

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA**  
**UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA MECÂNICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

**RAÍSSA ALVES QUEIROGA**

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA LIGA Ni-Co-P OBTIDA POR  
ELETRODEPOSIÇÃO**

**Campina Grande, Paraíba**  
**2019**

**RAÍSSA ALVES QUEIROGA**

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA LIGA Ni-Co-P OBTIDA POR  
ELETRODEPOSIÇÃO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Campina Grande como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Análise e Projeto de Sistemas Termomecânicos.

Orientador: Prof. Dr. Renato Alexandre Costa de Santana.

Coorientador: Prof. Dr. Theophilo Moura Maciel

Campina Grande, Paraíba  
maio de 2019

Q3o      Queiroga, Raíssa Alves.  
          Obtenção e caracterização da liga Ni-Co-P obtida por eletrodeposição  
          / Raíssa Alves Queiroga. – Campina Grande, 2019.  
          92 f. : il. color.

          Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade  
          Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2019.  
          "Orientação: Prof. Dr. Renato Alexandre Costa de Santana, Prof. Dr.  
          Theophilo Moura Maciel".  
          Referências.

          1. Eletrodeposição. 2. Corrosão. 3. Liga Ni-Co-P. 4. Planejamento  
          Experimental. I. Santana, Renato Alexandre Costa de. II. Maciel,  
          Theophilo Moura. III. Título.

CDU 621.357(043)

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS LIGAS Ni-Co-P OBTIDAS POR ELETRODEPOSIÇÃO

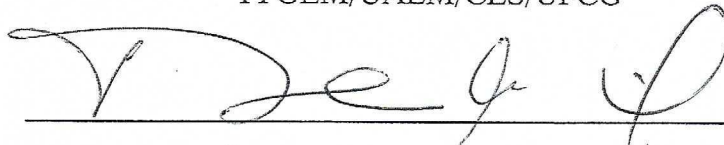
**RAÍSSA ALVES QUEIROGA**

Dissertação Aprovada em 31/05/2019 pela Banca Examinadora constituída dos seguintes membros:



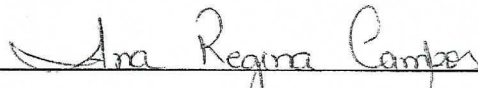
---

**Dr. Renato Alexandre Costa de Santana**  
Orientador  
PPGEM/UAEM/CES/UFCG



---

**Dr. Theophilo Moura Maciel**  
Coorientador  
PPGEM/UAEM/CCT/UFCG



---

**Dra. Ana Regina Nascimento Campos**  
Membro Externo – UAE/CES/UFCG



---

**Dra. Rucilana Patrícia Bezerra Cabral**  
Membro Externo - UAEPetro/CCT/UFCG

*À Márcia, Marielle, Antônio e Heitor,  
pelo apoio, amor e compreensão.*

## AGRADECIMENTOS

À UFCG, ao Laboratório de Corrosão e Eletroquímica e ao Laboratório Multidisciplinar de Materiais e Estruturas Ativas - LaMMEA pela estrutura física e insumos disponibilizados para a realização da pesquisa.

Ao CNPq pelo apoio e fomento à pesquisa desenvolvida.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica pelo apoio durante o desenvolvimento à pesquisa.

Aos meus pais, Márcia Adriana e Antônio Queiroga, pelo apoio, exemplo e amor incondicional, que me deram forças para sempre seguir em busca de meus objetivos.

À minha irmã, Marielle Queiroga, pela amizade e amor constantes.

Ao meu filho, Heitor Guedes, por seu amor, compreensão e paciência durante a minha ausência para a realização da pesquisa.

Ao Professor Dr. Renato Alexandre Costa de Santana, pela orientação, compreensão, incentivo, suporte e conselhos durante toda a realização da pesquisa.

Ao Professor Dr. Theophilo Moura Maciel, pela contribuição e enriquecimento da pesquisa.

Aos meus amigos Kaline Ventura e José Ricardo, presentes que o mestrado me deu, pelo companheirismo, amizade e auxílio durante todo o caminho de pós-graduação.

Aos colegas de laboratório, Bianca Evaristo, Arthur Filgueira e Josiane Dantas pelo apoio durante à realização da pesquisa.

A todos os envolvidos direta e indiretamente que possibilitaram e contribuíram para a realização e desenvolvimento da pesquisa.

“Importante não é ver o que ninguém nunca viu, mas sim, pensar o que ninguém nunca pensou sobre algo que todo mundo vê.”

— Schopenhauer.

QUEIROGA, R. A., Obtenção e caracterização da liga Ni-Co-P obtida por eletrodeposição. Dissertação (Mestrado). Campina Grande: Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Campina Grande. 2019.

## RESUMO

O processo corrosivo tende a degradar os materiais metálicos fazendo com que os mesmos percam suas propriedades mecânicas e tornem-se inadequados para a sua finalidade inicial. Uma das técnicas de prevenção à corrosão é o uso de revestimentos metálicos, que podem ser obtidos por eletrodeposição, que é uma técnica que produz revestimentos de ligas metálicas de alta qualidade com boas propriedades mecânicas e de forma econômica, melhorando as propriedades iniciais do material que se deseja revestir. O estudo proposto teve como objetivo e obter a liga Ni-Co-P, caracterizando-a quanto à morfologia, eficiência de corrente catódica, composição da liga, microdureza e resistência à corrosão. Para a otimização do processo de eletrodeposição da liga foi realizado um planejamento fatorial composto central  $2^2$ . Avaliou-se quantitativamente a influência das variáveis de entrada (densidade de corrente e pH), bem como suas interações com a realização mínima de experimentos. Estudou-se o processo de eletrodeposição da liga Ni-Co-P sobre o aço A1020, utilizando um banho contendo sulfato de níquel, sulfato de cobalto, hipofosfito de sódio e citrato de sódio. Todos os experimentos foram realizados sob temperatura de 70 °C, os valores ótimos encontrados através da polarização potenciodinâmica linear foram: densidade de corrente catódica de 30 mA/cm<sup>2</sup> e pH 9; com esses parâmetros foi possível alcançar um potencial de corrosão de -0,649 V, uma resistência à polarização de 19,749 KΩ e uma corrente de corrosão de 3,806 μA. Os ensaios de impedância eletroquímica confirmaram os resultados obtidos pelos ensaios de polarização potenciodinâmica linear. A composição média deste depósito foi 61 w.t.% de Ni, 15 w.t.% de Co e 24 w.t. % de P. Estas ligas podem ter grande utilidade em várias aplicações nas indústrias químicas, mecânica, eletrônica, petrolíferas, petroquímicas, e de construções civis em decorrência de algumas características especiais, como alta resistência à corrosão e ao desgaste, e as propriedades magnéticas e tribológicas desta liga.

**Palavras-chave:** Eletrodeposição. Corrosão. Planejamento experimental. Ni-Co-P.



## ABSTRACT

The corrosive process tends to degrade the metallic materials causing them to lose their mechanical properties and become unsuitable for their initial purpose. One of the corrosion prevention techniques is the use of metallic coatings, which can be obtained by electrodeposition, which is a technique that produces coatings of high quality metal alloys with good mechanical properties and economically, improving the initial properties of the material that if desired. The purpose of this study was to optimize the input variables (current density and pH) and to obtain corrosion resistant Ni-Co-P alloy, characterizing it as morphology, cathodic current efficiency, alloy composition, microhardness and resistance to corrosion. For the optimization of the alloy electrodeposition process, a central composite  $2^2$  factorial design was performed. The influence of the input variables, as well as their interactions with the minimum number of experiments, were quantitatively evaluated. The electrodeposition process of Ni-Co-P alloy on A1020 steel was studied using a bath containing nickel sulfate, cobalt sulfate, sodium hypophosphite and sodium citrate. All the experiments were carried out under a temperature of 70 ° C, the optimum values found by linear potentiodynamic polarization were: cathode current density of 30 mA/cm<sup>2</sup> and pH 9; with these parameters it was possible to achieve a corrosion potential of -0.649 V, a polarization resistance of 19.749 KΩ and a corrosion current of 3.806 μA. The electrochemical impedance assays confirmed the results obtained by the linear potentiodynamic polarization tests. The average composition of this deposit was 61 wt% Ni, 15 wt% Co and 24 wt. % P. These alloys may be of great utility in various applications in the chemical, mechanical, electronics, petroleum, petrochemical and civil construction industries due to some special characteristics such as high corrosion and wear resistance, magnetic and tribological properties of Ni-Co-P alloy.

