elétrons entre um agente oxidante e o metal, gerando um excesso de elétrons em sua superfície. Assim, a reação de oxidação é de natureza eletroquímica e ocorre geralmente na superfície de separação entre o metal e o meio corrosivo, já que a mesma envolve transferência de elétrons para espécies eletroquimicamente ativas presentes em uma solução eletrolítica. Logo, a corrosão é um modo de destruição do

metal, progredindo ao longo de sua superfície ou internamente em sua estrutura.

Além das perdas diretas, a corrosão é também responsável por numerosas perdas indiretas, tais como paradas não programadas de equipamentos e sistemas, perdas de produtos por vazamentos e outras causas, perdas de eficiência de equipamentos devido a incrustações que causam aumento de atrito e redução da transferência de calor, contaminação de produtos por resíduos da corrosão, etc. Porém o custo global dessas perdas indiretas é muito difícil de estimar, mas é certamente igual ou maior do que as perdas diretas. No seu todo esse fenômeno assume uma grande importância na vida moderna, que não pode prescindir dos metais e suas ligas.

HASHIMOTO *et al.* (1976), afirmam que a resistência à corrosão dos materiais metálicos, em geral, depende da composição, da estabilidade, da uniformidade e da cinética de formação do filme de passivação. Quando uma liga metálica apresenta uma rápida cinética de formação do filme de passivação e elevada concentração de espécies formadoras deste filme com grande estabilidade química, a resistência à corrosão dependerá somente da uniformidade do filme formado e de sua aderência. A natureza homogênea da superfície das ligas metálicas amorfas pode produzir filmes de passivação altamente uniformes, aderentes e com elevada estabilidade química. Portanto, de um modo geral, esses materiais apresentam elevada resistência à corrosão.

2.2 - Formas de corrosão

As formas, segundo as quais a corrosão pode manifestar-se são definidas principalmente pela aparência da superfície corroída.

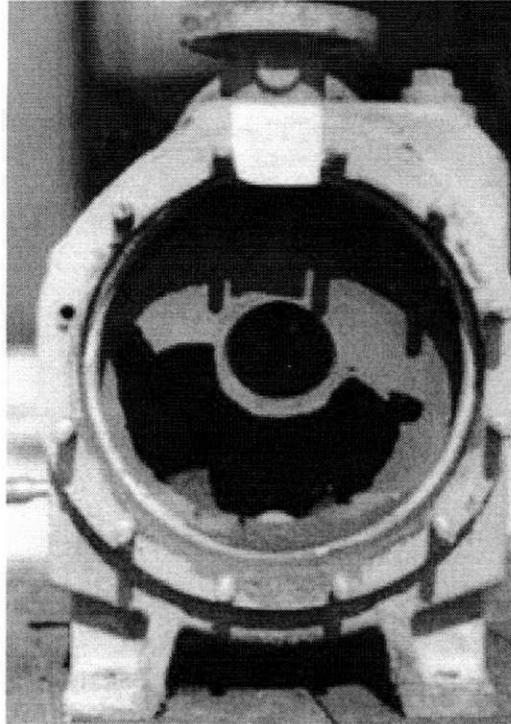
2.2.1 - Corrosão generalizada (uniforme)

Consiste no ataque de toda superfície metálica em contato com o meio corrosivo com a conseqüente diminuição da espessura.

Este tipo de corrosão ocorre, em geral, devido a micropilhas de ação local e é, provavelmente, o mais comum dos tipos de corrosão principalmente nos processos corrosivos de estruturas expostas à atmosfera e outros meios que ensejam uma atuação uniforme sobre a superfície metálica, devido ao estabelecimento de inúmeras células de ação local, aleatoriamente distribuídas pela superfície metálica. Nas áreas anódicas, o metal é removido, enquanto nas áreas catódicas fica intacto, pois sobre estas ocorre a reação catódica. A razão do surgimento das áreas anódicas e catódicas é a existência, na superfície metálica, de uma grande heterogeneidade, seja por razões estruturais, seja pela presença de impurezas, incrustações ou fases distintas.

Na Figura 01 pode-se observar a corrosão generalizada em carcaça de bomba. A corrosão generalizada é a forma de desgaste de mais fácil acompanhamento, e em especial quando se trata de corrosão interna em equipamentos ou instalações, tendo em vista que a perda de espessura é aproximadamente a mesma em toda a superfície metálica. No entanto, nos casos de áreas catódicas e anódicas de grandes dimensões e diferentes entre si, que apresentam certa distribuição preferencial com ataque intenso, a superfície metálica apresentará uma alta rugosidade, às vezes, com presença de alvéolos sem, no entanto, ser caracterizada como corrosão localizada.

A corrosão generalizada também é denominada de corrosão uniforme (Fontana, 1987). Apesar de ser a responsável pela destruição de grande parte dos metais, em termos de toneladas de metal corroído, é a menos problemática já que, por esta razão, mais simples é sua prevenção.



Fonte: ABRACO

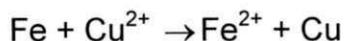
Figura 01. Corrosão Generalizada.

2.2.2 - Corrosão Galvânica

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

Como resultado do contato elétrico entre estes diferentes materiais, ter-se-á um aumento da taxa de corrosão do metal menos nobre e uma diminuição da taxa de corrosão do metal mais nobre. Convém ressaltar que, se de um lado à corrosão galvânica é prejudicial ao metal menos nobre, de outro é benéfica ao metal mais nobre. Outro aspecto importante é a presença de íons metálicos no eletrólito, quando estes íons forem de materiais mais catódicos que outros materiais, aonde venha haver contato, poderá ocorrer corrosão devido à redução dos íons do meio com a conseqüente oxidação do equipamento ou instalação.

Por exemplo, a presença de íons Cu^{2+} em um eletrólito, em contato com aço tenderá ocorrer a seguinte reação:

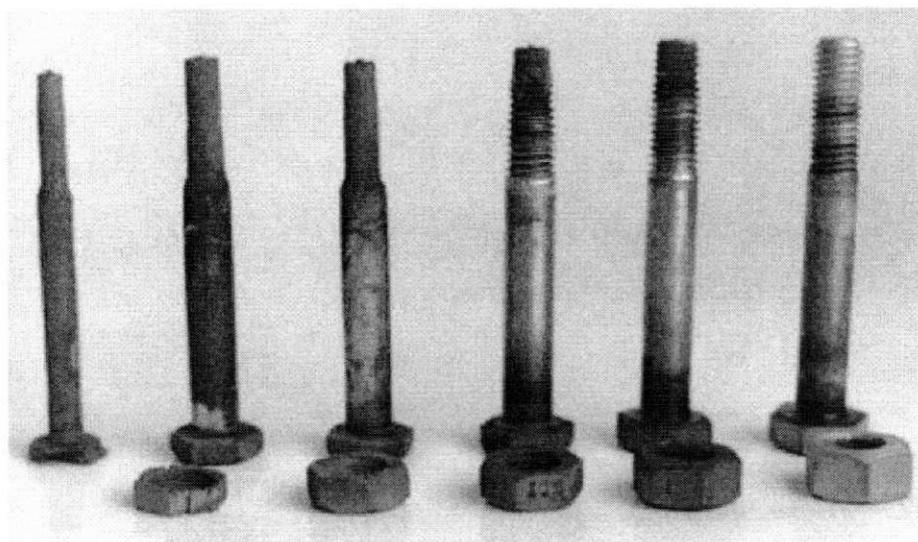


havendo, portanto a corrosão do ferro e a redução de Cu.

2.2.3 - Corrosão em frestas

Também chamada de corrosão cavernosa ocorre devido à formação de pilhas de aeração diferencial e de concentração iônica diferencial. Forma-se quando uma peça metálica fica em contato com uma parte do eletrólito que não é renovada, como junta soldadas com chapas sobrepostas, em juntas rebitadas, em ligações flangeadas, em ligações roscadas, em revestimentos com chapas parafusadas. Nesses lugares, a solução se enriquece em produtos de corrosão e o seu pH pode diminuir rapidamente.

O mecanismo de crescimento da corrosão em frestas não é diferente daquele de corrosão por pites, mas, a cinética e a morfologia do ataque é diferente. A Figura 02 mostra o ataque da corrosão por frestas em parafuso-porca, pode-se observar pela figura que a corrosão avança preferencialmente em largura na superfície do interstício, ou sob o depósito, e não em profundidade como a corrosão por pites (Bernard *et al.* 1991).



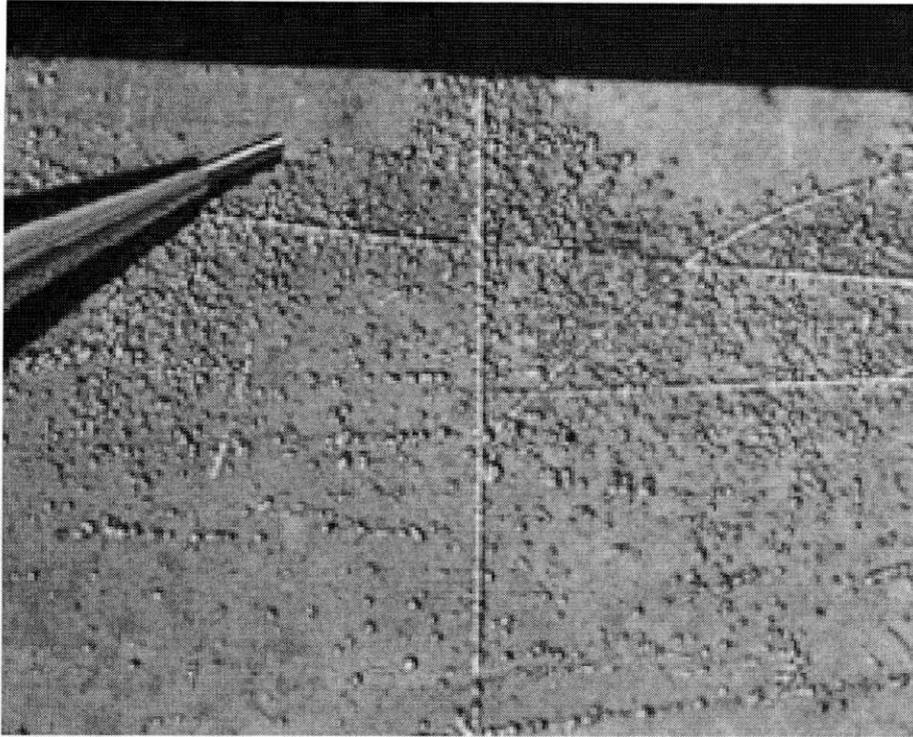
Fonte ABRACO

Figura 02. Corrosão por fresta.

2.2.4 - Corrosão por pites

A corrosão por pites é uma forma de corrosão localizada que consiste na formação da cavidade de pequena extensão e razoável profundidade, como mostrado pela Figura 03 que indica como ocorre a corrosão por pite em aço inox. Essa forma de corrosão ocorre em determinados pontos da superfície enquanto que o restante pode permanecer praticamente intacto, em metais que se passivam e/ou mantêm em sua superfície uma camada uniforme de produtos de corrosão de caráter protetor. A célula de corrosão responsável por este tipo de ataque é constituída por pequenos anodos (áreas atacadas) e catodos com grande área. Por esta razão, as velocidades de corrosão são via de regra muito elevadas, ocasionando a danificação dos componentes metálicos mais rapidamente, quando comparada às danificações determinadas por corrosão generalizada.

É o tipo de corrosão de mais difícil acompanhamento quando ocorre no interior de equipamentos e instalações, já que o controle da perda de espessura não caracteriza o desgaste verificado. Outro aspecto importante é o mecanismo de formação dos pites já que a falha se inicia em pontos de fragilidade da película passivante (defeito de formação) e o pH no interior do pite se altera substancialmente no sentido ácido, o que dificulta a restituição da passivação inicial. Resulta daí que a pequena área ativa formada diante de uma grande área catódica provoca a corrosão intensa e localizada.



Fonte ABRACO

Figura 3. Corrosão por pite.

2.2.5 - Corrosão intergranular

A corrosão intergranular acontece quando existe um caminho preferencial para a corrosão na região dos contornos de grãos. Observando-se que os grãos vão sendo destacados à medida que a corrosão se propaga. O principal fator responsável pela diferença na resistência à corrosão da matriz (material no meio do grão) e do material vizinho ao contorno, é a diferença que apresentam na composição química nestes locais. Assim, mesmo que a alteração na composição química não seja suficiente para eliminar totalmente a capacidade de formação da camada passiva, verifica-se que existe uma corrente de corrosão devido à diferença de potencial ocasionada pelas características diferentes dos materiais.

É um tipo de corrosão muito perigosa, pois a quantidade de metal oxidado é pequena, mas a característica mecânica do material é alterada pelas fissuras produzidas em profundidade. A carga de ruptura e o alongamento dos corpos de prova diminuem com relação ao mesmo material não atacado.

Exemplos de corrosão intergranular ocorrem em dois grupos de material, como os aços inoxidáveis e as ligas de alumínio.

2.2.6 Corrosão seletiva

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

A corrosão grafítica ocorre no ferro fundido cinzento (em temperatura ambiente) e no ferro metálico, que é convertido em produtos de corrosão, resultando a grafite intacta. Observa-se que na área corroída fica com aspecto escuro, característico da grafite.

A corrosão por dezincificação ocorre em ligas de cobre e zinco (latões), utilizados em trocadores de calor (resfriadores, condensadores, etc), tubulações para água salgada, dentre outras. A Figura 04 mostra a superfície de um trocador de calor atacado pela corrosão seletiva por dezincificação, pode-se observar o aparecimento de regiões com coloração avermelhada, contrastando com a característica coloração amarela dos latões.



Fonte ABRACO

Figura 04. Corrosão seletiva.

2.2.7 - Corrosão-erosão

A erosão de um material metálico é o desgaste mecânico provocado pela abrasão superficial de uma substância sólida, líquida ou gasosa. A erosão provoca um desgaste superficial capaz de remover as películas protetoras constituídas de produtos de corrosão.

A corrosão-erosão se manifesta nos sistemas em que estão envolvidos fluidos em movimento como, por exemplo, em bombas, válvulas, hélices, agitadores e outros. O efeito se torna mais intenso se a solução contiver partículas sólidas ou bolhas gasosas em suspensão, e se a velocidade de escoamento for muito elevada. Além disso, desvios ou configurações geométricas, que favoreçam a formação de turbulência no fluido ou um impacto direto desse fluido sobre a superfície do metal, favorecem mais ainda o processo de corrosão-erosão.

2.2.8 Corrosão sob tensão

A corrosão sob tensão acontece quando um material, submetido a tensões de tração (aplicadas ou residuais), é colocado em contato com um meio corrosivo específico. As condições metalúrgicas do material, tais como dureza, encruamento, fase presentes, são fatores frequentemente decisivos.

Por ser localizada, a perda de massa do material corroído é, em geral, muito pequena. Entretanto, esse tipo de corrosão traz conseqüências práticas importantes, tendo em vista o grande número de materiais metálicos utilizados e por ser um fenômeno difícil de ser previsto.

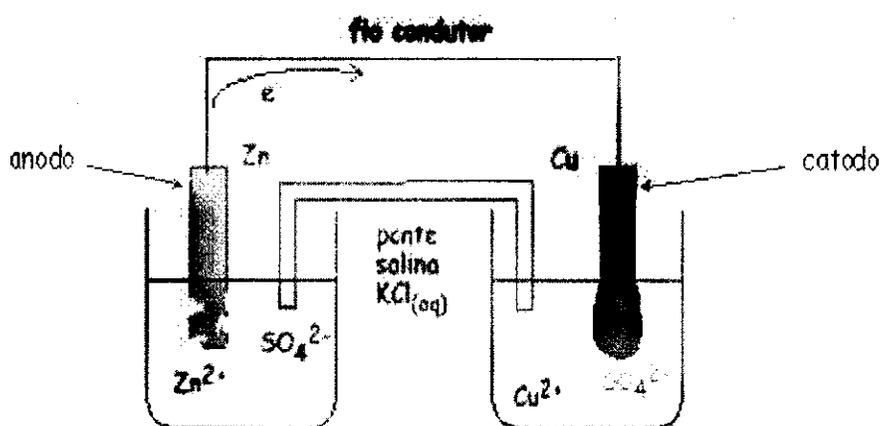
2.3 Eletroquímica

A eletroquímica abrange todo processo químico que envolve transferência de elétrons. Quando um processo químico ocorre, produzindo transferência de elétrons, é chamado de pilha ou bateria, mas quando o processo químico é provocado por uma corrente elétrica (variação da quantidade de elétrons no termo), este processo é denominado de eletrólise.

A primeira pilha foi criada em 1800, por Alessandro Volta, que utilizava discos de cobre e zinco, separadas por algodão embebido em solução salina.

Os discos foram chamados de eletrodos, sendo que os elétrons migravam do zinco para o cobre, fazendo uma pequena corrente fluir.

A Figura 05 mostra o esquema de uma pilha construída em 1836, por John Frederick Daniell, com eletrodos de cobre e zinco, cada eletrodo ficava em uma cela individual, o que aumentava a eficiência da pilha. Ela possuía um tubo que ligava as duas cubas, este tubo foi chamado de ponte salina. Esta pilha ficou conhecida como pilha de Daniell.



Fonte Eletroquímica.htm

Figura 5 – Pilha de Daniell.

Cátodo é o eletrodo positivo, onde ocorre a redução (ganho de elétrons), já ânodo é o eletrodo negativo, onde ocorre oxidação (perda de elétrons).

Toda pilha possui um potencial, ou seja, produz uma voltagem, sendo este potencial medido na pilha. O potencial da pilha pode ser dado, de uma maneira simplificada por: $\Delta E = E_{\text{maior}} - E_{\text{menor}}$, sendo E_{maior} e E_{menor} , os potenciais padrões de redução de cada semi equação.



O potencial padrão é medido em relação ao hidrogênio, que teve por

convenção, a denominação de potencial padrão de Hidrogênio, que vale zero volts.

É a partir do potencial de uma pilha, que pode-se saber se a reação ocorre ou não. Quando a variação de potencial da pilha, ΔE , é maior que zero a reação é espontânea. Quando o potencial é negativo, a reação não ocorre espontaneamente e quanto maior for o potencial, positivo, maior será a eficiência da pilha. Em 1935, surgiram às leis de Faraday, que até hoje são válidas, as duas leis são relativas à massa da substância eletrolisada, podendo ser resumidas das seguintes formas: A quantidade de decomposição química é proporcional a quantidade de eletricidade que circula em uma cuba eletrolítica. As quantidades de diferentes substâncias eletrolisadas por uma mesma quantidade de eletricidade são proporcionais aos equivalentes-grama da substância. Foi Faraday quem introduziu termos eletroquímicos como íon, cátion, ânion, eletrodo etc (Santana, 2003).

2.4 - Eletrodeposição de ligas metálicas

Recobrimentos metálicos têm recebido notável atenção no que diz respeito a sua caracterização e propriedades químicas e físicas, que lhes conferem características tecnológicas importantes. A obtenção de ligas é de grande interesse em virtude de suas propriedades químicas e mecânicas serem geralmente superiores àquelas obtidas pela deposição de um só elemento. Nos últimos cinco anos, tem sido crescente o interesse pelo estudo de ligas metálicas ternárias e quaternárias tendo por base os sistemas Ni-P e Co-P. As publicações disponíveis abordando esse tema são divergentes em muitos aspectos e ainda muito obscuras com poucos trabalhos envolvendo uma discussão mais detalhada sobre caracterização, e ausência de estudos de nucleação, crescimento, mecanismo de deposição e estabilidade térmica destes materiais obtidos por eletrodeposição. Contudo, os resultados obtidos até o presente, apontam no sentido de que esta nova geração de ligas terá no futuro uma destacada importância tecnológica em muitas aplicações (Hamid, 2003; Piron e Fan, 1996; Tsai *et al.* 2001).

A eletrodeposição representa uma boa maneira de revestir as superfícies metálicas, uma das aplicações industriais mais importantes da

eletrodeposição é o revestimento com a finalidade de inibir a corrosão, que ocorre na superfície do metal e nas suas estruturas sob a influência do meio ambiente (Einati *et al.* 2005). É o método mais comumente utilizado para obtenção de revestimentos protetores que conciliam elevada resistência à corrosão e ao desgaste mecânico. Tais características possibilitam sua aplicação em indústrias eletroeletrônicas para produção de circuitos impressos, bem como na indústria automotiva para obtenção de recobrimentos mecanicamente resistentes, entre outras (Ricq *et al.* 2001; Jartych *et al.* 2001; Gómez *et al.* 2001).

Uma das principais vantagens da eletrodeposição é o de permitir o controle de parâmetros importantes, tais como composição química, tipo de fases e microestrutura. Um dos fatores convenientes no processo de eletrodeposição é a possibilidade de ocorrer inclusões de elementos não metálicos, como boro, fósforo, carbono entre outros, pela codeposição destes com metais.

Pesquisadores mencionam que este tipo de inclusão pode afetar as propriedades elétricas, magnéticas e mecânicas, bem como a resistência à corrosão dos depósitos. Portanto, tamanho de grãos ultrafinos e inclusões, especialmente de boro e fósforo, conduzem a estruturas amorfas que possuem excelentes resistências à corrosão e ao desgaste mecânico, além de proporcionar aumento na dureza do material (Silva, 2005).

2.5 - Polarização

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

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

produzem aumento na resistência ôhmica do circuito, limitando a velocidade do processo corrosivo.

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

A polarização pode ocorrer de três formas:

→ Polarização por concentração ($\eta_{conc.}$) é causada pela variação da concentração que ocorre entre a área do eletrodo que está em contato com eletrólito e o resto da solução;

→ Polarização por ativação ($\eta_{ativ.}$), é decorrente de uma barreira energética existente para que a transferência eletrônica possa ocorrer (energia de ativação);

→ Polarização ôhmica (η_{Ω}), resulta de uma queda de $I R$, onde I é a densidade de corrente que circula em uma célula eletroquímica e R representa a resistência existente entre eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho.

2.6 - Passivação

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

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

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

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

2.7 - Ensaios de corrosão eletroquímica

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

2.7.1 - Extrapolação das retas de Tafel

A relação entre corrente e sobretensão de atividade foi deduzida por Butler-Volmer para os casos de equilíbrio eletroquímico (West, 1970). Em casos de corrosão, utiliza-se uma analogia às equações de Butler-Volmer, verificada por Tafel,

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

Para Tafel anódico tem-se:

$$\begin{aligned} \eta_a &= a_a + b_a \log i_a \text{ onde;} \\ a_a &= (-2,3 RT/\beta nF) \log i_{\text{corr}} \\ b_a &= 2,3 RT/\beta nF \end{aligned}$$

Para Tafel catódico tem-se:

$$\begin{aligned} \eta_c &= a_c + b_c \log i_c \text{ onde;} \\ a_c &= (-2,3 RT/(1-\alpha)nF) \log i_{\text{corr}} \\ b_c &= 2,3 RT/(1-\beta)nF \end{aligned}$$

Onde:

a e b são constantes de Tafel;

R é a constante dos gases;

α e β são coeficientes de transferência;

n é o número de oxidação da espécie eletroativa;

F é a constante de Faraday;

i é a densidade de corrente medida;

i_{corr} é a corrente de corrosão;

η é o sobrepotencial em relação ao potencial de corrosão ($E - E_{\text{corr}}$).

A equação de Butler-Volmer e, em consequência, a própria equação de Tafel partem da suposição de que a velocidade de reação que ocorre na interface é determinada por uma barreira energética de ativação situada dentro da dupla camada elétrica, razão pela qual a sobretensão que aparece nessas equações é chamada de sobretensão de ativação e a polarização de ativação.

2.7.2 - Resistência de polarização

Esse método foi desenvolvido a partir de duas observações experimentais. Na primeira foi para certa corrente imposta, o grau de polarização é maior para a menor velocidade de corrosão e na segunda, retrata a existência aparente de uma linearidade na origem da curva de polarização para sobre tensões de alguns milivolts.

A resistência de polarização pode ser medida experimentalmente por um galvanostato ou um potenciostato. O método galvanostático é mais simples e comercialmente mais usado devido à existência de dispositivos de monitoramento da resistência de polarização. O método potenciostático é mais indicado para uso em laboratório, pois os procedimentos de ensaios podem ser bem controlados.

2.8 - Propriedades do Tungstênio

O desenvolvimento de revestimentos metálicos cada vez mais resistentes à corrosão e ao desgaste mecânico, bem como a substituição de processos poluentes por processos menos agressivos ao meio ambiente, tem originado inúmeros estudos na área de eletrodeposição de metais e ligas (Song *et al.* 2002; Dolati *et al.* 2003; Watanabe e Wang, 2003; Parente *et al.* 2001;

Kang e Lalvani, 1992; Kang *et al.* 1995; Chen *et al.* 2004.b; Marinho *et al.* 2002; Tsai e Wu, 1991).

A adição de elementos metálicos às ligas amorfas metal-metalóide pode produzir aumento da resistência à corrosão. O elemento adicionado pode ser classificado em função do seu papel no aumento da resistência à corrosão. Pode citar-se como exemplo, o cromo que acima de um determinado percentual, forma seu próprio filme de passivação e é considerado um elemento que pode conferir maior resistência à corrosão as ligas amorfas (Silva, 2005). Outro exemplo são as ligas constituídas de elementos como o W, V, Mo, Ti, Re, Cu dentre outros que são adicionados com intuito de conferir propriedades muito especiais às ligas, tais como: elevada resistência à corrosão em meio alcalino e ácido, elevada dureza e resistência ao desgaste mesmo em condições operacionais sob sollicitação mecânica (Chen *et al.* 2004.a). Um exemplo para este caso, são as ligas de Ni-W-P e Co-W-P. Os mecanismos de proteção dessas ligas envolvem além da formação dos filmes de passivação, o aumento da concentração de metais nobres na superfície, como o tungstênio, o que diminui a atividade anódica e a velocidade de dissolução da liga, ou ainda aumenta a atividade catódica. Dentre os vários materiais obtidos por esta técnica, as ligas metálicas amorfas vêm despertando interesse crescente.

O caso específico da eletrodeposição do tungstênio oferece um considerável interesse em virtude das propriedades incomuns características deste metal, dentre as quais, pode-se citar: a) de todos os metais, o tungstênio apresenta o mais elevado ponto de fusão (3.416°C), o que inviabiliza sua deposição por meio térmico sobre outros metais; b) menor coeficiente de dilatação térmica linear ($4,3 \times 10^{-6}^{\circ}\text{C}$); c) é um dos metais mais densos ($19,3 \text{ g/cm}^3$); d) conserva sua elevada dureza mesmo em altas temperaturas; e) possui alta resistência a corrosão e não é atacado a temperatura ambiente por nenhum ácido mineral simples (Tsai *et al.* 2001). Em função dessa combinação de propriedades, o tungstênio tem encontrado inúmeras aplicações na indústria e na engenharia, tais como: inserção no vidro pyrex, filamento de lâmpada, contatos elétricos, ligas de alta dureza e de alta resistência à corrosão (Marinho *et al.* 2002).

A literatura relata que a eletrodeposição do tungstênio no estado puro, seja a partir de soluções aquosas ou orgânicas, não tem sido conseguida com

êxito. Mas a deposição conjunta com metais do grupo do ferro tem sido realizada com sucesso, tanto em meio alcalino como em meio ácido (Capel *et al.* 2003; Metzler *et al.* 2003). Os eletrólitos usualmente contêm o tungstênio na forma de tungstato, ao lado de metais do grupo do ferro e de agentes complexantes (Hamid, 2003). Diferentes mecanismos têm sido propostos para explicar a codeposição induzida do tungstênio nestas ligas, sendo o mais aceito o que presume a formação de complexos mistos do tungstênio com metal do grupo do ferro como precursores para a codeposição. Metzler *et al.* (2003) estudaram a codeposição de tungstênio e níquel sobre eletrodo de disco rotatório, em meio de sulfato e utilizando citrato de sódio como complexante. Segundo estes autores, a velocidade de deposição do tungstênio é profundamente influenciada pelo transporte de massa, indicando que as espécies eletroativas em solução encontram-se realmente na forma de complexos precursores do tipo $[(Ni)(WO_4)(Cit)(H)]^{2-}$ ou $[(Ni)(WO_4)_2(H)_2(Cit)]^{3-}$ em baixas concentrações, tendo em vista a elevada repulsão eletrostática entre as cargas dos íons reagentes. Assim, a obtenção destas ligas requer um cuidadoso controle sobre o pH do eletrólito, uma vez que a estabilidade dos complexos em geral está associada a este parâmetro.