**Keywords:** Electrodeposition. Corrosion. Factorial desing. Ni-Co-P.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Comparação entre estruturas atômica FCC e HCP.	32
Figura 2 – Estruturas atômicas de sólido cristalino (à direita (b)) e um amorfo (à esquerda (a)).	33
Figura 3 - Curva de polarização esquemática mostrando a extrapolação de Tafel.	38
Figura 4 - Arranjo experimental típico para a realização das medidas de impedância em sistemas eletroquímicos.	40
Figura 5 - Corrente resposta (I) para o sinal potencial senoidal (V) para um capacitor.	41
Figura 6 - Exibição de dados para uma espectroscopia de impedância eletroquímica para um eletrodo de corrosão simulado por uma resistência conectada em paralelo $R_p$ e capacitância C: (a) Gráfico de Nyquist; (b) Gráfico de Bode; ambos esquemáticos.	42
Figura 7 - Diagrama esquemático de Nyquist mostrando os efeitos do controle de difusão parcial com a impedância de Warburg W.	43
Figura 8 - Superfície de Resposta.	47
Figura 9 - Ilustração do eletrodo de trabalho utilizado na eletrodeposição.	51
Figura 10 - Esquema de Eletrodeposição da Liga de Ni-Co-P.	53
Figura 11 - Espectrômetro de Energia Dispersiva de Raios-X.	54
Figura 12 - Difrátômetro de Raios-X.	55
Figura 13 - Microscópio eletrônico de varredura Tescan, modelo Vega3 XM.	56
Figura 14 - Esquema de Montagem de Célula de Corrosão.	57
Figura 15 - Potenciostato Autolab PGSTAT 302N.	58
Figura 16 - Gaiola de Faraday utilizada nos ensaios de corrosão.	58
Figura 17 - Superfície de resposta do efeito da densidade de corrente versus o pH tendo como resposta a concentração de níquel.	61
Figura 18 - Superfície de resposta do efeito da densidade de corrente versus o pH tendo como resposta a concentração de cobalto.	61
Figura 19 - Superfície de resposta do efeito da densidade de corrente versus o pH tendo como resposta a concentração de fósforo.	62
Figura 20 - Difrações de Raio-X dos revestimentos metálicos.	66
Figura 21 - Micrografias dos revestimentos de NiCoP eletrodepositados, com ampliação 1000X e 2000X.	67
Figura 22 - Micrografias das seções transversais dos revestimentos de NiCoP eletrodepositados, com ampliação de 2000x.	68
Figura 23 - Superfície de resposta do efeito da densidade de corrente versus o pH tendo como resposta a eficiência de corrente catódica.	70
Figura 24 - Gráfico de Pareto para o potencial de corrosão ( $E_{Corr}$ ).	73
Figura 25 - Gráfico de Pareto para a corrente de corrosão ( $I_{Corr}$ ).	74
Figura 26 - Gráfico de Pareto para a resistência à polarização ( $R_p$ ).	74
Figura 27 - Superfície de resposta do efeito da densidade de corrente versus o pH tendo como resposta o potencial de corrosão.	75
Figura 28 - Superfície de resposta do efeito da densidade de corrente versus o pH tendo como resposta a corrente de corrosão.	76
Figura 29 - Superfície de resposta do efeito da densidade de corrente versus o pH tendo como resposta a resistência à polarização.	76
Figura 30 - Curvas de polarização potenciodinâmica linear da liga Ni-Co-P.	77
Figura 31 - Curvas de polarização potenciodinâmica linear dos melhores e piores valores de resistência à corrosão.	78
Figura 32 - Diagramas de impedância eletroquímica da liga Ni-Co-P.	79

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores para $\alpha$ .	46
Tabela 2 - Composição do Banho Eletrolítico da Liga Ni-Co-P.	51
Tabela 3 - Níveis de investigação das variáveis estudadas no planejamento experimental $2^2$ com duas extrapolações.	52
Tabela 5 - Resultados de composição química da liga Ni-Co-P.	59
Tabela 6 - Resultado da ANOVA para a concentração de níquel.	63
Tabela 7 - Resultado da ANOVA para concentração de cobalto.	64
Tabela 8 - Resultado da ANOVA para concentração de fósforo.	64
Tabela 9 - Dados de eficiência de corrente catódica da liga Co-Ni-P.	69
Tabela 10 - Resultados obtidos através da polarização potenciodinâmica linear.	71
Tabela 11 - Resultados da ANOVA para o potencial de corrosão ( $E_{\text{Corr}}$ ).	72
Tabela 12 - Resultados da ANOVA para a corrente de corrosão ( $I_{\text{Corr}}$ ).	72
Tabela 13 - Resultados da ANOVA para a resistência à polarização ( $R_p$ ).	73

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

CCT – Centro de Ciências e Tecnologia

CES – Centro de Educação e Saúde

CNPQ - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

DCCR - Delineamento Composto Central Rotacional

DRX – Difração de raios-x

ECC – Eficiência de corrente catódica

EDX - Energia dispersiva de raios-x

EIE – Espectroscopia de impedância eletroquímica

ER – Eletrodo de referência

ET – Eletrodo de trabalho

LaMMEA – Laboratório Multidisciplinar de Materiais e Estruturas Ativas

LC – Laboratório de Corrosão

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MSR – Metodologia de superfícies de respostas

OCP – Potencial de circuito aberto

pH – Potencial hidrogeniônico

PPL – Polarização potenciodinâmica linear

UABQ – Unidade Acadêmica de Biologia e Química

UAEM – Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica

UAEQ – Unidade Acadêmica de Engenharia Química

UAEPetro – Unidade Acadêmica de Engenharia de Petróleo

UFMG - Universidade Federal de Campina Grande

## LISTA DE SÍMBOLOS

$A$	Corrente	[Ampère]
$Co$	Elemento químico cobalto	[-]
$ECC$	Eficiência de corrente catódica	[%]
$E_{Corr}$	Potencial de corrosão	[V]
$f$	Frequência	[Hz]
$g$	Massa	[grama]
$Hz$	Frequência	[Hertz]
$i$	Corrente elétrica	[A]
$I_{Corr}$	Corrente de corrosão	[A]
$l$	Volume	[litro]
$m$	Comprimento	[metro]
$m^2$	Área	[metro quadrado]
$M$	Concentração molar	[mol/l]
$Ni$	Elemento químico níquel	[-]
$P$	Elemento químico fósforo	[-]
$R_p$	Resistência à polarização	[ $\Omega$ ]
$t$	Tempo	[segundos, minutos]
$E$	Tensão	[Volts]
$wt\%$	Fração mássica	[%]
$Z$	Impedância	[ $\Omega$ ]
$^{\circ}C$	Temperatura	[graus Celsius]
$\%$	Porcentagem	[por cento]
$\Omega$	Resistência elétrica	[Ohm]