A maioria das publicações sobre ligas eletrodepositadas contendo tungstênio refere-se à otimização da composição química dos eletrólitos e dos parâmetros operacionais de eletrodeposição. Alguns estudos têm sido desenvolvidos, buscando uma melhor compreensão do efeito dos tratamentos térmicos sobre a microestrutura dos sistemas Co-W e Ni-W. Outros trabalhos sobre a influência dos tratamentos térmicos sobre as propriedades mecânicas e da resistência à corrosão de ligas obtidas, principalmente, por técnicas metalúrgicas e autocatalíticas também têm sido publicados. Contudo, ainda são poucas as publicações disponíveis abordando esse tema (Capel *et al.* 2003).

Dai *et al.* (1997), estudaram as ligas de Ni-Co-W-B e Ni-Co-B como catalisador para hidrogenação do benzeno e obtiveram como resultado que a adição do tungstênio a liga de Ni-Co-W aumenta a atividade catalítica desta para hidrogenação do benzeno. Habazaki *et al.* (2002), estudaram as características da eletrodeposição de filmes de óxidos de tungstênio para o tratamento eletroquímico de água e obtiveram como resultados que óxidos de tungstênio podem ser materiais promissores para ser utilizado em tratamento

de água com poluentes orgânicos como o fenol. Younes-Metzler *et al.* (2003), fizeram um estudo detalhado do efeito da concentração do tungstênio, efeito do oxigênio, efeito do pH e da temperatura no processo de eletrodeposição da liga de Ni-W e obteve como resultado que o aumento de tungstênio na liga causa uma diminuição na eficiência de deposição. Santana *et al.* (2006), estudaram a otimização dos parâmetros operacionais para eletrodeposição de ligas de Ni-W-B, resistentes à corrosão e ao desgaste e como resultado obtiveram que os melhores depósitos para uma eficiência de deposição de 50% foram obtidos com o banho a temperatura de 70°C, pH 9,5, agitação mecânica 20 rpm e densidade de corrente de 20 mA/cm². Donten *et al.* (2000), estudaram a eletrodeposição e as propriedades das ligas de Ni-W, Fe-W e Fe-Ni-W e fizeram uma comparação entre as propriedades das ligas estudadas na formação de micro rachaduras na superfície das ligas e obtiveram como resultado que a adição do tungstênio a liga melhorou a qualidade dos depósitos, porém os resultados da estrutura interna e da superfície dos depósitos ainda não são considerados ideais. Delphine *et al.* (2003), estudaram as características do tungstênio no processo de eletrodeposição na preparação de filmes semicondutores e obtiveram como resultado que os filmes eletrodepositados são ótimos materiais e que em condições aperfeiçoadas podem ser usados na fabricação de eficientes celas solares. Wu *et al.* (2004), estudaram o mecanismo das ligas de Ni-P-W. Gao *et al.* (2004), compararam as ligas de Ni-P e Ni-W-P e obtiveram como resultado que a adição de um terceiro elemento como W, melhora a resistência de corrosão das ligas. Mizushima *et al.* (2005), estudaram o desenvolvimento de um novo processo de eletrodeposição de ligas de Ni-W adicionando diferentes complexantes (citrato de sódio, glicina e trietanolamina) e obteve como resultado que os banhos que contêm um único agente complexante como o citrato de sódio, glicina e trietanolamina são caracterizados pela presença de rachaduras nos depósitos e pelos baixos teores de tungstênio, nos banhos que com o agente surfactante glicina obtiveram uma melhor eficiência para eletrodeposição da liga de Ni-W. Eliaz *et al.* (2005), estudaram os efeitos do banho eletroquímico da liga de Ni-W contendo citrato e as condições operacionais e obtiveram como resultado que uma diminuição na concentração de citrato de sódio, diminuição na densidade de corrente causa um aumento

na eficiência de deposição. Lima-Neto *et al.* (2006) fizeram estudo comparativo entre as propriedades físico-químicas e eletroquímicas das ligas de Cr e Ni-W-P e obtiveram como resultados que os revestimentos de $Ni_{65}W_{20}P_{15}$ podem substituir revestimentos de Cr dentro de aplicações industriais. Gómez *et al.* (2006), estudaram a influência da adição do surfactante catiônico cloreto de dodeciltrimetilamonio (DTAC) no banho para eletrodepósitos de Co-Ni, eletrodepositadas e obtiveram como resultados que o aumento da concentração de surfactante ao banho causa a obtenção de depósitos não muito homogêneos e com uma estrutura hexagonal. Gamboa *et al.* (2006), estudaram a resistência à corrosão do revestimento de Ni-Co-B em diferentes substratos (aço carbono, liga AL 6061 e aço 304) utilizadas em simuladores de células combustíveis e obteve como resultado que a resistência à corrosão do revestimento Ni-Co-B era superior aos das ligas sem revestimentos .

2.9 - Parâmetros do sistema para eletrodeposição das ligas de Co-W e Ni-Co-W

O cromo é um dos metais mais utilizado em revestimento contra à corrosão, porém seus banhos são altamente tóxico e carcinogênico, como alternativa de sua substituição estão sendo desenvolvidas e estudadas ligas de tungstênio, mas a obtenção desta liga exige um controle de uma grande quantidade de parâmetros existentes.

Os parâmetros que influenciam este sistema são divididos em parâmetros do banho e operacionais. Os parâmetros do banho são representados pela composição do banho bem como seu pH, e os parâmetros operacionais que englobam a temperatura do sistema, a densidade de corrente, a agitação mecânica e relações geométricas dos eletrodos entre outros.

2.9.1 - Composição do banho

A composição do banho contém substâncias que servem como agentes quelantes, estabilizantes e niveladores. O citrato de sódio ou de amônia atua no banho como um agente complexante, o 1-dodecilsulfato de sódio como agente surfactante e o fosfato de boro como agente amorfizante. Acredita-se que o citrato de sódio reage com o indutor (níquel ou cobalto) e os sais de tungstato de sódio, formando complexos misto o que ajuda na eletrodeposição dos mesmos.

2.9.2 - Efeito do pH

Durante as eletrólises de soluções aquosas os íons de hidrogênio podem ser descarregados juntamente com íons metálicos que estão sendo depositados. O hidrogênio liberado pode diminuir a taxa de deposição e conseqüentemente a eficiência de corrente catódica. Por sua vez a estrutura e as propriedades do revestimento, podem produzir depósitos esponjosos ou pulverulentos, com rachaduras ou outros defeitos (Santana *et al.* 2003).

Assim o pH do banho tem influência no potencial da descarga do hidrogênio, na composição dos complexos com metais a serem depositados e no grau de adsorção dos agentes de adição. Como é inviável predizer estes fatores, não é possível prognosticar o melhor intervalo de pH para uma determinada eletrodeposição, se não pelo empirismo.

2.9.3 - Efeito da temperatura

Um aumento no valor da temperatura usualmente faz decrescer a polarização aumentando a concentração de metal na camada de difusão e pode afetar a eficiência de corrente catódica da deposição do metal, particularmente aqueles depositados a partir de íons complexos (Santana *et al.* 2003).

A temperatura pode melhorar as propriedades físicas das ligas eletrodepositadas devido à diminuição da resistência da solução e a elevação da taxa de difusão, porém o aumento da temperatura diminui a sobrevoltagem

do hidrogênio e a estabilidade de muitos complexos. A concentração dos metais na camada de difusão do cátodo aumenta com o aumento da temperatura e como, nas deposições regulares de ligas, o metal mais nobre sempre se deposita preferencialmente, o efeito da temperatura sempre acarretará um aumento da quantidade de metal mais nobre no depósito (Santana *et al.* 2003).

2.9.4 - Efeito da densidade de corrente

A densidade de corrente é uma das mais importantes variáveis operacionais. Densidade de corrente para eletrodeposição é a razão entre a corrente elétrica fornecida ao sistema e a área do eletrodo em questão, devendo-se distinguir a densidade de corrente no catodo e no anodo. Um aumento na densidade de corrente tem como consequência tornar o potencial do catodo mais negativo, assim, as condições de deposição aproximam-se do potencial do metal menos nobre, aumentando a proporção deste metal no depósito. Em valores suficientemente elevados de densidade de corrente, pode ocorrer uma elevada evolução de hidrogênio em virtude da existência de íons metálicos nas vizinhança do catodo. Havendo um apreciável desprendimento de hidrogênio, a qualidade do depósito não será boa, pois este provavelmente será quebradiço e irregular, assim os depósitos obtidos são esponjosos e poucos aderentes, fazendo-se necessário o devido controle na evolução de gás hidrogênio. Como solução pode ser adicionado ao banho 1-dodecilsulfato de sódio, para redução do tempo de permanência de bolhas de gás hidrogênio na superfície do cátodo (Santana *et al.* 2003).

2.9.5 - Influência da agitação mecânica

A agitação mecânica pode afetar diretamente a composição da liga pela redução da camada difusa no cátodo e por manter a concentração no corpo da solução. A concentração dos complexantes livres na camada de difusão do catodo é também reduzida pela agitação, que pode promover um efeito poderoso sobre o potencial de um ou ambos os metais.

Um aumento na agitação mecânica geralmente conduz a uma maior deposição do metal nobre na liga depositada, compensando o efeito da densidade de corrente. Assim a agitação permite o uso de maiores densidades de corrente, embora tenda a favorecer naturalmente a formação de depósitos com granulação grossa, devido a inclusão mecânica de resíduos e impurezas contidas no banho.

2.9.6 - Eficiência catódica

A eficiência catódica ou rendimento faradaico é definida como o quanto da corrente catódica é necessário para reduzir os íons metálicos presentes no banho eletrolítico, ou seja, é a razão entre a corrente efetivamente utilizada para reduzir (ou oxidar) o íon metálico (ou metal) e corrente fornecida ao sistema.

A eficiência catódica é uma medida da utilização efetiva da energia elétrica. Portanto, é importante, por razões econômicas e também, para determinar a espessura do metal. Adicionalmente, a eficiência da corrente catódica tem um interesse suplementar, por causa de sua relação com a composição da liga eletrodepositada. É de grande valor um estudo da relação entre a eficiência da corrente catódica e a composição da liga, para uma análise mais exata da maneira pela qual as variáveis de deposição podem afetar a composição da liga. Na codeposição em que a soma das eficiências de deposição dos metais individuais totaliza 100%, um aumento na eficiência de deposição de um metal ocorrerá com um decréscimo na eficiência de deposição do outro. Variações nas condições de deposição poderão causar as eficiências da corrente de deposição dos metais individuais e variarem independentemente um do outro, às custas da eficiência da descarga de hidrogênio. Portanto um aumento na eficiência da deposição da liga poderá ser resultante de um aumento nas eficiências da corrente de deposição de ambos os metais ou uma discreta diminuição na eficiência de um metal e um maior aumento na eficiência de deposição do outro (Prasad, 1996).

Capítulo 3

3 - Materiais e métodos

Este capítulo trata dos materiais e dos métodos utilizados para a obtenção dos dados relacionados com o presente trabalho. Inicialmente foi otimizado o banho para eletrodeposição da liga binária de Co-W, este banho teve como referência estudos realizados por Santana, 2003. Após a eletrodeposição da liga foi calculada a eficiência de deposição dos depósitos e estes foram caracterizados quanto amorficidade, composição química, estudo de superfície e quanto sua resistência á corrosão. Na obtenção da liga ternária de Ni-Co-W, o banho teve como referência estudos realizados por Santana *et al.* (2006), após a eletrodeposição os depósitos foram caracterizados igual os substratos da liga de Co-W.

3.1 - Preparação do banho eletrolítico para eletrodeposição da liga Co-W

A composição química do banho eletrolítico utilizado para eletrodeposição da liga de Co-W está mostrado na Tabela 01, com as concentrações dos componentes utilizados. O fosfato de boro foi adicionado ao banho como fonte de boro para liga e como agente amorfizante. O citrato de sódio foi adicionado como agente complexante para garantir a estabilidade do banho. O 1-dodecilsulfato de sódio foi adicionado como agente surfactante para reduzir o tempo de permanência das bolhas de hidrogênio sobre o cátodo. O sulfato de cobalto foi utilizado como fonte de cobalto e o tungstato de sódio como fonte de tungstênio. O pH do banho foi ajustado adicionando-se hidróxido de amônia ou o ácido sulfúrico.

Tabela 01. Composição do banho eletrolítico da liga de Co-W.

Reagentes	Concentrações
BPO ₄	0,1654M
1-dodecilsulfato de sódio	0,0350g/L
Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O	0,150M; 0,225M; 0,300M
CoSO ₄ ·7H ₂ O	0,010M; 0,055M; 0,100M
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·2H ₂ O	0,180M; 0,215M; 0,250M

3.2 - Preparação do banho eletrolítico para eletrodeposição da liga Ni-Co-W

A composição química do banho eletrolítico utilizado para eletrodeposição da liga amorfa de Ni-Co-W está mostrado na Tabela 02 com suas devidas concentrações utilizadas. O fosfato de boro foi adicionado ao banho como fonte de boro para liga e como agente amorfizante. O citrato de sódio foi adicionado como agente complexante para garantir a estabilidade do banho. O 1-dodecilsulfato de sódio foi adicionado como agente surfactante para reduzir o tempo de permanência das bolhas de hidrogênio sobre o cátodo. O sulfato de cobalto foi utilizado como fonte de cobalto, o tungstato de sódio como fonte de tungstênio e o sulfato de níquel como fonte de níquel. O pH do banho foi ajustado adicionando-se hidróxido de amônia ou ácido sulfúrico.

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

Reagentes	Concentrações
BPO_4	0,1654M
1-dodecilsulfato de sódio	0,0350g/L
$Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$	0,2500M
$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	0,030M; 0,045M; 0,060M
$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	0,010M; 0,030M; 0,050M
$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$	0,030M; 0,060M; 0,090M

3.3 - Eletrodo de trabalho

Foi utilizado como eletrodo de trabalho um substrato de cobre para eletrodeposição das liga de Co-W e de Ni-Co-W cortados na forma de um quadrado 2 x 2 cm, com uma área superficial total de aproximadamente 8 cm².

Como contra eletrodo foi utilizada uma malha cilíndrica de platina. O substrato foi centralizado no interior do anodo de platina.

3.4 - Planejamento Experimental

Através do planejamento experimental pode-se determinar a influência de uma ou mais variáveis sobre uma outra variável de interesse, além de maximizar o conteúdo informativo dos dados experimentais, reduzindo o número de experimentos e acentuadamente o tempo e custo. Um dos primeiros passos a seguir no planejamento experimental, é determinar quais são as variáveis de entrada e as respostas de interesse para o sistema que se deseja estudar. As variáveis controladas pelo experimentador são conhecidas como variáveis de entrada, estas podem ser qualitativas e quantitativas. Dependendo do problema, pode haver mais de uma resposta de interesse. Em seguida é necessário definir que objetivo se pretende alcançar com os experimentos, pois isso determinará que tipo de planejamento será utilizado. Para o processo de eletrodeposição da liga de Co-W e da liga de Ni-Co-W foi utilizado um planejamento fatorial 2^3 , com 3 experimentos no ponto central, totalizando 11 experimentos (Ruotolo *et al.* 2003).

As variáveis de entrada estudadas para liga de Co-W, foram: concentração de sulfato de cobalto, concentração de tungstato de sódio e concentração de citrato de sódio, tendo como resposta a eficiência de deposição do sistema, bem como suas possíveis interações. Os valores codificados e reais das variáveis de entrada estão mostrados na Tabela 03, esta tabela mostra os valores das concentrações em cada nível estudado. Os experimentos foram realizados mantendo uma densidade de corrente de 30mA/cm^2 , temperatura do banho de 70°C , o pH com valor de 8,0 e agitação mecânica de 20rpm (Santana *et al.* 2006).

Variáveis de Entrada (Fatores): Fator 1 – Sulfato de Cobalto

Fator 2 – Tungstato de Sódio

Fator 3 – Citrato de Sódio

Variável de Saída (Resposta): Eficiências de deposição da liga

Tabela 03 – Valores codificados e reais das variáveis de entrada do banho de Co-W.

Variável	Nível -1	Nível 0	Nível +1
Fator 1	0,010M	0,055M	0,100M
Fator 2	0,150M	0,225M	0,300M
Fator 3	0,180M	0,215M	0,250M

Para a liga Ni-Co-W as variáveis de entrada avaliadas foram concentração de sulfato de cobalto, concentração de tungstato de sódio e concentração de sulfato de níquel, tendo como resposta a eficiência de deposição do sistema, bem como suas possíveis interações. Os valores codificados e reais das variáveis de entrada estão mostrados na Tabela 04, esta tabela mostra os valores das concentrações da cada nível estudado. Os experimentos foram realizados mantendo uma densidade de corrente de 30mA, temperatura do banho de 70°C, o pH com valor de 8,0 e agitação mecânica de 20rpm.

Variáveis de Entrada (Fatores): Fator 1 – Sulfato de Cobalto

Fator 2 – Tungstato de Sódio

Fator 3 – Sulfato de Níquel

Variável de Saída (Resposta): Eficiências de deposição da liga

Tabela 04 – Valores codificados e reais das variáveis de entrada do banho de Ni-Co-W.

Variável	Nível -1	Nível 0	Nível +1
Fator 1	0,010M	0,030M	0,050M
Fator 2	0,030M	0,060M	0,090M
Fator 3	0,030M	0,045M	0,060M

3.5 - Eletrodeposição

Durante a eletrodeposição foi utilizado para o controle da densidade de corrente, um potenciostato/galvanostato PG STAT 30 da Autolab, a temperatura foi controlada por um termostato MTA KUTESZ MD2; a agitação mecânica foi conferida na forma de rotação catódica, mediante o uso de um eletrodo rotatório EG&G PARC 616. Previamente à eletrodeposição, os eletrodos de trabalho foram submetidos à seguinte seqüência de tratamento superficial:

- polimento da superfície com lixas de granulação 400 e 600;
- lavagem em água destilada e deionizada;
- desengraxe em solução de NaOH 10% à temperatura ambiente;
- lavagem em água destilada e deionizada;
- ativação da superfície em solução de H₂SO₄ 1% à temperatura ambiente;
- lavagem em água destilada e deionizada;
- polimento da superfície com lixa de granulação 1200;
- lavagem em água destilada e deionizada;
- secagem em estufa à 70°C;
- resfriamento em dessecador;
- pesagem;
- imersão na solução eletrolítica aquecida e execução do processo eletroquímico de deposição.

A Figura 06 mostra um diagrama esquemático da célula eletrolítica durante o processo de eletrodeposição das ligas Co-W e Ni-Co-W.

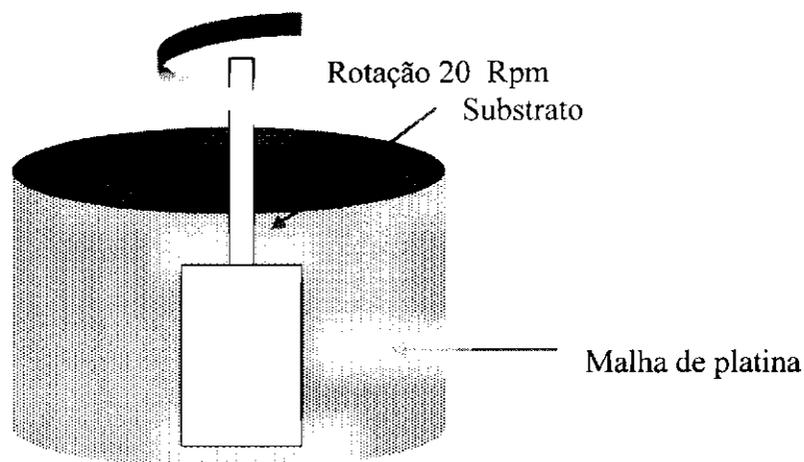


Figura 06. Diagrama esquemático do conjunto de eletrodos utilizados para obtenção dos eletrodepósitos

3.6 - Calculo da eficiência de deposição

A passagem de uma corrente elétrica de um condutor metálico para um condutor eletrolítico, ou vice-versa, é sempre acompanhada por uma reação eletroquímica. Essa é a forma genérica do enunciado de Faraday. A carga correspondente a um equivalente de elétrons é conhecida como constante de Faraday e corresponde matematicamente, a:

$$F = N \cdot e \quad (02)$$

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

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

$$m = \frac{E_q \cdot i \cdot t}{F} \quad (03)$$

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

$$E_q = \frac{mol}{n}, \quad (04)$$

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

É baseado nas leis de Faraday que se calculam as quantidades de cargas práticas e teóricas obtendo assim as eficiências catódicas. Para tais finalidades, utilizamos o seguinte procedimento: Em primeiro lugar foi calculado o valor da carga prática utilizando a Equação 05. Através desta equação é calculada a carga do indutor (Co ou Ni) em função de sua contribuição na massa depositada.

$$Q_{ind} = \frac{m_t \cdot 96500}{E_{ind}} \cdot x \quad (05)$$

A partir da Equação 06 pode-se calcular a carga do tungstênio em função de sua contribuição na massa depositada.

$$Q_w = \frac{m_t \cdot 96500}{E_w} \cdot y \quad (06)$$

Onde:

m_t = massa total depositada

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

E_w = equivalente grama do tungstênio

x = é a percentagem em peso do indutor presente no depósito obtida por EDX (Energia Dispersiva de Raios-X)

y = é a percentagem em peso do tungstênio presente no depósito obtida por EDX

O cálculo da carga prática é feito utilizando a equação

$$Q_{prática} = Q_{ind} + Q_w \quad (07)$$

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

Para carga teórica, temos:

$$Q_r = i \cdot t \quad (08)$$

Onde

i = corrente elétrica aplicada (âmpere)

t = tempo de eletrodeposição (segundo)

Temos, então, para cálculo da eficiência catódica (E_p):

$$E_p = \frac{Q_p}{Q_T} \cdot 100\% \quad (09)$$

3.7 - Caracterização das ligas

As ligas foram caracterizadas para avaliar seu caráter amorfo, sua composição química e sua resistência à corrosão, verificando-se também, a superfície do depósito.

3.7.1 - Característica amorfa das ligas

A caracterização da estrutura amorfa foi realizada através de Difração de Raios-X (DRX), utilizando o equipamento SMIMADZU X-RAY DIFFRACTOMETER XRD-600, com a radiação K-alfa do Cobre, com um passo de $0,02^\circ$ e um tempo de parada de 1s.

3.7.2 – Estudo da superfície dos depósitos

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

3.7.3 - Composição química das ligas

A composição química da liga foi determinada por Energia Dispersiva de Raios-X (EDX), utilizando um espectrômetro digital. As análises de EDX foram obtidas usando um espectrômetro digital EDAX (modelo XL 30) acoplado ao microscópio Philips. Esta é uma técnica não destrutiva que analisa apenas a superfície do eletrodo, sem atingir o substrato de cobre.

3.7.4 - Medidas de corrosão

3.7.4.1 – Avaliação da resistência à corrosão dos depósitos por Polarização Potenciodinâmica Linear (P.L.P.)

A técnica de polarização potenciodinâmica linear foi utilizada para determinação dos potenciais de corrosão e resistência de polarização dos revestimentos de Co-W e Ni-Co-W, em meio NaCl 0,1M. As curvas foram obtidas a uma velocidade de varredura 1mV/s, utilizando um postentostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT30 conectado a um computador pelo software GPES-4 (General Purpose Electrochemical System), utilizando como contra eletrodo um eletrodo de platina e como eletrodo de referência um Ag/AgCl.

A curva de polarização linear é a resposta que descreve a interdependência entre o potencial de eletrodo e a variação de corrente observada em uma célula eletroquímica.

Nesse tipo de experimento é fornecida energia suficiente ao sistema de modo a gerar um fluxo externo de corrente promovendo assim, o deslocamento do potencial de circuito aberto.

3.7.4.2 – Avaliação da resistência à corrosão dos depósitos, por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Os experimentos de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), foram realizados nos mesmos substratos utilizados nas curvas de polarização. As medidas de EIE foram feitas utilizando um potenciostato/galvanostato AUTOLAB, modelo PGSTAT30, conectado a um computador pelo programa FRA (Frequency Response Analyzer System), com uma frequência de 1 kHz a 0,004Hz com uma amplitude de 0,01V a programação desta técnica foi feita através de potenciais extraídos das curvas de polarização. Estes potenciais correspondiam respectivamente ao potencial de corrosão, potencial em que aconteceu a primeira queda de corrente e potencial do início da passivação das liga de Co-W e Ni-Co-W.

O procedimento adotado consistiu em ensaios de imersão contínua da área interna da célula, em solução aquosa de NaCl 0,1M, sob efeito da polarização nos potenciais selecionados por um tempo de 10 minutos.

Capítulo 4

4 - Resultados e discussão

Este capítulo trata dos resultados obtidos no estudo de obtenção e caracterização das ligas de Co-W e Ni-Co-W. A otimização do banho para eletrodeposição das ligas de Co-W e Ni-Co-W, consistiu em investigar a influência das concentrações de sulfato de cobalto, tungstato de sódio e citrato de sódio sobre a composição e a resistência a corrosão da liga de Co-W e das concentrações de sulfato de cobalto, tungstato de sódio e sulfato de níquel sobre a composição e a resistência a corrosão da liga de Ni-Co-W. A otimização das concentrações foi feita, considerando a maior eficiência catódica obtida durante a eletrodeposição dos revestimentos. Assim, os resultados e a discussão será apresentados em relação a este parâmetro. A análise comparativa entre os dois sistemas de ligas (Co-W e Ni-Co-W) foi feita no intuito de avaliar qual das duas apresentam melhores propriedades anticorrosivas em meio de NaCl 0,1M.

4.1 - Liga de Co-W

4.1.1 Planejamento experimental da composição do banho para eletrodeposição da liga Co-W em função da eficiência de deposição

O estudo dos efeitos das concentrações sobre a eficiência de deposição da liga foi feito utilizando-se metodologia de superfícies respostas. Através desta fez-se uma busca para encontrar o ponto de melhor eficiência de deposição da liga de Co-W.

Os parâmetros utilizados no estudo da eficiência de deposição foram: concentração de sulfato de cobalto, concentração de tungstato de sódio e concentração de citrato de sódio.

A Tabela 05 mostra a matriz de planejamento experimental com os valores encontrados para a variável de saída obtida no processo de otimização do banho para eletrodeposição da liga Co-W.