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	14
1.1	<b>Objetivos</b>	17
1.1.1	OBJETIVO GERAL	17
1.1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	18
2.1	<b>Eletrodeposição</b>	18
2.1.1	TIPOS DE CODEPOSIÇÃO	20
2.1.2	CODEPOSIÇÃO REGULAR	20
2.1.3	CODEPOSIÇÃO IRREGULAR	20
2.1.4	CODEPOSIÇÃO EQUILIBRADA	21
2.1.5	CODEPOSIÇÃO ANÔMALA	21
2.1.6	CODEPOSIÇÃO INDUZIDA	21
2.2	<b>Ligas Ni-P</b>	22
2.3	<b>Ligas Ni-Co</b>	23
2.4	<b>Ligas Co-P</b>	23
2.5	<b>Ligas Ni-Co-P</b>	24
2.6	<b>Parâmetros do sistema</b>	25
2.6.1	COMPOSIÇÃO DO BANHO	26
2.6.2	EFEITO DO pH	26
2.6.3	EFEITO DA TEMPERATURA	26
2.6.4	EFEITO DA DENSIDADE DE CORRENTE	28
2.7	<b>Eficiência catódica</b>	30
2.8	<b>Estrutura atômica</b>	30
2.8.1	ESTRUTURA CRISTALINA	30
2.8.2	ESTRUTURA AMORFA	33
2.9	<b>Corrosão</b>	35
2.10	<b>Técnicas eletroquímicas para o estudo do processo corrosivo</b>	36
2.10.1	CURVAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA LINEAR	37
2.10.2	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA	39
2.11	<b>Planejamento experimental</b>	43
2.11.1	METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA	46
2.11.2	ANOVA	47
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA</b>	50
3.1	<b>Preparação do Banho Eletrolítico</b>	50

<b>3.2</b>	<b>Preparação do Substrato</b> .....	51
<b>3.3</b>	<b>Planejamento Experimental</b> .....	52
<b>3.4</b>	<b>Eletrodeposição</b> .....	52
<b>3.5</b>	<b>Caracterização das ligas</b> .....	53
3.5.1	<b>COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA LIGA</b> .....	53
3.5.2	<b>DIFRAÇÃO DE RAIOS-X</b> .....	54
3.5.3	<b>MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)</b> .....	55
<b>3.6</b>	<b>Eficiência da Corrente Catódica</b> .....	56
<b>3.7</b>	<b>Ensaio de corrosão</b> .....	57
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	59
<b>4.1</b>	<b>Caracterização do Revestimento</b> .....	59
4.1.1	<b>COMPOSIÇÃO QUÍMICA</b> .....	59
4.1.2	<b>DIFRAÇÃO DE RAIOS-X</b> .....	64
4.1.3	<b>MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA</b> .....	66
<b>4.2</b>	<b>Cálculo da Eficiência da Corrente Catódica</b> .....	69
<b>4.3</b>	<b>Avaliação das Condições Ótimas para a Resistência a corrosão</b> .....	70
<b>4.4</b>	<b>Resistência à Corrosão</b> .....	77
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	80
<b>6</b>	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	81

## 1 INTRODUÇÃO

A corrosão é uma reação de oxidação onde o metal degradado é o ânodo em uma célula eletroquímica. Além do ânodo, existem três outros componentes necessários para a corrosão: um ambiente corrosivo, um cátodo onde ocorre a reação de redução e um caminho de condução de elétrons entre o ânodo e o cátodo. O conceito básico para a maioria dos métodos de proteção contra corrosão é remover um ou mais desses componentes da célula para que o metal puro ou a liga metálica de interesse não se degradem. O processo de corrosão causa a deterioração do material, produzindo alterações prejudiciais e indesejáveis nos elementos estruturais. Sendo o produto da corrosão um elemento diferente do material original, a liga acaba perdendo suas qualidades essenciais, tais como resistência mecânica, elasticidade, ductilidade, estética etc. (AZEVEDO et al., 2015).

Equipamentos industriais, tubulações, tanques de armazenamento e superfícies metálicas que são compostas por aços ligas e aços carbono, por exemplo, estão sujeitas às intempéries e as mais diversas formas de corrosão. Dentre as características dos aços carbono, como os aços SAE 1020, destaca-se a sua versatilidade de aplicação devido à sua excelente plasticidade. Essa versatilidade se deve principalmente às características metalúrgicas. Essas características incluem a capacidade de sofrer transformações microestruturais que permitem a oportunidade de endurecimento e fortalecimento por meio de transformações martensíticas e bainíticas ou mecanismos de precipitação, além da capacidade de ser prontamente ligada a uma grande variedade de elementos (SOMERS, 2003).

Algumas técnicas são empregadas para proteção e controle da corrosão em superfícies metálicas, podendo-se destacar o uso de pinturas anticorrosivas, a anodização, a proteção catódica, plastificação, galvanoplastia e o uso de revestimentos metálicos. Os revestimentos metálicos criam uma barreira entre o substrato de metal e o ambiente e fornecem uma camada durável e resistente à corrosão (NATISHAN, 2003), assim como, melhoram a resistência ao desgaste e a resistência à oxidação em alta temperatura em uma ampla variedade de áreas industriais (GU et al., 2017).

Os revestimentos metálicos obtidos por eletrodeposição são empregados para a prevenção da corrosão, por sua praticidade e baixo custo, boa flexibilidade para revestir objetos com grande tamanho e formato complicado e o equipamento necessário é relativamente simples e econômico, além de proporcionar proteção a longo prazo sob uma ampla gama de condições



corrosivas, estendendo-se desde a exposição atmosférica até as mais exigentes condições de processamento químico. Fornecem uma camada que altera as propriedades da superfície da peça de trabalho em relação àquelas do metal que está sendo aplicado. A peça de trabalho torna-se um material compósito exibindo propriedades geralmente não alcançáveis por qualquer material homogêneo (ROBERGE, 1999).

Do ponto de vista da corrosão, um revestimento é avaliado quanto à resistência que proporciona contra a corrosão em um ambiente específico e, como há muitas variações na corrosividade do ambiente, há também uma grande variedade de revestimentos protetores contra corrosão (ROBERGE, 1999). As propriedades dos revestimentos metálicos eletrodepositados são definidas por sua composição química. Revestimentos com níquel em sua composição se caracterizam pela boa resistência à corrosão, proteção contra corrosão por atrito, alta usinabilidade, propriedades mecânicas elevadas, incluindo resistência a tensões internas, dureza e baixa porosidade (SCHWEITZER, 2010). A adição de cobalto às ligas de níquel proporciona aos materiais uma combinação de resistência à altas temperaturas, à fluência, à oxidação e sulfidação (SEDRIKS, 2003). De acordo com Orináková *et al.* (2008) a deposição eletroquímica da liga de Ni-Co pode apresentar um comportamento anômalo, em que há uma deposição preferencial do metal menos nobre do que o mais nobre como foi observado também por Chen *et al.* (2012).

Já as ligas metálicas compostas por níquel e fósforo se caracterizam por alta resistência à corrosão em diversos ambientes, se o teor de fósforo for superior a cerca de 10% em peso pois torna o revestimento amorfo e, portanto, não possui contornos de grão ou outros defeitos cristalinos em que a corrosão possa iniciar (MOONEY, 2003).

Portanto, para melhoria das características das ligas de Ni-Co, alguns pesquisadores têm introduzido o metaloide fósforo produzindo assim, a liga ternária Ni-Co-P. A introdução do fósforo modifica as propriedades da liga e provoca mudanças na organização cristalina que pode provocar a formação de ligas amorfas. As ligas de Ni-Co-P possuem propriedades magnéticas e alta dureza (LI *et al.*, 2017; YANG *et al.*, 2014; YAN *et al.*, 2016; YUAN *et al.*, 2017) e resistência à corrosão devido à sua tendência à amorficidade (KUMAR, KUMAR e KUMAR, 2012; PARENTE *et al.*, 2001; YAN *et al.*, 2016).

Recentemente, as pesquisas que foram dedicadas à preparação de filmes de Ni-Co-P deram ênfase à formação da sua microestrutura e propriedades por método de eletrodeposição, visando aumentar a sua resistência à corrosão e propriedades mecânicas. Em geral, a

microestrutura desses revestimentos é controlada pelo ajuste dos parâmetros de deposição, como a densidade de corrente, o valor de pH da solução durante o processo de eletrodeposição (LEW et al., 2008; WU et al., 2016; YU et al., 2016; PEI et al., 2017). Devido à essas características essa liga pode ser utilizada como sensor (KINOSHITA, 2015).

Na eletrodeposição as variáveis envolvidas no processo têm relevância e atuam diretamente nas propriedades mecânicas, estruturais e químicas da liga, sendo necessária, portanto, a análise destas variáveis e suas respectivas interações para definir os parâmetros ótimos de deposição e a redução dos custos de experimentação, que pode ser obtido pela implementação de técnicas estatísticas de planejamento fatorial (POROCH-SERITAN et al., 2011).

Ao que tudo indica, há uma ausência de relatos na literatura sobre a otimização multi-resposta do processo de eletrodeposição da liga de Ni-Co-P. Além disso, dada as características desta liga torna-se relevante um estudo que tem por finalidade melhorar as propriedades mecânicas, composição química, características estruturais e morfológicas, além dos parâmetros envolvidos no processo de obtenção da mesma.

## **1.1 Objetivos**

### **1.1.1 OBJETIVO GERAL**

Obtenção e caracterização do revestimento de Ni-Co-P, assim como sua avaliação física, química e desempenho diante à corrosão eletroquímica, pelo processo de eletrodeposição.

### **1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Avaliar os parâmetros densidade de corrente e pH em função da resistência à corrosão, utilizando medidas eletroquímicas e o planejamento experimental;
- Avaliar a morfologia, amorficidade, composição química nos revestimentos obtidos.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Eletrodeposição

A eletrodeposição é um dos métodos mais importantes de deposição metálica para a produção comercial de películas protetoras comerciais. As coberturas por eletrodeposição são de espessuras mais uniformes do que as obtidas por imersão a quente, menos porosas do que as vaporizadas, e de maior pureza (LOWENHEIM, 1974). O método da eletrodeposição é o processo de deposição de uma camada metálica de forma desejável sobre uma superfície, por meio da eletrólise. De modo geral, seu propósito é alterar as características das superfícies, tais como promover uma aparência melhorada, elevar a resistência à abrasão ou resistir a agentes corrosivos. Na operação de eletrodeposição, a peça a ser tratada é o cátodo de uma célula eletrolítica, que contém, geralmente, uma solução aquosa, utilizando sais simples ou complexos, ou em soluções de sais fundidos; na prática estes meios são, quase invariavelmente, soluções aquosas. O eletrólito da eletrodeposição, conhecido como banho eletrolítico, contém os íons a serem depositados associados a vários constituintes. Estes constituintes compreendem o meio condutor necessário ao fluxo de corrente, funcionando, também, como agente tamponador do pH da solução do nível requerido (LOWENHEIM, 1978).

O ânodo desta célula é, geralmente, do mesmo metal a ser depositado, mas pode ser também de algum material altamente condutor (inerte, como a platina), insolúvel no banho nas condições atuantes. A operação de deposição é efetuada pela passagem de uma corrente através da célula, onde a fonte da força eletromotriz poderá ser uma bateria ou um gerador de corrente contínua ou de corrente alternada retificada (SCHLESINGER e PAUNOVIC, 2010).

Devido à diferença de potencial, íons metálicos entram na solução por dissolução, move-se na direção do cátodo, sobre o qual são depositados em estado metálico (POYNER, 1991).

No caso de o ânodo ser do tipo insolúvel, a reação eletroquímica neste eletrodo consistirá na descarga de íons negativos (oxidação) e, usualmente em meio aquoso, em desprendimento de oxigênio (POYNER, 1991).

A eletrodeposição de ligas metálicas teoricamente fundamentada na lei de Ohm e nas leis de Faraday, compreende a redução de certos componentes presentes no eletrólito em decorrência da passagem de uma corrente elétrica pelo meio eletrolítico, no entanto a reação

eletroquímica processa-se exclusivamente na interface eletrodo-eletrólito (DELAHAY, 1965). De acordo com a lei de Faraday para a eletrólise, a quantidade de todos os elementos liberados no cátodo ou no ânodo durante a eletrólise é proporcional à quantidade de eletricidade que passa através da solução (DENARO, 1974). Desde que no cátodo, íons hidrogênio sejam descarregados ao mesmo tempo em que os íons metálicos, a eficiência do processo pode ser, e geralmente é, menor que 100%. De qualquer modo, sob quaisquer condições, a espessura do depósito é proporcional ao tempo de deposição.

A operação satisfatória de um banho de deposição requer o controle de, no mínimo, três variáveis, a saber: composição química do banho, temperatura e densidade de corrente catódica. Estas variáveis exercem influência entre si de tal forma que se uma delas for alterada dever-se-á alterar as outras (DJOKIC, 2010).

A preparação da superfície dos substratos sobre os quais se deseja efetuar eletrodeposição é extremamente importante para a obtenção de depósitos aderentes, compactas e homogêneas. Inicialmente é fundamental para o êxito da deposição que a superfície do substrato esteja perfeitamente limpa (BRENNER, 1963a).

Substâncias orgânicas e sujeiras podem ser removidas por solventes orgânicos (geralmente derivados de petróleo, hidrocarbonetos aromáticos e hidrocarbonetos clorados), detergentes e soluções alcalinas (soluções aquosas de NaOH ou sais de sódio de ácidos fracos). Depois dessa limpeza resta ainda sobre a superfície uma camada de óxido metálico. Sua remoção pode ser feita por abrasão mecânica (jatos de areia, abrasivos, escova de aço) ou por decapagem química com soluções ácidas (BRENNER, 1963a).

Depois de completamente limpo, o objeto deverá ser polido levemente, de modo a tornar a superfície lisa e uniforme. Devem ser mencionadas ainda, as operações posteriores à deposição: lavagem, secagem, seguida de um polimento adequado com abrasivos leves, como trípoli ( $\text{SiO}_2$ ), rouge ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), pedra-pomes, etc. (BRENNER, 1963b).

A otimização do sistema conduz a obtenção de ligas de elevada dureza mecânica, podendo ser resistente à corrosão e a erosão, aderente ao substrato e de constituição físico-química homogênea (GAMBURG e ZANGARI, 2011).

As propriedades dos metais e das ligas eletrodepositadas diferem daquelas obtidas por via metalúrgica porque, em geral, os eletrodepósitos tendem a serem mais duros, menos densos, menos dúcteis, de granulação mais fina e tendem a possuir maior resistência elétrica, resistência

à corrosão e excelente aparência. As propriedades físico-químicas das ligas eletrodepositadas são determinadas não somente por sua composição química, mas também pela sua estrutura de fase. Ligas eletrodepositadas de uma mesma composição química comumente têm diferentes estruturas de fase, possivelmente devido à influência de alguns fatores, tais como temperatura, substâncias tensoativas e inclusão de hidrogênio. Os eletrodepósitos apresentam propriedades importantes como: propriedades protetoras, aderência ao metal-base, brilho, aspecto e propriedades mecânicas (TICIANELLI E GONZALEZ, 1998).

### 2.1.1 TIPOS DE CODEPOSIÇÃO

O efeito das variáveis sobre a composição da liga depositada é melhor estudado, classificando-se todos os processos de deposição de ligas nos cinco tipos: codeposição regular, codeposição irregular, codeposição equilibrada, codeposição anômola e codeposição induzida.

### 2.1.2 CODEPOSIÇÃO REGULAR

O processo da codeposição regular é regido normalmente sob o controle difusional. Os efeitos das variáveis de deposição sobre a composição do depósito são previsíveis com o auxílio da teoria da difusão. A percentagem dos metais mais nobres no depósito aumenta em função direta daqueles fatores, os quais incrementam o conteúdo do íon metálico na camada de difusão do cátodo, assim com o aumento no conteúdo total do metal no banho, a diminuição da densidade de corrente, a elevação da temperatura do banho e o aumento da agitação mecânica do mesmo. A codeposição regular muito provavelmente ocorrerá em banhos contendo íons simples do metal, mas poderá ocorrer em banhos contendo íons complexos. É altamente provável que ela ocorra em banhos nos quais os potenciais estáticos dos metais estejam bem distanciados e com que não formem soluções sólidas (PRASAD, 1996).