Tabela 05. Planejamento experimental fatorial 2^3 da liga de Co-W com valores codificados e as suas respostas

Exp.	Sulfato de Cobalto	Tungstato de Sódio	Citrato de Sódio	E_{corr}	$R_{p(ocp)}$	Eficiência de deposição %	% Co	% W
1	-1	-1	-1	-0,740	3136,45	14,630	39,22	60,78
2	1	-1	-1	-0,742	8615,59	23,232	45,42	54,48
3	-1	1	-1	-0,800	5541,79	9,295	34,40	65,40
4	1	1	-1	-0,818	447,441	24,140	41,39	58,61
5	-1	-1	1	-0,707	4331,51	13,066	39,98	60,02
6	1	-1	1	-0,818	2135,28	29,051	43,13	56,87
7	-1	1	1	-0,848	3935,96	8,560	35,78	64,22
8	1	1	1	-0,804	4667,29	17,41	42,16	57,84
9	0	0	0	-0,787	1226,33	19,753	40,94	59,60
10	0	0	0	-0,789	12642,4	19,023	40,96	59,40

Considerando que um valor de intervalo de 95% de confiança é satisfatório, foi possível estabelecer um modelo matemático polinomial de

primeira ordem (Equação 10) que mostra a relação entre as variáveis, onde A é a concentração de sulfato de cobalto, B é a concentração de tungstato de sódio, C é a concentração de citrato de sódio e como resposta a função Z (eficiência de deposição). Os valores apresentados em negrito nesta equação indicam que a concentração de sulfato de cobalto foi à única variável que mostrou significância estatística.

$$Z = 17,816 + \mathbf{6,03525A} - 2,57175B - 0,40125C - 0,1115AB + 0,1735AC - 1,465BC - 1,67225A.B.C \quad (10)$$

Tabela 06. Resultados da ANOVA para eficiência de deposição da lida Co-W.

Fontes	Soma Quadrática	Grau Liberdade	Média Quadrática	F	P
(A) Sulfato de Cobalto	291,3939	1	291,3939	90,43309	0,010878
(B) Tungstato de Sódio	52,9112	1	52,9112	16,42080	0,055846
(C) Citrato de Sódio	1,2880	1	1,2880	0,39973	0,591866
Interação entre A e B	0,0995	1	0,0995	0,03087	0,876717
Interação entre A e C	0,2408	1	0,2408	0,07474	0,810204
Interação entre B e C	17,1698	1	17,1698	5,32859	0,147301
Interação entre A, B e C	22,3714	1	22,3714	6,94287	0,118888
Erro residual	6,4444	2			
Falta de ajuste	6,1780	1	6,1780	23,186	0,130357
Erro puro	0,2664	1			
Soma Total	391,9190	9			

Os valores de eficiência de deposição em função da concentração de sulfato de cobalto, tungstato de sódio e citrato de sódio foram estimados a partir do modelo matemático sugerido. A Tabela 06 mostra a análise de variância (ANOVA) para este modelo. A análise de regressão dos dados foi altamente significativa para um nível de confiança de 95%, com um coeficiente de determinação (R^2) de 0,98356. Para indicar a significância do modelo o valor de P deverá ser menor que 0,05 ($P < 0,05$) e F o maior possível (Faveri et al. 2002).

Nesse estudo o valor não significativo da falta de ajuste (para $P < 0,05$) sugere que o modelo de primeira ordem é significativo e válido para o presente estudo.

4.1.2 - Efeito da concentração de sulfato de cobalto sobre eficiência de deposição

A eletrodeposição do tungstênio induzida por metais do grupo do ferro tem sido relatada por vários pesquisadores (Hamid, 2003; Capel *et al.* 2003; Metzler *et al.* 2003). Este fato tem sido atribuído a efeitos sinérgicos entre o tungstênio e estes metais (Ni^{2+} , Co^{2+} ou Fe^{2+}). Já os metais do grupo ferro podem ser depositados sozinhos.

No presente trabalho, foi investigada a influência da concentração de sulfato de cobalto, variando-se em 0,010; 0,055 e 0,100 M, sobre a eficiência de deposição. Os resultados mostram que no intervalo de 95% de confiança estatística, as quantidades de cobalto apresentam influência estatística significativa, ou seja, o aumento do teor de Co^{2+} promove um aumento na eficiência da deposição, como demonstrado pela Equação 10. Esse comportamento pode estar relacionado com a facilidade de redução do cobalto em relação ao tungstênio. Por outro lado, a redução do tungstênio necessita da presença do íon Co^{2+} , como citado anteriormente. De acordo com Figura 07 que mostra o gráfico de superfície resposta das concentrações de sulfato de cobalto e tungstato de sódio, as maiores eficiência de deposições foram de aproximadamente 28%, e o valor ótimo encontrado foi 0,100M de sulfato de cobalto. Os valores de eficiência de corrente catódica obtidos são considerados baixos quando comparados com eletrodepósitos como os de zinco e de cobre, que podem atingir quase 100% de eficiência (Metzler, 2003). Contudo esses depósitos convencionais ao contrario das ligas amorfas são obtidos em baixas densidades de corrente. Eliaz *et al.* 2005, estudaram a síntese e caracterização de ligas de Ni-W por eletrodeposição e obtiveram ligas em densidades de corrente de 10 mA/cm^2 com teores de 50% de tungstênio e eficiência catódica 30%.

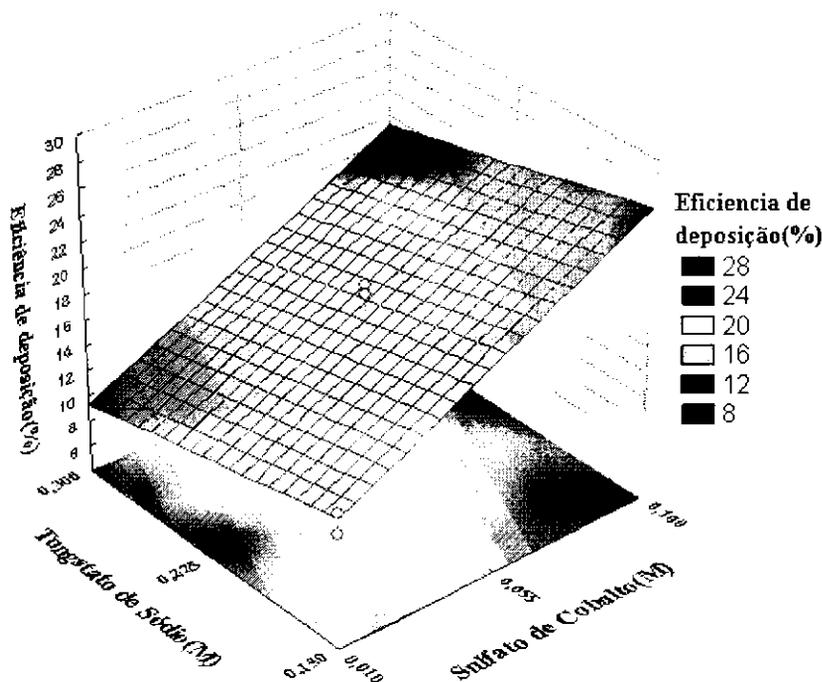


Figura 07 - Eficiência de deposição em função das concentrações de sulfato de cobalto e tungstato de sódio, com a concentração de 0,250M de citrato de sódio no processo de eletrodeposição da liga de Co-W otimizada.

4.1.3 - Efeito das concentrações de tungstato de sódio sobre eficiência de deposição

Investigou-se a influência da concentração de tungstato de sódio, variando-se em 0,150; 0,225 e 0,300M, sobre a eficiência de deposição. Num intervalo de 95% de confiança estatística foi observado que, na faixa estudada, as quantidades de tungstato não apresentam influência estatística significativa, como pode ser observado na Equação 10. Observou-se uma redução na eficiência de corrente e no teor de tungstênio nos depósitos com o aumento da concentração de tungstato de sódio no banho. Esse resultado está em conformidade com os resultados de Hamid (2003), o qual estudou a otimização das condições operacionais de eletrodeposição de ligas de Co-W a partir de banhos ácidos contendo surfactantes catiônicos, o qual verificou que o teor de tungstênio nos depósitos bem como a eficiência de deposição aumentam com a concentração de tungstato de sódio no banho até 8 g/L e em concentrações mais elevadas o teor de tungstênio nas liga assim como a eficiência de

deposição diminui. Metzler *et al* 2003, atribui este comportamento a uma desproporção entre as quantidades estequiométricas do agente complexante em relação as quantidades de Co^{2+} e ao WO_4^{2-} em solução, impedindo a satisfatória formação do complexo precursor para a deposição do tungstênio.

De acordo com Figura 07 que mostra o gráfico de superfície resposta das concentrações de sulfato de cobalto e tungstato de sódio, as maiores eficiência de deposições foram de aproximadamente 28%, e o valor ótimo encontrado foi 0,150M de tungstato de sódio.

4.1.4 - Efeito da concentração de citrato de sódio sobre eficiência de deposição

Para depositar a liga Co-W foi adicionado ao banho citrato de sódio como agente complexante. A literatura tem reportado (Hamid, 2003 e Metzler, 2003) que a adição de uma concentração apropriada de citrato ao banho melhora a eficiência de deposição e a solubilidade dos íons metálicos no banho, proporcionando dessa forma um depósito aderente e homogêneo.

Foi estudado o efeito das concentrações de 0,180; 0,215 a 0,250M de citrato de sódio sobre a eficiência de deposição da liga de Co-W. Com 95% de confiança estatística foi observado que nas condições estudadas, as quantidades de citrato não influenciaram estatisticamente os resultados. De acordo com Figura 08 que mostra o gráfico de superfície resposta das concentrações de sulfato de cobalto e citrato de sódio, as maiores eficiência de deposições foram de aproximadamente 28%, e o valor ótimo encontrado foi o valor ótimo encontrado foi de 0,250M de citrato de sódio. Assim, os resultados obtidos estão em acordo com a literatura e isto possivelmente está associado ao fato de que o aumento da concentração de citrato de sódio no banho favorece a formação de quantidades apreciáveis de complexos precursores os quais são necessários para a eletrodeposição do tungstênio (Hamid, 2003 e Metzler, 2003).

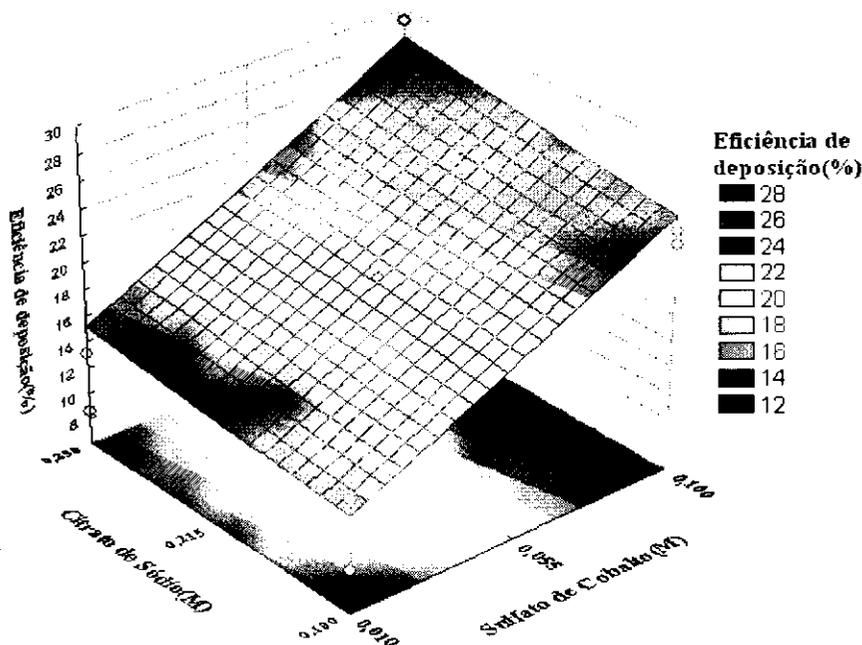


Figura 08 - Superfície resposta da eficiência de deposição do sistema em função da concentração de citrato de sódio e da concentração de tungstato de sódio, utilizando a concentração de 0,100M de sulfato de cobalto no processo de eletrodeposição da liga de Co-W.

4.1.5 – Análise da superfície da liga de Co-W

A Figura 09 mostra a superfície do depósito em uma ampliação de 1000(a) e 2000(b) vezes, através da análise da microestrutura superficial das ligas Co-W por microscopia eletrônica de varredura, mostrou a presença de micro-rachaduras e também a presença de nódulos com morfologia quase esférica. A presença de micro-rachaduras na superfície do depósito pode acarretar em uma diminuição da resistência à corrosão do revestimento. Um resultado similar foi observado por Santana *et al.* (2006). A tendência à formação de micro-trincas é atribuída ao aumento das tensões internas provocadas pelas distorções estruturais internas, que podem ser causadas pela evolução de hidrogênio durante a eletrodeposição, elevado teor de um dos constituintes metálicos da liga ou, ainda, pela presença de metalóide nas mesmas (Silva, 2005).

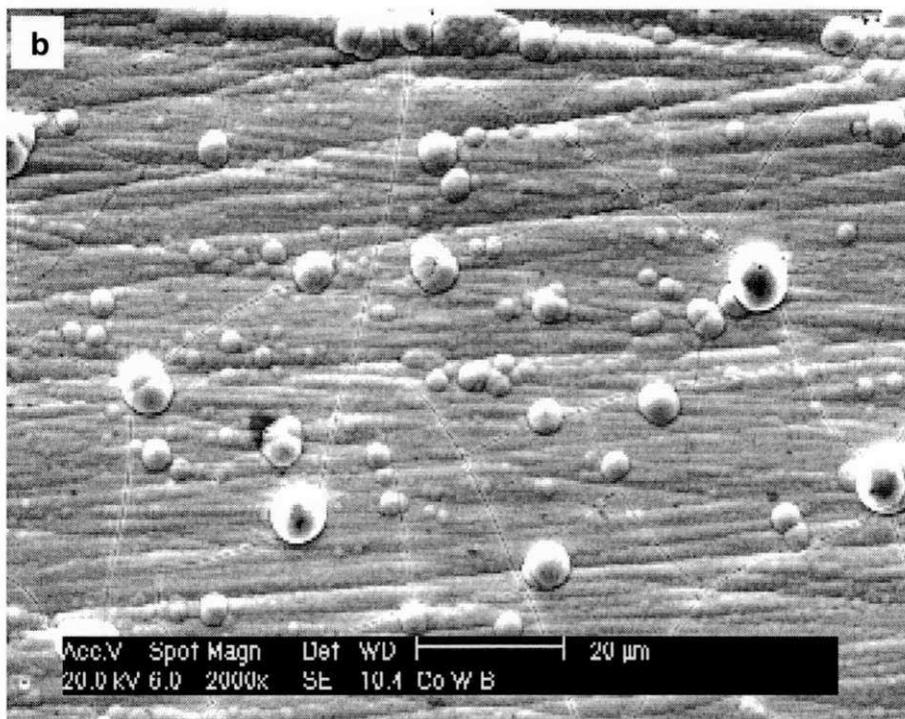
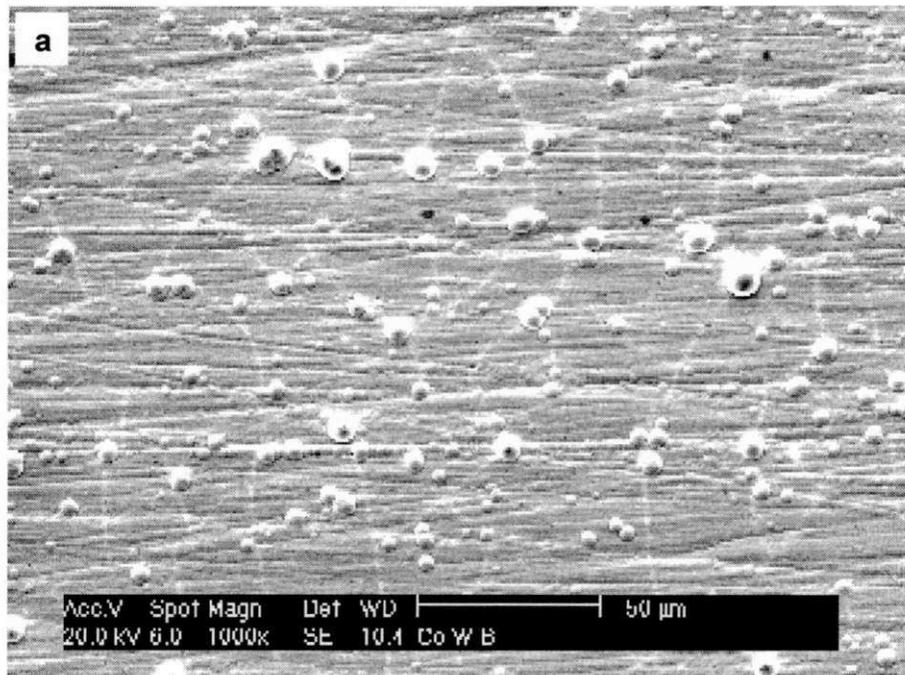


Figura 09 – MEV da superfície da liga de Co-W com ampliação de a) 1000x e b) 2000x.

A Figura 10 mostra o gráfico do espectro de EDX da liga, com a composição química da liga que apresentou a melhor eficiência de deposição, através deste gráfico pode-se comprovar que a deposição conjunta de cobalto e tungstênio foi bem sucedida. De acordo com a tabela 07 que mostra as

quantidades de cada elemento em percentagem de peso, a composição média do depósito foi de 39%Co, 61%W. A literatura tem relatado (Eliaz, 2004), que estas ligas freqüentemente apresentam teores de tungstênio entre 13-50% em peso. Contudo, teores de tungstênio de até 76% podem ser obtidos, utilizando citrato de sódio como complexante, como foi feito no presente estudo. Assim os resultados obtidos condizem com a literatura.

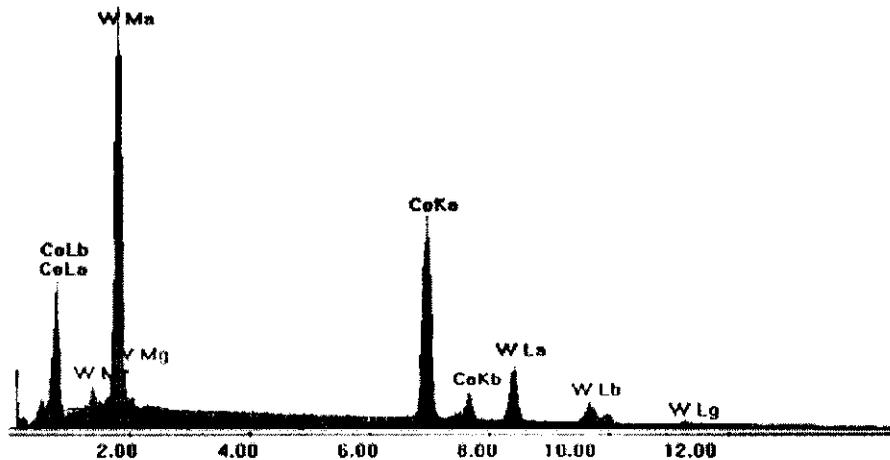


Figura 10 – Espectro de EDX da liga de Co-W.

Tabela 07 – Composição do depósito da liga Co-W.

Elemento	Percentagem em peso (%)
Co	43
W	57
Total	100

A partir desses resultados foram calculadas as eficiências de deposição (rendimento) segundo as Leis de Faraday para todos os experimentos.

A análise morfológica da liga determinada pelo DRX indicou que esta liga tem característica amorfa.

4.2 - Resultados e discussão da liga de Ni-Co-W

4.2.1 Planejamento experimental da composição do banho para eletrodeposição da liga Ni-Co-W em função da eficiência de deposição

O estudo dos efeitos das concentrações sobre eficiência de deposição da liga foi feito utilizando-se metodologia de superfícies respostas. Através destas fez-se uma busca para encontrar o ponto de melhor eficiência de deposição da liga de Ni-Co-W.

Os parâmetros utilizado no estudo da eficiência de deposição foram: concentração de sulfato de cobalto, concentração de tungstato de sódio e concentração de sulfato de níquel.

A Tabela 08 mostra a matriz de planejamento experimental com os valores encontrados para variável de saída obtidas no processo de otimização do banho para eletrodeposição da liga Ni-Co-W.

Tabela 08. Planejamento experimental fatorial 2^3 da liga de Ni-Co-W com valores codificados e resposta.

Exp.	Sulfato de Cobalto	Tungstato de Sódio	Sulfato de Níquel	E_{corr}	$R_{p(ocp)}$	Eficiência de deposição %	% Co	% W	% Ni
1	-1	-1	-1	-0,228	19780,9	39,38	9,75	40,07	50,18
2	1	-1	-1	-0,570	3291,59	38,46	16,87	47,57	35,56
3	-1	1	-1	-0,538	2635,93	38,94	15,21	44,05	40,75
4	1	1	-1	-0,368	672,176	41,51	19,43	41,66	38,91
5	-1	-1	1	-0,255	12059,4	50,33	10,15	31,57	58,28
6	1	-1	1	-0,313	6905,82	52,90	13,93	34,03	52,04
7	-1	1	1	-0,274	8279	51,48	8,05	35,84	56,11
8	1	1	1	-0,334	3155,34	45,36	10,93	38,55	50,52
9	0	0	0	-0,254	9146,34	45,40	12,34	39,87	47,78
10	0	0	0	-0,261	25249,3	45,80	13,39	38,49	48,11
11	0	0	0	-0,219	356,417	43,42	10,05	50,04	39,91

Considerando-se que um valor de intervalo de 95% de confiança é satisfatório, foi possível estabelecer um modelo de primeira ordem (Equação 11), onde A é a concentração de sulfato de cobalto, B é a concentração de tungstato de sódio, C é a concentração de sulfato de níquel e como resposta a função Z (eficiência de deposição). Os valores apresentados em negrito nesta equação indicam que a concentração de sulfato de níquel foi à única variável que mostrou significancia estatística.

$$Z = 44,816 - 0,2375A - 0,4725B + \mathbf{5,2225C} - 0,6500AB - 0,6500AC - 1,1250BC - \mathbf{1,5225ABC} \quad (11)$$

Tabela 09. Resultados da tabela de ANOVA para eficiência de deposição.

Fontes	Soma Quadrática	Grau Liberdade	Média Quadrática	F	P
(A) Sulfato de Cobalto	0,4513	1	0,4513	0,4151	0,561490
(B) Tungstato de Sódio	1,7861	1	1,7861	1,6428	0,290026
(C) Sulfato de Níquel	218,1960	1	218,1960	200,6921	0,000762
Interação entre A e B	3,3800	1	3,3800	3,1089	0,176068
Interação entre A e C	3,3800	1	3,3800	3,1089	0,176068
Interação entre B e C	10,1250	1	10,1250	9,3128	0,055355
Interação entre A, B e C	18,5440	1	18,5440	17,0564	0,025752
Erro residual	3,2617	3			
Falta de ajuste	0,0134	1	0,01340	0,0082	0,935933
Erro puro	3,2483	2			
Soma Total	259,1241	10			

Os valores de eficiência de deposição em função da concentração de sulfato de cobalto, tungstato de sódio e sulfato de níquel foram estimados a partir do modelo matemático sugerido. A Tabela 09 mostra a análise de

variância (ANOVA) para este modelo. A análise de regressão dos dados foi altamente significativa para um nível de confiança de 95%, com coeficiente de determinação (R^2) de 0,98741. Para indicar a significância do modelo, o valor de P deverá ser menor que 0,05 ($P < 0,05$) e F o maior possível (Faveri *et al.* 2002). Nesse estudo o valor não significativo da falta de ajuste (para $P < 0,05$) sugere que o modelo de primeira ordem é significativo e válido para o presente estudo.

A análise de variância e de regressão mostra a significância estatística do modelo.

4.2.2 - Efeito da concentração de sulfato de cobalto sobre eficiência de deposição

Quando o tungstênio é depositado em seu estado puro observa-se uma eficiência de deposição menor que 1%. Esse fato acontece devido o tungstênio possui um potencial de redução muito próximo ao do hidrogênio, para a eletrodeposição ocorrer é necessário à presença de um agente indutor (Co, Ni, Fe). O indutor se reduz primeiro e induzirá a redução do W causando assim sua eletrodeposição (Moura, 2005). No presente trabalho, foi investigada a influência da concentração de sulfato de cobalto, variando-se em 0,010; 0,030 e 0,050M sobre eficiência de deposição. Os resultados mostram que no intervalo estudado com 95% de confiança estatística, as quantidades de cobalto não apresentam influência estatística significativa, como demonstrada pela Equação 11. De acordo com a Figura 11 que mostra o gráfico de superfície resposta da concentração de sulfato de cobalto e sulfato de níquel, as maiores eficiência de deposições foram de aproximadamente 52%, e o valor ótimo encontrado foi 0,050M de sulfato de cobalto. Pode-se considerar um valor de eficiência boa quando comparado com valores da liga de Co-W (28%).

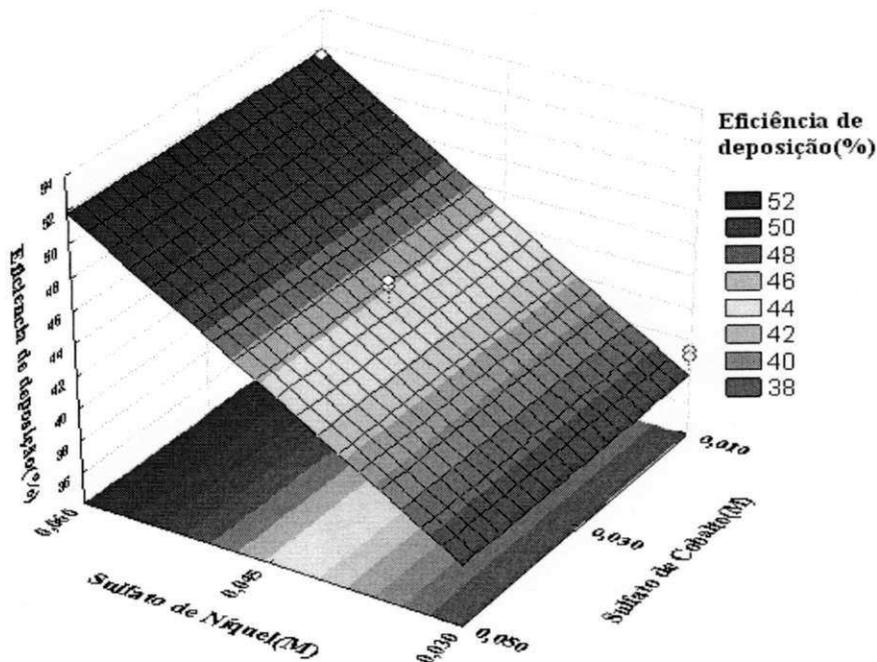


Figura 11 - Superfície resposta da eficiência de deposição do sistema em função da concentração de sulfato de cobalto e da concentração de sulfato de níquel, utilizando a concentração 0,030M de tungstato de sódio no processo de eletrodeposição da liga de Ni-Co-W.

4.2.3 - Efeito da concentração de tungstato de sódio sobre eficiência de deposição

Investigou-se a influência da concentração de tungstato de sódio, variando-se em 0,030; 0,060 e 0,090M sobre eficiência de deposição. Num intervalo de 95% de confiança estatística foi observado que, na faixa estudada, as quantidades de tungstato não apresentam influência estatística significativa, como pode ser observado na Equação 11. De acordo com a Figura 12 que mostra o gráfico de superfície resposta da concentração de sulfato de níquel e tungstato de sódio, as maiores eficiência de deposições foram de aproximadamente 52%, e o valor ótimo encontrado foi 0,030M de tungstato de sódio. Pode-se observar uma redução na eficiência de corrente dos depósitos com o aumento da concentração de tungstato de sódio no banho. Esse resultado está em conformidade com os resultados de Metzler (2003), o qual estudou a otimização das condições do banho para eletrodeposição de ligas de

Ni-W contendo citrato de sódio, o qual verificou que o aumento da concentração de tungstato de sódio aumenta o teor de tungstênio na liga e diminui a eficiência de deposição desta.