### 2.1.3 CODEPOSIÇÃO IRREGULAR

A codeposição irregular caracteriza-se pelo fato de que está controlada pelas particularidades dos potenciais dos metais do que pelos fenômenos da difusão. O efeito das variáveis de deposição sobre a composição do depósito é muito menor do que sobre os sistemas

de deposição regular de ligas. A codeposição irregular, muito provavelmente, ocorrerá com soluções de íons complexos, particularmente com sistemas cujos potenciais estáticos dos metais que estão sendo depositados, são marcadamente afetados pela concentração dos agentes complexantes. É possível, que a codeposição irregular ocorra em sistemas nos quais os potenciais estáticos dos metais que estão sendo depositados estejam próximos e com metais que formam soluções sólidas (PRASAD, 1996).

#### 2.1.4 CODEPOSIÇÃO EQUILIBRADA

Este tipo de codeposição está caracterizado pela deposição de uma solução que está em equilíbrio químico com ambos os metais depositáveis. O sistema de liga em equilíbrio é singular, porque a relação dos metais no depósito é a mesma que existe no banho (PRASAD, 1996).

#### 2.1.5 CODEPOSIÇÃO ANÔMALA

Este tipo de codeposição caracteriza-se pelo fato de que o metal menos nobre se deposita preferencialmente. Com um determinado banho de deposição, a codeposição anômala ocorrerá apenas sob certas condições de concentração e variáveis operacionais. A codeposição anômala, contudo, é rara (NEFEDOV, V.I.; POZDEEVESCA, 1986). Ela está mais frequentemente associada à eletrodeposição de ligas contendo um ou mais dos três metais do grupo do ferro, isto é, Fe, Co e Ni (HU et al., 2012). O fenômeno vem sendo estudado através de uma apreciável quantidade de trabalhos, uma vez que a sua elucidação proporcionara um grande avanço em nosso conhecimento sobre a polarização dos eletrodos em geral e da deposição de ligas, em particular (DAI; QIAO; DENG, 1997; LI; LI; DENG, 2001; LI et al., 2003).

#### 2.1.6 CODEPOSIÇÃO INDUZIDA

A codeposição induzida é caracterizada pela deposição de ligas contendo metais, como Mo, W ou Ge, que não podem ser depositados isoladamente (BELTOWSKA-LEHMAN e INDYKA, 2012; DONTEN, CESIULIS e STOJEK, 2000). Contudo estes metais se depositam facilmente com os metais do grupo do ferro (DOLATI; GHORBANI; AFSHAR, 2003). Os

metais que estimulam a deposição são chamados metais indutores e os que não se depositam por si próprio recebem o nome de metais relutantes (DELPHINE, S.M. JAYACHANDRAN, M. SANJEEVIRAJA, 2003, 2005). Os efeitos das variáveis da deposição sobre a composição das ligas de codeposição induzida são mais errantes e imprevisíveis do que os efeitos sobre a codeposição de ligas de qualquer dos outros tipos de deposição (PRASAD, 1996).

## 2.2 Ligas Ni-P

As ligas de Ni-P com composições e microestruturas amplamente diferentes têm sido extensivamente estudadas devido à sua alta dureza, excelente resistência ao desgaste, resistência à corrosão, por suas propriedades tribológicas, tais como resistência ao desgaste e alta dureza, assim como resistência à corrosão (LEE et al., 2011) e também pode ser usada para fins decorativos e também em aplicações elétricas (DHANAPAL, NARAYANAN e STEPHEN, 2015).

Segundo Wang et al. (2006) a dureza das ligas de Ni-P após tratamento térmico a altas temperaturas é próxima ou até maior que a do cromo duro convencional, no entanto, a fragilidade e a reduzida integridade dos depósitos de liga após o tratamento térmico restringiram suas aplicações.

Uma característica da liga Ni-P é que a incorporação de fósforo, como elemento de liga, na rede de estrutura atômica do níquel, afeta a estrutura do depósito. Assim, dependendo do teor de fósforo, a liga pode ser cristalina, amorfa ou uma mistura de fase cristalina e amorfa. Em geral, as ligas Ni-P com teor de fósforo acima de 9% são consideradas amorfas. Pesquisas sobre o tratamento térmico dos depósitos demonstraram que a fase amorfa é cristalizada em fases estacionárias de Ni e Ni<sub>3</sub>P após recozimento a ~400 °C. Mais recentemente, a presença de precipitados NiP<sub>2</sub> foi adicionalmente detectada em revestimentos puros e compósitos após tratamento térmico acima de 330 °C. A cristalização global é acompanhada por um aumento significativo na dureza atribuída principalmente ao endurecimento por precipitação induzido pela presença de compostos intermetálicos Ni<sub>3</sub>P e Ni<sub>2</sub>P (ZOIKIS-KARATHANASIS, PAVLATOU e SPYRELLIS, 2010).



### 2.3 Ligas Ni-Co

Os revestimentos de Ni são frequentemente usados como material resistente e forte em microssistemas, aplicações de eletroformação e antidesgaste. Os eletrodepósitos de Ni-Co, devido à maior dureza, resistência à corrosão e ao desgaste, são bons substitutos para os depósitos convencionais de Ni (YOU et al., 2012). Estas propriedades melhoradas surgem do papel do cobalto no refinamento da microestrutura e diminuindo a necessidade de adição de refinadores orgânicos de grão. Estudos mostram que a precipitação de Carbono e Nitrogênio nos limites de grão, impede o mecanismo de deformação de deslizamento do limite de grão e, portanto, limita a ductilidade e a resistência à tração. Investigações mostram que a microestrutura e as propriedades das ligas Ni-Co eletrodepositadas dependem fortemente do teor de cobalto (ZAMANI; AMADEH; LARI BAGHAL, 2016).

As ligas de cobalto-níquel são de importância prática, pois as ligas possuem altos valores de proteção e decoração, além de uma ampla gama de aplicações industriais. Como exemplo, a liga é utilizada na eletroformação de moldes para fundição e plásticos. As propriedades magnéticas da liga de cobalto-níquel são de interesse em aplicações eletrônicas, como tambores de memória, discos, cartões e fitas, particularmente na indústria de computadores (TIAN, XU E QIANG, 2011).

Neste caso, melhorar o comportamento mecânico torna os revestimentos Ni-Co aplicáveis em revestimentos antidesgaste e microssistemas. Os revestimentos de liga de Ni-Co são eletrodepositados a partir de uma diversidade de banhos simples e complexos. Banho de Watts com adição de sulfato de cobalto é um dos banhos mais utilizados. Vale a pena notar que as ligas Ni-Co de eletrodeposição são reconhecidas como uma co-deposição anômala, ou seja, maior capacidade de adsorção de mono-hidróxido de Co (por exemplo,  $\text{Co}(\text{OH})^+$ ) enriquece a concentração de cobalto em revestimentos de liga (ZAMANI; AMADEH; LARI BAGHAL, 2016). A quantidade de cobalto no revestimento de Ni-Co pode ser controlada por parâmetros do processo, como composição do eletrólito, temperatura, densidade de corrente e pH (YOU et al., 2012).

### 2.4 Ligas Co-P

Brenner (1963b) obteve pela primeira vez filmes de Co-P ferromagnéticos amorfos no início dos anos 50. A preparação de revestimentos de Co-P por eletrodeposição ganhou a maior

atenção nas últimas três décadas devido ao amplo escopo de propriedades que esses revestimentos exibem, quando comparados aos revestimentos de cobalto simples (BERA et al., 2012).

Quando a concentração de fósforo nos filmes amorfos é superior a 9%, a força coercitiva é algumas ordens de grandeza menor que a dos filmes com menos de 9%, portanto, esses materiais poderiam ser usados como núcleos para transformadores, motores, etc. As propriedades magnéticas dos filmes amorfos podem ser alteradas por cristalização e, portanto, esses materiais poderiam ser usados como precursores de materiais com as propriedades desejadas (DARKOWSKI, 1987).