4.2.4 - Efeito da concentração de sulfato de níquel sobre eficiência de deposição

O efeito das concentrações de níquel sobre eficiência do depósito foi estudado em um intervalo de 0,030; 0,045 e 0,060M de sulfato de níquel. Num intervalo de 95% de confiança estatística foi observado que na faixa estudada, as concentrações de sulfato de níquel apresentam influência estatística, como observado na Equação 11. De acordo com a Figura 12 que mostra o gráfico de superfície resposta da concentração de sulfato de níquel e tungstato de sódio, as maiores eficiência de deposições foram de aproximadamente 52%, e o valor ótimo encontrado foi 0,060M de sulfato de níquel. Estudo realizado por Metzler (2003) concluiu que maiores concentrações Ni^{2+} , aumentam a eficiência de deposição, na eletrodeposição de ligas de W.

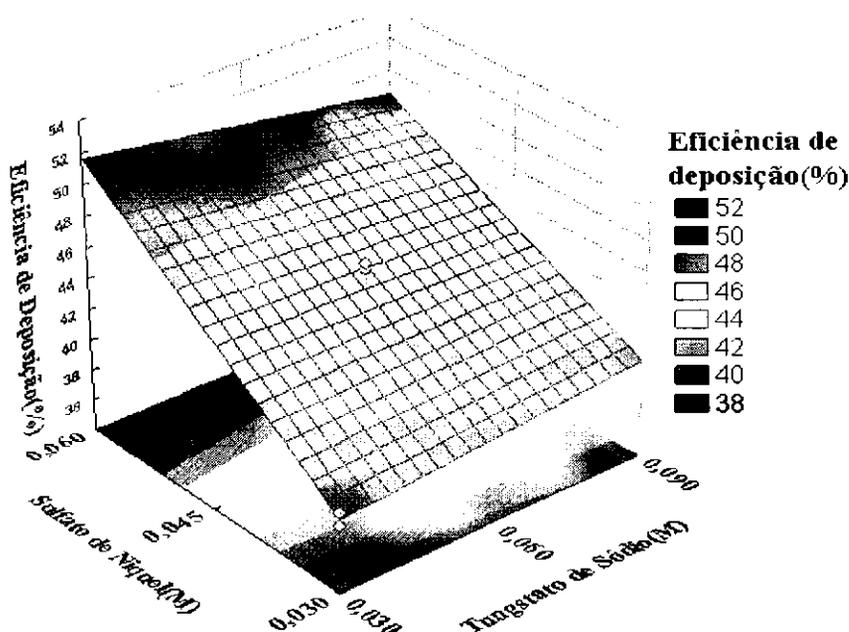


Figura 12 - Superfície resposta da eficiência de deposição do sistema em função da concentração de sulfato de níquel e da concentração de tungstato de sódio, utilizando a concentração 0,050M de sulfato de cobalto no processo de eletrodeposição da liga de Ni-Co-W.

4.2.5 – Análise de superfície da liga de Ni-Co-W

A Figura 13 mostra a superfície do depósito ampliada em 2000 vezes, através da análise da microestrutura superficial por microscopia eletrônica de varredura, mostrou a presença de aglomerados de nódulos, que tem uma morfologia quase esférica na superfície do eletrodepósito da liga de Ni-Co-W. Dolati *et al.* (2003) afirmam em seu trabalho sobre a eletrodeposição de ligas quaternárias de Fe-Cr-Ni-Mo, que a diminuição da homogeneidade, em termos de tamanho dos nódulos, e a ocorrência da formação de nódulos maiores são devido ao fenômeno conhecido como fusão de nódulos menores, e isto, ocorre como consequência de elevadas velocidade de deposição.

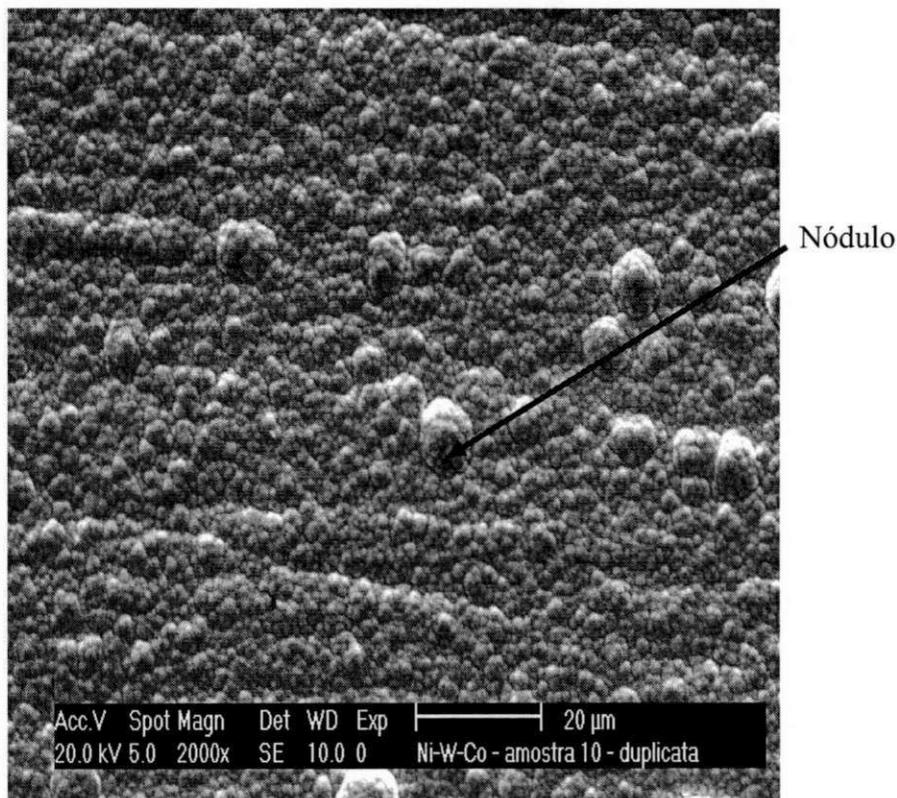


Figura 13 – MEV da superfície da liga de Ni-Co-W com ampliação de 2000x.

A Figura 14 mostra o gráfico do espectro de EDX da liga, com a composição química da liga que apresentou a melhor eficiência de deposição, através deste gráfico pode-se comprovar que a deposição conjunta de cobalto,

tungstênio e níquel foi bem sucedida. De acordo com a tabela 10 que mostra as quantidades de cada elemento em porcentagem de peso, a composição média do depósito foi de 14%Co, 34%W e 52%Ni. Estudo realizado por Eliaz (2004), sobre síntese e caracterização da eletrodeposição de ligas de Ni-W mostrou que estas ligas apresentam teores de tungstênio entre 13-50% em peso. Porém, utilizando citrato de sódio como complexante, pode ser obtido teor de tungstênio em até 76%. Assim os resultados obtidos condizem com a literatura.

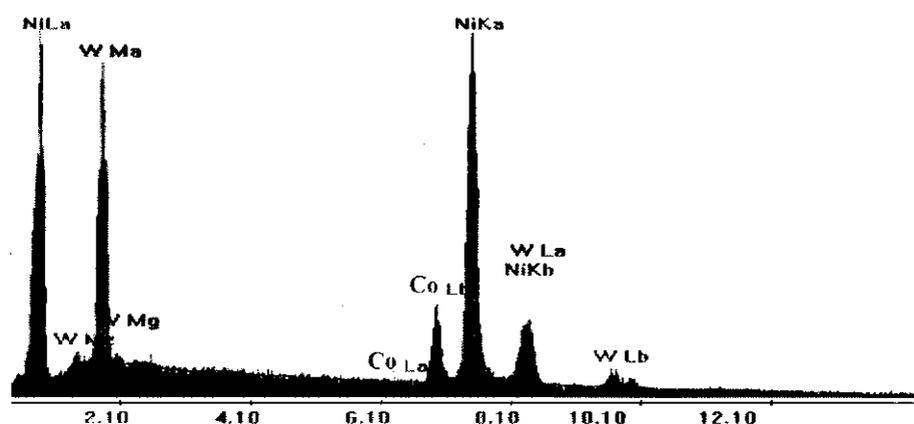


Figura 14 – Espectro de EDX da liga de Ni-Co-W

Tabela 10 – Composição do depósito da liga Ni- Co-W.

Elemento	Porcentagem em peso (%)
Co	14
Ni	52
W	34
Total	100

A partir desses resultados foram calculadas as eficiências de deposição (rendimento), segundo as Leis de Faraday para todos os experimentos.

A Figura 15 mostra o gráfico de raios-X da liga de Ni-Co-W, determinada pelo DRX e de acordo com gráfico esta liga possui característica amorfa. Estudo realizado por Dai *et al.* (1997) sobre a preparação e caracterização da liga de Ni-Co-W-B, obteve como resultado que esta liga possui características amorfa.

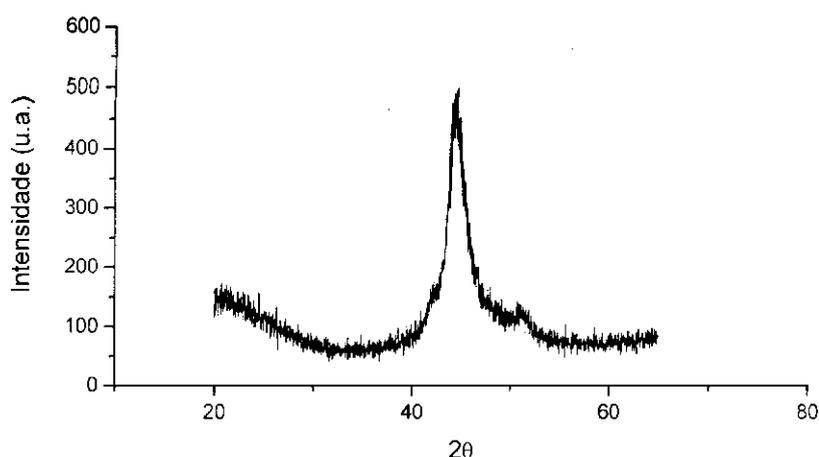


Figura 15. Difratoograma de Raios – X da liga de Ni-Co-W para os parâmetros operacionais otimizados

4.3 - Estudo de Corrosão das ligas de Co-W e Ni-Co-W

O estudo da resistência à corrosão da liga de Ni-Co-W, sobre o substrato de cobre com as concentrações ótimas do banho, foi realizado utilizando curvas de polarização potenciodinâmica linear. A Figura 16 mostra a curva de polarização potenciodinâmica da liga de Ni-Co-W, que foi comparada com um eletrodépósito da liga de Co-W onde **a** é o potencial de corrosão, **b** o potencial da primeira queda de corrente e **c** o potencial do início da passivação. As medidas de corrosão foram realizada em solução de NaCl 0,1M. Observa-se nesta figura um deslocamento no potencial de corrosão (**a**), para valores, mas positivos para liga de Ni-Co-W. Após os ensaios de PPL a amostra perdeu o brilho, mas não foi observado ataque ao substrato somente ao revestimento. A liga de Co-W forma um filme de passivação (**c**) instável que se dissolve logo, enquanto o filme de passivação (**c**) da liga de Ni-Co-W formado é mais estável. Este comportamento indica que a incorporação de Ni na liga, além de deslocar o potencial de corrosão para potencial mais positivo dando um caráter mais nobre a liga, pode contribuir para formação de um filme passivação mais estável. A liga de Ni-Co-W mostrou propriedades anti-corrosivas superiores quando comparadas com a liga de Co-W. A Tabela 11 mostra os resultados

das medidas de corrosão utilizando as curvas de polarização potenciodinâmica linear.

Tabela 11. Resultados das medidas de polarização linear.

Dados de corrosão	Ni-Co-W	Co-W
E_{corr} / V	-0,261	-0,789
R_p / Ohm	$2,5249 \times 10^4$	$1,2642 \times 10^4$

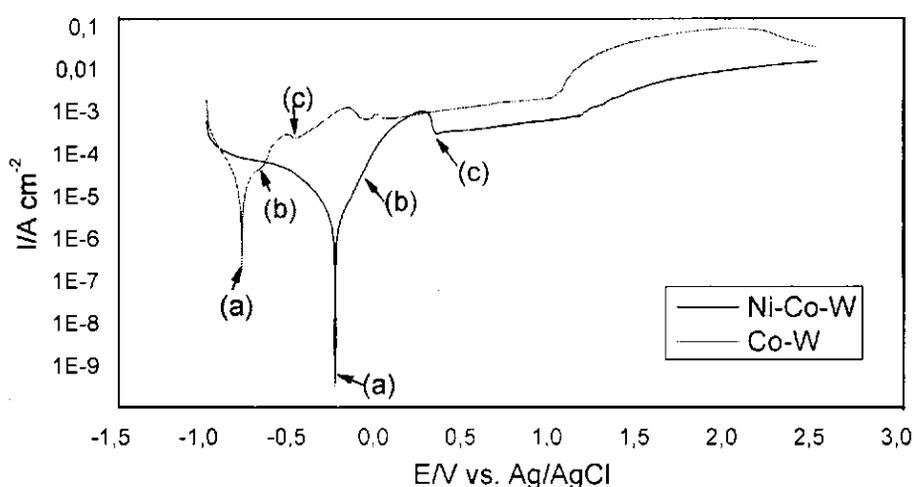


Figura 16. Curva de polarização das ligas de Ni-Co-W e Co-W.

As medidas de impedância eletroquímica foram realizadas em diferentes potenciais extraídos das curvas de polarização (**Co-W**: $E_{\text{circuito aberto}} = -0,673V$; $E_{\text{corr}} = -0,789V$ e $E_{\text{pass}} = -0,750V$; **Ni-Co-W**: $E_{\text{circuito aberto}} = -0,308V$; $E_{\text{corr}} = -0,261V$; $E_{\text{pass}} = -0,220V$). Os resultados obtidos mostram que a liga Ni-Co-W possui valores de impedância mais alto que a liga de Co-W (Figura 17). A formação de um arco indica um processo de transferência de carga. Pode-se observar na Figura 17 que a liga de Ni-Co-W apresenta um diagrama de impedância mostrando a formação de um filme de passivação indicando que esta liga possui uma maior resistência a corrosão em relação a liga de Co-W. Este resultado pode estar associado à formação de um filme de passivação, mas resistente do que o da liga de Co-W. Segundo Hasimoto *et al.* (1976), a presença desse filme, de um modo geral, induz uma elevada resistência à

corrosão. Resultado similar foi observado por Es-Salah *et al.* (2004). Os diagramas de impedância confirmam os resultados obtidos pelas curvas de polarização linear, ou seja, a liga de Ni-Co-W apresenta boa resistência à corrosão quando comparada com a liga de Co-W, já que esta apresenta valores de impedância maiores que o da liga de Co-W.

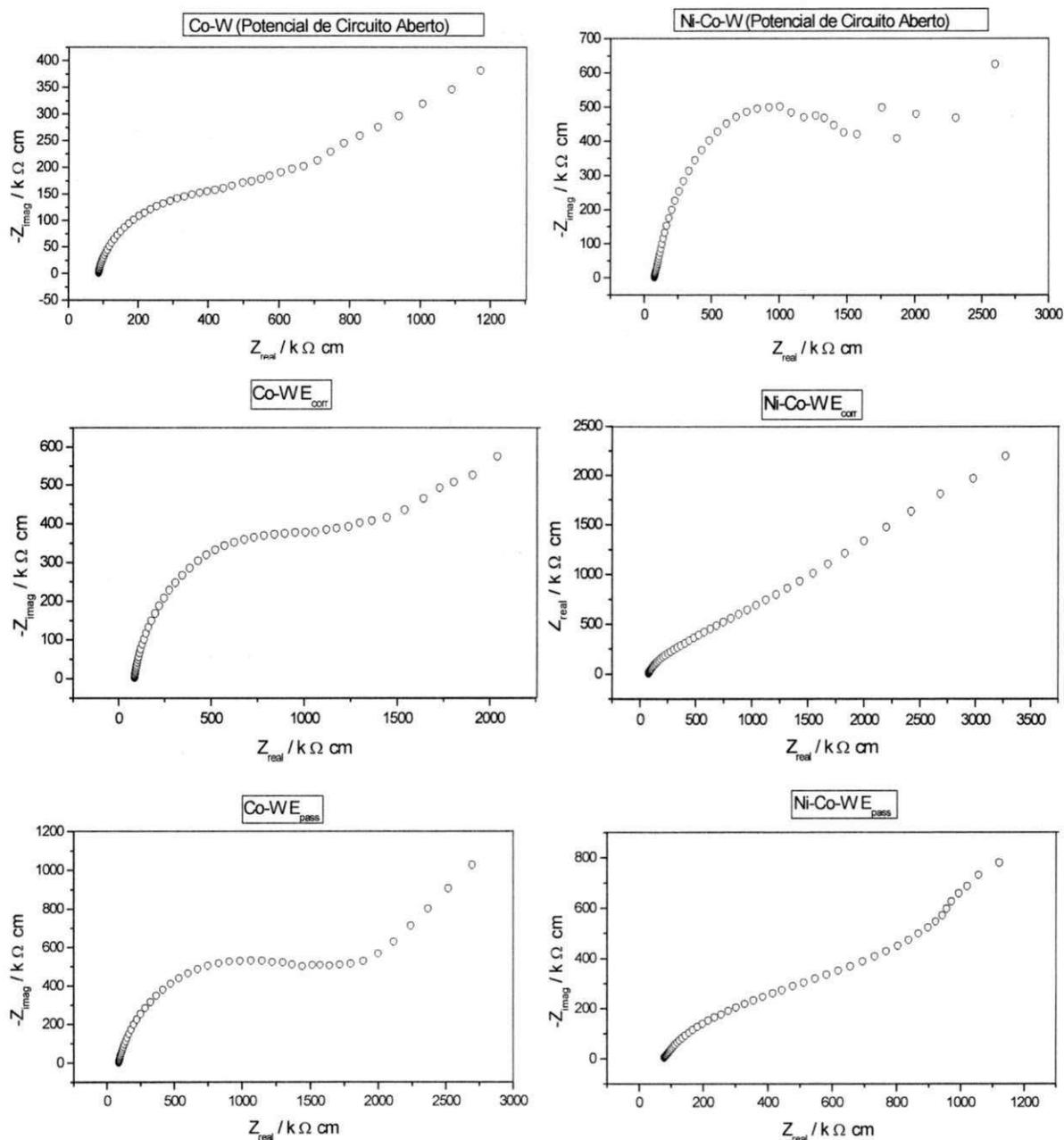


Figura 17. Diagramas de Impedância das ligas de Ni-Co-W e Co-W

Capítulo 5

5 – Conclusões

→ Para eletrodeposição da liga de Co-W os valores ótimos obtidos para a concentração dos componentes do banho foram: sulfato de cobalto 0,100 M, tungstato de sódio de 0,150M e citrato de sódio 0,250M. O valor de eficiência de deposição catódica, nestas condições foi de aproximadamente 28%. De acordo com as análises estatísticas a variável que mais influenciou no processo de eletrodeposição foi à concentração de sulfato de cobalto. O depósito obtido com as condições ótimas de composição do banho obteve a seguinte composição média em percentagem em peso 43%Co e 57%W. Foi observado em sua superfície nódulos e micro rachaduras.

→ Para eletrodeposição da liga de Ni-Co-W os valores ótimos obtidos para a concentração dos componentes do banho foram: sulfato de cobalto 0,050M, tungstato de sódio de 0,030M e sulfato de níquel 0,060M. O valor de eficiência de deposição catódica, nestas condições foi de aproximadamente 52%. De acordo com as análises estatísticas a variável que mais influenciou no processo de eletrodeposição foi à concentração de sulfato de níquel. O depósito obtido com as condições ótimas de composição do banho obteve a seguinte composição média em percentagem em peso 34%W, 52%Ni e 14%Co. Foi observado em sua superfície nódulos.

→ A liga de Ni-Co-W apresentou propriedades anti-corrosivas superiores quando comparada com a liga de Co-W.

Capítulo 6

6 – Perspectivas

Para dar continuidade desta linha de pesquisa, pode-se apresentar as seguintes sugestões:

1. Otimizar esse banho em função a resistência à corrosão.
2. Otimizar esse banho ampliando as faixas de concentrações.
3. Utilização dessas ligas em forma de eletrodo para serem empregadas nos tratamentos de efluentes;
4. Utilização dessa liga em forma de eletrodo para a geração de hidrogênio.

Capítulo 7

7 – Bibliografía

BERNARD, J., MICHEL, A, PHILIBERT, J., TALBOT, J. La Corrosion Electrochimique. *Metallurgie Générale*, 2^{ème} edition, Masson, Paris, 1991, p. 395.

CAPEL, H.; SHIPWAY, P. H.; HARRIS, S. J. Sliding wear behaviour of electrodeposited Cobalt–Tungsten and Cobalt–Tungsten–iron alloys. *Wear*, 255(2003), p. 1-7.

CHEN, W. Y.; TIEN, S. K.; DUH, J. G. Crystallization behaviors and microhardness of sputtered Ni–P, Ni–P–Cr and Ni–P–W deposits on tool steel. *Surface and Coatings Technology*, 182(2004.a), p. 85-91.

CHEN, W. Y.; TIEN, S. K.; DUH, J. G. Thermal stability and microstructure characterization of sputtered Ni–P and Ni–P–Cr coatings. *Surface and Coatings Technology*, 188-189(2004.b), p. 489-494.

DAI, W. L.; QIAO, M. H.; DENG, J. F. XPS studies on a novel amorphous Ni-Co-W-B alloy powder. *Applied Surface Science*, 120(1997), p. 119-124.

DELPHINE, S. M.; JAYACHANDRAN, M.; SANJEEVIRAJA, C. Pulsed electrodeposition and characterization of tungsten diselenide thin films. *Materials Chemistry and Physics*, 81(2003), p. 78-83.

DOLATI, A. G.; GHORBANI, M.; AFSHAR, A. The electrodeposition of quaternary Fe–Cr–Ni–Mo alloys from the chloride-complexing agents electrolyte. Part I. Processing. *Surface and Coatings Technology*, 166(2003), p. 105-110.

DOTEN, M.; CESIULIS, H.; STOJEK, Z. Electrodeposition and properties of Ni-W, Fe-W and Fe-Ni-W amorphous. A comparative study. *Electrochimica Acta*, 45(2000), p. 3389-3396.

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

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

ES-SALAH. K.; KEDDAM, M.; RAHMOUNI. K.; SRHIRI. A.; HISASI. T. Aminotriazole as corrosion inhibitor of Cu--30Ni alloy in 3% NaCl in presence of ammoniac. *Electrochimica Acta*, 49(2004), p. 2271-2778.

FAN, C.; PIRON, D. L. Study of anomalous nickel-cobalt electrodeposition with different electrolytes and current densities. *Electrochimica Acta*, 41(1996), p. 1713-1719.

FAVERI, D. DE.; PEREGO, P.; CONVERTI, A.; BORGHI, M. DEL, Optimization of xylitol recovery by crystallization from synthetic solutions and fermented hemicellulose hydrolyzates. *Chemical Engineering Journal*, 90(2002), p. 291-298.

FONTANA, M.G. *Corrosion engineering*. 3. Ed. New York: McGraw-Hill, 1987, p. 445-556.

GAMBOA, S. A.; GONZALEZ-RODRIGUES, J. G.; VALENZUELA, E.; CAMPILLO, B.; SEBASTIAN, P. J.; REYE-ROJAS, A. Evaluation of the corrosion resistance of Ni-Co-B coatings in simulated PEMFC environment. *Electrochimica Acta*, 51(2006), p. 4045-4051.

GAO, Y.; ZHENG, Z. J.; ZHU, M.; LUO, C. P. Corrosion resistance of electrolessly deposited Ni₃P and Ni-W-P alloys with various structures. *Materials Science and Engineering*, 381(2004), p. 98-103.

GENTIL, V. *Corrosão*. Rio de Janeiro, LTC, 1996. 3ª Edição. p. 1.

GENTIL, V. *Corrosão*. Rio de Janeiro, LTC, 2003. 4ª Edição. p. 3.

GÓMEZ, E.; PELLICER, E.; VALLÉS, E. Electrodeposited cobalt-molybdenum magnetic materials. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 517(2001), p.109-116.

GÓMEZ, E.; PANÉ, S.; ALCOBE, X.; VALLÉS, E. Influence of a cationic surfactant in the properties of cobalt-nickel electrodeposits. *Electrochimica Acta*, (2006), no prelo.

HABAZAKI, H.; HAYASHI, Y.; KONNO, H. Characterization of electrodeposited WO₃ films and its application to electrochemical wastewater treatment. *Electrochimica Acta*, 47(2002), p. 4181-4188.

HAMID, Z. A. Electrodeposition of cobalt-tungsten alloys from acidic bath containing cationic surfactants. *Materials Letters*, 57(2003), p. 2558-2564.

HASHIMOTO, K.; NAKA, M.; MASUMOTO, T. High corrosion resistance of Cr-bearing amorphous Fe alloys in neutral and acidic solutions containing chloride. *Corrosion*, 32(1976), p.146-152.

JARTYCH, E.; CHOCYK, D.; BUDZYNSKI, M.; JALOCHOWSKI, M. Surface morphology and local magnetic properties of electrodeposited thin iron layers. *Applied Surface Science*, 180(2001), p. 246-254.

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

KANG, J. C.; LALVANI, S. B.; MELENDRES, C. A. Electrodeposition and characterization of amorphous Fe-Ni-Cr-based alloys. *Journal of Applied Electrochemistry*, 25(1995), p. 376-383.

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

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

METZLER, O. Y.; ZHU, L.; GILEADI, E. The anomalous codeposition of tungsten in the presence of nickel. *Electrochimica Acta*, 48(2003), p. 2551-2562.

MIZUSHIMA, I.; TANG, P. T.; HANSEN, H. N.; SOMERS, M. A. J. Development of a new electroplating process for Ni-W alloy deposits. *Electrochimica Acta*, 51(2005), p. 888-896.

MOURA, E. S. Desenvolvimento de ligas de Ni-Fe-Mo, resistentes à corrosão para o revestimento de equipamentos ligados ao transporte e obtenção do petróleo. Monografia de Graduação. Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, 2005.

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

RICQ, L.; LALLEMAND, F.; GIGANDET, M. P.; PAGETTI, J. Influence of sodium saccharin on the electrodeposition and characterization of Co-Fe magnetic film. *Surface and Coatings Technology*, 138(2001) p.278-283

RUDZKI, G. L. Surface finishing technologies in the 90's – Challenges, role of management and strategies for success. INTERFINISH'92. São Paulo, 1992, p. 1339-1387.

RUOTOLO, L. A. M.; GUBULIN, J. C. Reaction rate and electrochemical stability of conducting polymer films used for the reduction of hexavalent chromium. *Journal of Applied Electrochemistry*, 33(2003), p. 1217-1222.

SANTANA, R. A. C. Desenvolvimento de ligas especiais resistentes à corrosão para revestimentos de dutos, reservatório e equipamentos ligados ao petróleo e derivados. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba 2003.

SANTANA, R. A. C.; PRASAD, S.; CAMPOS, A. R. N.; ARAÚJO, F. O.; SILVA, G. P.; LIMA-NETO, P. Electrodeposition and corrosion behaviour of a Ni-W-B amorphous alloy. *Journal of Applied Electrochemistry*, 36(2006), p. 105-113.

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

PRASAD, S. Otimização e controle de banhos para eletrodeposição de liga. 1996. p. 61- 62.

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

SONG, Y. B.; CHIN, D. T., Current efficiency and polarization behavior of trivalent chromium electrodeposition Process. *Electrochimica Acta*, 48(2002), p. 349-356.

TSAI, R. Y.; WU, S. T. Thermal stability and mechanical properties of Ni–W–P electroless deposits. *Surface and Coatings Technology*, 146-147(2001), p. 502-507.

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

WEST, J. M. Electrodeposition and corrosion processes. 2 ed. New York, 1970, p. 206.

WU, F. B.; TIEN, S. K.; CHEN, W. Y.; DUH, J. G. Microstructure evaluation and strengthening mechanism of Ni-P-W alloy coatings. *Surface and Coating Technology*, 177-178(2004), p. 312-316.

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