As ligas de Co-P amorfas eletrodepositadas (Co-P) têm a vantagem de alta resistividade e podem exibir tanto anisotropia plana quanto baixa coercividade se uma estrutura de camadas múltiplas de camadas alternadas com alto e baixo teor de fósforo é produzida. Tais materiais são, portanto, uma possibilidade atraente na integração de indutores *on-chip* na tecnologia de processamento de silício, que tem sido um grande desafio para comunicações sem fio, circuitos integrados, radar, distribuição de energia e redução de ruído de interferência eletromagnética. O uso de um núcleo magnético em tais dispositivos tem o potencial de reduzir significativamente a área de cobertura necessária, mas requer um material que forneça perdas muito baixas ao operar em alta frequência (BERA et al., 2012).

## 2.5 Ligas Ni-Co-P

Depósitos de liga de níquel têm sido desenvolvidos e usados amplamente em muitos campos, porque suas propriedades físicas, químicas e magnéticas podem ser adaptadas usando elementos adicionais. Por exemplo, o cobalto é considerado o elemento adicional mais comum para conferir propriedades magnéticas em depósitos de liga de NiP. Os revestimentos Ni-Co-P podem ser divididos principalmente em três categorias de aplicações: proteção da superfície do metal, registro magnético e blindagem eletromagnética de sistemas micro eletromecânicos, baterias e outras áreas de engenharia. Essas ligas exibem propriedades magnéticas exclusivas, resistentes ao desgaste, condutivas ao calor e eletrocatalíticas (HEMEDA et al., 2015).

O mecanismo de reação de eletrodeposição da liga de Ni-Co-P é descrita a seguir.

A eletrodeposição individual de cobalto e níquel é definida pela seguinte equação (LEW et al., 2008):



O fósforo não pode ser depositado sozinho sem cobalto e níquel, porque o fósforo é um não-metal. Ele pode ser prontamente depositado com metais do grupo do ferro, pelo fenômeno conhecido como co-deposição induzida (DHANAPAL, NARAYANAN e STEPHEN, 2015).

De acordo com os estudos anteriores, a incorporação de fósforo, em princípio, pode ser descrita pela seguinte equação (LEW et al., 2008):



Das equações (7-9) têm-se a equação (10) que descreve a eletrodeposição da liga de Ni-Co-P (LEW et al., 2008):



A adição de Co irá fornecer revestimentos de liga de Ni-Co-P com algumas propriedades especiais que os revestimentos de Ni-P não possuem, tais como excelentes propriedades magnéticas, refinamento de grão e capacidade anticorrosiva (HU et al., 2012).

No entanto, como um tipo de revestimento protetor de superfície, o revestimento de Ni-Co-P não pode satisfazer completamente os requisitos da elevada dureza e resistência ao desgaste para alguns produtos, por exemplo, pistões de motor de automóvel e compressores de ar condicionado (HU et al., 2012).

## 2.6 Parâmetros do sistema

Os métodos utilizados para a confecção dessas ligas são totalmente baseados no empirismo, daí a dificuldade de se obter resultados satisfatórios acerca deste assunto.

Os parâmetros que influenciam este sistema são distribuídos em parâmetros do banho, que compreende a composição do banho, bem como o seu pH e parâmetros operacionais que engloba a temperatura do sistema, a agitação mecânica do banho, geometria do ânodo e a densidade de corrente (PRASAD, 1996; SANTANA, PRASAD E SANTANA, 2003).

### 2.6.1 COMPOSIÇÃO DO BANHO

A solução eletrolítica contém substâncias que servem como agentes quelantes, surfactantes, estabilizantes e niveladores. Entre eles, por exemplo, está o citrato de sódio (complexante), sulfato de amônia (estabilizador) e 1-dodecilsulfato de sódio (surfactante). Acredita-se que o citrato de sódio reage com o indutor (níquel, cobalto ou ferro) e os sais de molibdênio, formando complexos estáveis que possuem potenciais de redução próximos, o que ajuda na eletrodeposição dos mesmos (YOUNES-MERTZLER; ZHU; GILEADI, ). A taxa de eletrodeposição de sais de molibdênio depende do agente indutor (sais de metais do grupo do ferro) presentes no eletrólito, uma vez que ocorrendo a eletrodeposição de íons complexos do indutor, o mesmo irá induzir os íons complexos do molibdênio, causando sua eletrodeposição.

### 2.6.2 EFEITO DO pH

O pH do banho eletrolítico influencia o potencial da descarga do hidrogênio, a precipitação das inclusões básicas no resíduo, a composição dos complexos com os metais a serem depositados e o grau de adsorção dos agentes de adição. Como é inviável prever estes fatores, não é possível prognosticar o melhor intervalo de pH para uma determinada eletrodeposição, se não, pelo empirismo.

Durante as eletrólises de soluções aquosas os íons de hidrogênio podem ser descarregados juntamente com os íons metálicos que estão sendo depositados. O hidrogênio liberado pode prejudicar além da taxa de deposição e da eficiência de corrente catódica, a estrutura e as propriedades do revestimento, produzindo depósitos esponjosos ou pulverulentos, com rachaduras ou outros defeitos (MARINHO et al., 2002).

### 2.6.3 EFEITO DA TEMPERATURA

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

Com o aumento da temperatura os potenciais de deposição dos metais usualmente tornam-se mais nobres, porque diminui a polarização. Se a deposição do metal mais ou menos

nobre for favorecida, ela irá depender da deposição que apresente maior intensidade na diminuição da polarização. Tais efeitos são específicos e, portanto, o efeito da temperatura, via polarização, não poderá ser predito sem a medição atual do potencial de deposição de cada um dos metais (POYNER, 1991).

Um aumento da temperatura aumenta a concentração dos metais na camada de difusão do cátodo, porque as taxas de difusão e de convecção crescem com a temperatura. Este é o mecanismo mais importante pelo qual a temperatura afeta a composição das ligas eletrodepositadas. Uma vez que nos sistemas de deposição regular de ligas, o metal mais nobre sempre se deposita preferencialmente, o efeito da temperatura corresponderá, sempre, a um aumento do conteúdo do metal mais nobre no depósito (LOWENHEIM, 1974).

A composição da liga eletrodepositada poderá ser afetada pela temperatura, isso ocorre indiretamente, através dos seus efeitos sobre a eficiência da corrente catódica da deposição dos metais, particularmente aquelas ligas depositadas de íons complexos. Na codeposição do estanho ou do cobre, cujas eficiências de deposição não são afetadas pela temperatura, os teores de estanho ou do cobre do depósito aumentam com a temperatura, independente de se saber se o estanho ou cobre seja o mais ou menos nobre do par (SCHLESINGER E PAUNOVIC, 2010).

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

#### 2.6.4 EFEITO DA DENSIDADE DE CORRENTE

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

O efeito da densidade de corrente pode ser examinado sob o aspecto de controle da difusão e do potencial do cátodo; este último efeito é particularmente elevado quando o potencial do cátodo é grandemente modificado. Um aumento na densidade de corrente torna mais negativo o potencial do cátodo e, portanto, as condições de deposição aproximam-se do potencial do metal menos nobre, aumentando a proporção do metal menos nobre no depósito. De acordo com a teoria da difusão simples, a taxa de deposição de um metal tem um valor limite superior, que está determinado pela taxa em que os íons podem mover-se através da camada de difusão do cátodo. A uma certa densidade de corrente a taxa de deposição do metal mais nobre está relativamente muito mais próximo do seu valor limite do que aquele do metal menos nobre. Um aumento na densidade de corrente, portanto, será seguido, principalmente, por um aumento na taxa de deposição do metal nobre (SANTANA, PRASAD E SANTANA, 2003).

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

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

Uma das variáveis mais importantes no processo de eletrodeposição é a densidade de corrente, uma vez que ela controla a composição química, a microestrutura, bem como a taxa de eletrodeposição e eficiência de corrente (BELTOWSKA-LEHMAN et al., 2012; SANTANA, PRASAD e SANTANA, 2003).

Em eletrodeposição, para cada tipo de banho e condições de operação são fixadas faixas de densidade de corrente, tanto catódica, quanto anódica. Na deposição com densidade de

corrente catódica, com valores acima ou abaixo da faixa fixada, os depósitos não apresentam qualidades desejáveis podendo ser rugosos, escuros, pulverulentos ou frágeis. Aqui, poder-se-ia imaginar que a densidade de corrente mais adequada fosse a de maior valor permitido, pois o tempo de deposição seria mínimo e, conseqüentemente, o rendimento do ponto de vista comercial seria maior. Porém, cabe lembrar que, na prática, as peças que serão revestidas possuem geometrias diversas, existindo muitas vezes, dificuldades em se realizar o cálculo da área para fixação de uma corrente adequada. Além disso, a distribuição de corrente na peça não é uniforme, o que faz com que as densidades de corrente, nas várias regiões da peça, sejam diferentes. Caso este parâmetro não seja levado em consideração, ao se aplicar uma determinada densidade de corrente, poderão existir regiões na peça cuja densidade de corrente seja inferior ao limite mínimo. Como resultado, será obtido uma deposição com regiões revestidas de qualidade desejada e outras com qualidade não-desejada. Assim, na prática, em especial para peças de geometria complexa, é aconselhável a adoção do valor médio da faixa de densidades de correntes recomendadas pelo fornecedor do processo de eletrodeposição em questão (TICIANELLI E GONZALEZ, 1998).

O aumento da densidade de corrente favorece ao aumento da redução de hidrogênio que é considerada uma das reações mais importantes que ocorre no cátodo. A quantidade de hidrogênio reduzido é função da eficiência de corrente catódica ou de deposição, sendo tanto maior quanto menor for esta eficiência. Quando houver um apreciável desprendimento de hidrogênio, o depósito provavelmente será quebradiço e irregular, sob estas condições, os depósitos obtidos geralmente são esponjosos e pouco aderentes. Uma outra desvantagem da produção de hidrogênio no cátodo é que contribui para a formação da corrosão localizada. De acordo com a literatura as moléculas de hidrogênio formadas na superfície do cátodo devem se desprender da superfície metálica para borbulhar no banho e, finalmente, escapar para a atmosfera. A facilidade deste desprendimento é função da tensão interfacial metal/banho. Em casos de alta tensão interfacial, bolhas de hidrogênio ficam aprisionadas na superfície do cátodo. A redução do íon metálico para formação do revestimento não pode ocorrer no local de aderência da bolha. A deposição ocorre, então, em todo o restante da superfície catódica ficando um “buraco” na região de contato bolha/substrato obtendo-se, como resultado, revestimentos com pites circulares. Esta situação pode ser evitada com a adição de substâncias tensoativas no banho que abaixam a tensão interfacial, e facilitam o desprendimento das bolhas de hidrogênio. A adição de 1-dodecilsulfato de sódio ao banho é uma boa maneira de se reduzir o desprendimento de bolhas de hidrogênio no cátodo (PRASAD, 1996).

## 2.7 Eficiência catódica

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

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

Dessa maneira, num banho com eficiência de corrente catódica de 90%, apenas esta porcentagem de corrente elétrica total fornecida ao sistema é utilizada para a deposição do metal. Os 10% restantes são utilizados na redução de outras espécies, sendo a principal a redução do hidrogênio. Neste caso, também, as especificações dos banhos comerciais fazem referência, principalmente, à eficiência de corrente catódica, muitas vezes referida como eficiência de corrente (PRASAD, 1996).

## 2.8 Estrutura atômica

Os materiais sólidos podem ser classificados de acordo com a regularidade pela qual seus átomos ou íons estão arranjados uns em relação aos outros. Classificam-se em cristalinos, amorfos e molecular.

### 2.8.1 ESTRUTURA CRISTALINA

Um material de estrutura cristalina é um material no qual os átomos estão posicionados em um arranjo periódico ou repetitivo ao longo de grandes distâncias atômicas; isto é, existe uma ordem de longo alcance, tal que quando ocorre solidificação, os átomos se posicionarão em um padrão tridimensional repetitivo, no qual cada átomo está ligado aos seus átomos vizinhos mais próximos (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2012).



A maioria dos elementos metálicos (em torno de 90%) assumem estruturas altamente densas durante sua solidificação, sejam cúbica de corpo centrado (CCC), cúbica de face centrada (CFC) e hexagonal compacta (HC), que são mostradas na Figura 1. A estrutura hexagonal compacta é na verdade uma modificação da estrutura hexagonal simples. A maioria dos metais cristalizam-se seguindo estes arranjos compactos, pois a energia é liberada com a aproximação dos átomos. Assim, uma estrutura densa apresenta nível de energia mais baixo e portanto, mais estável. As dimensões de células unitárias metálicas são extremamente pequenas (ASM INTERNATIONAL, 1985).

Cristais são sólidos ordenados, nos quais as unidades de repetição estão arranjadas de forma periódica em uma rede de Bravais subjacente. Portanto, uma estrutura cristalina é definida pela rede de Bravais e um conjunto de posições de um ou mais tipos de átomos. A este conjunto chama-se base. É importante a distinção entre redes de Bravais e estruturas cristalinas: a rede de Bravais é uma abstração matemática, um conjunto de pontos. A estrutura cristalina contém informação das posições ocupadas por cada átomo e, portanto, descreve desta maneira a realidade física (DOWLING, 2017).

- Estrutura FCC (*face-centered cubic*) ou CFC (cúbica de face centrada)

A célula unitária convencional da fcc é construída colocando os átomos nos cantos do cubo e adicionando um átomo em cada face, conforme ilustrado na Fig. 1. Nesta célula unitária, existe um nó da rede em cada vértice do cubo e um nó no centro de cada uma das faces do cubo. O modelo de esferas rígidas da Fig. 1 indica que, na estrutura cristalina CFC, os átomos estão empilhados da maneira mais compacta possível. A célula unitária CFC, conforme representado na Figura 3.6c, possui o equivalente a quatro átomos por célula unitária. Aos oito octantes dos vértices corresponde um átomo ( $8 \times 1/8 = 1$ ), e os seis meios-átomos nas faces do cubo contribuem com outros três átomos, fazendo um total de quatro átomos por célula unitária (KITTEL, 2000).

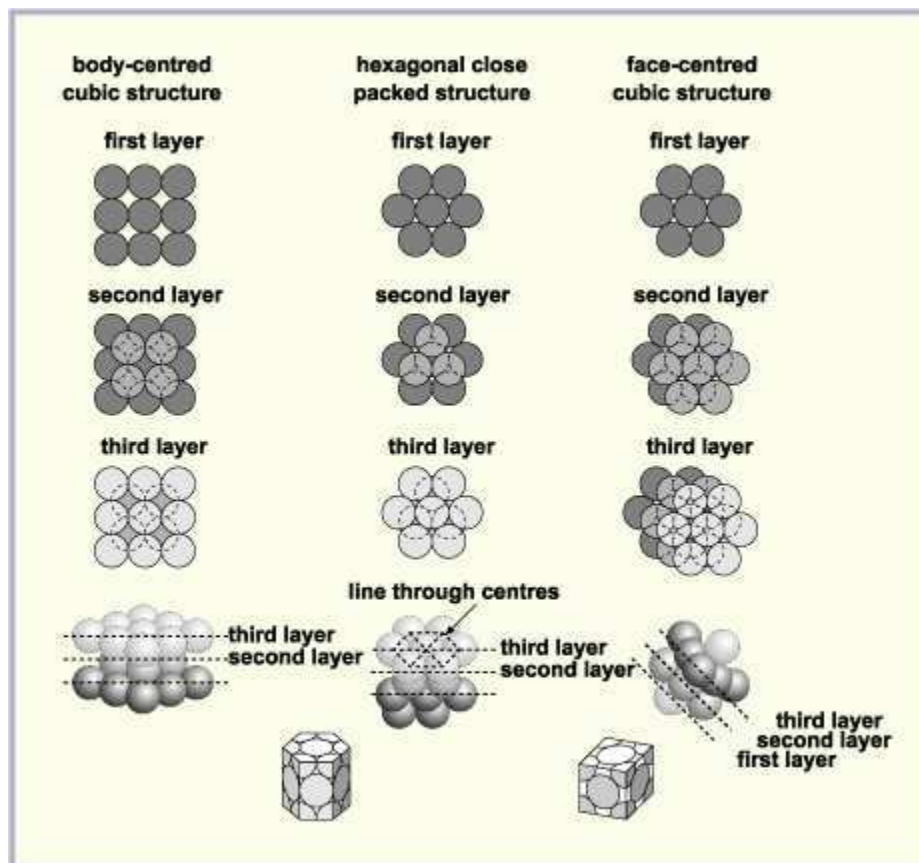
- Estrutura HCP (*hexagonal close-packed*) ou HC (hexagonal compacta)

O nome hexagonal close-packed vem do fato de que esta estrutura representa uma das possíveis maneiras de se “empacotar” esferas duras de modo que elas ocupem o menor volume possível. Isto é mais facilmente entendido se analisamos o empacotamento camada a camada. Em duas dimensões, a configuração de volume mínimo para um conjunto de esferas duras é a rede triangular. Esta é a estrutura mais

comum entre os elementos. Sua estrutura está descrita na Fig. 1. Ela é formada pelo empilhamento de redes hexagonais compactas bidimensionais. Neste caso, em vez de empilharmos diretamente, como no caso da rede hexagonal, a camada seguinte, é empilhada nos interstícios das redes triangulares. Note-se que há seis desses interstícios, mas apenas três deles são utilizados. A camada seguinte é obtida superpondo diretamente com a primeira, a uma distância  $c$ . E assim sucessivamente, em uma sequência ABAB... Essa rede é uma rede com base, como pode ser verificado examinando de cima (ela é similar a rede tipo colmeia) (KITTEL, 2000).

A Fig. 1 mostra uma comparação entre a compactação das três principais estruturas, bcc, fcc e hcp. A hcp e a fcc são as duas redes mais compactadas e podem ser vistas como o empilhamento de planos atômicos com estrutura triangular. A diferença entre elas está na ordem desses empilhamentos. Existem duas formas de empilharmos as camadas triangulares. Pela Fig. 1 vê-se que na hcp o empilhamento ocorre de forma que a estrutura se repete depois de duas camadas enquanto na fcc ela se repete após três camadas. Isso faz com que a fcc seja mais compactada do que a hcp (WYCKOFF, 1965).

Figura 1 - Comparação entre estruturas atômica FCC e HCP.



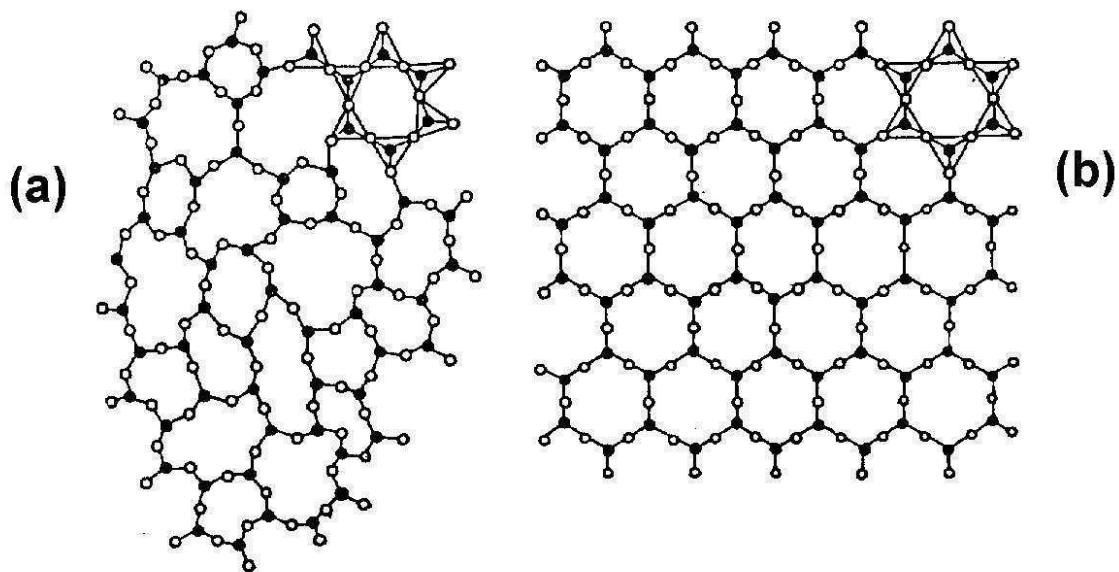
Fonte: NACE INTERNATIONAL (2013).

## 2.8.2 ESTRUTURA AMORFA

Os materiais de estrutura amorfa, por sua vez, são formados por arranjos aleatórios e sem simetria ou ordenação de longo alcance (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2012).

Em um amorfo, a desordem está nas posições dos átomos e não necessariamente em sua composição química. Um exemplo esquemático de um sólido amorfo em duas dimensões está mostrado na Fig. 2. Note que não há ordem de longo alcance. Porém, um sólido amorfo está longe de ser uma estrutura totalmente aleatória. Existe uma correlação entre as posições de átomos próximos, que se manifesta de diferentes formas. Por exemplo note que, na figura abaixo, todas as ligações químicas são praticamente do mesmo tamanho e cada “átomo” branco tem dois vizinhos pretos, e cada preto tem três vizinhos brancos. Este tipo de ordem que permanece nos amorfos é conhecida como ordem de curto alcance (NELSON, 1986).

Figura 2 – Estruturas atômicas de sólido cristalino (à direita (b)) e um amorfo (à esquerda (a)).



Fonte: Anônimo (2019).

A distribuição dos átomos em um sólido amorfo não é muito diferente de um líquido. No líquido, porém, há uma mobilidade muito maior e as ligações químicas não são rígidas, estando continuamente se formando e se rompendo (ASHCROFT, 2011).

Embora os metais amorfos apresentem estrutura semelhante à dos vidros tradicionais, eles exibem, algumas características bastante diferenciadas destes. Como os metais amorfos são constituídos por elementos metálicos, ligados entre si por ligações metálicas, eles apresentam

elevada condutibilidade térmica e elétrica, assim como são dúcteis. Por outro lado, os metais amorfos não são transparentes como os vidros à base de óxidos, nem são frágeis. Geralmente, os metais vítreos mostram qualidades peculiares como a facilidade de magnetização, elevada dureza, alta tenacidade, resistência à corrosão e expansão térmica reduzida (IBACH, 2006).

Os metais amorfos apresentam propriedades mecânicas bastante interessantes, como elevada resistência mecânica, podendo ser empregados como elemento de reforço em concreto, plástico e borracha. A estrutura amorfa apresenta um arranjo estrutural em que, a rigor, não exhibe as mesmas imperfeições observados em metais cristalinos. Assim, os mecanismos de deformação plástica em cristais não são observados nos vidros metálicos. A resistência mecânica destes materiais é bastante elevada, chegando próximos do valor teórico (monocristais em discordância) (DOWLING, 2017).

Com relação às propriedades químicas vale destacar que a isenção de defeitos estruturais, como contornos de grão, discordâncias, precipitados e segregações, resultam em um material com comportamento químico bastante diferenciado dos metais cristalinos. Quando constituídos por elementos adequados, como níquel, cobalto, cromo, molibdênio ou fósforo, os metais apresentam resistência à corrosão ideal. Dentre as possíveis aplicações dos materiais amorfos, com relação a características químicas, pode-se destacar o uso em lâminas de barbear, cutelaria, bio-implantes, eletrodo para células eletrolíticas e vasos de reatores químicos (ASM INTERNATIONAL, 2000).

Como a resistividade elétrica de um material está relacionada com a desordem de seus átomos, em metais amorfos este parâmetro é elevado quando comparado aos cristalinos e pouco dependente da temperatura. Isto significa que os metais amorfos exibem baixo valor do coeficiente de variação de resistividade com a temperatura, podendo ser usados como resistências de precisão, ou ainda como sensores de campos magnéticos (IBACH, 2006).

Como os metais amorfos possuem alta permeabilidade magnética, alta resistividade elétrica em relação aos cristalinos, eles podem ser utilizados na fabricação de transformadores elétricos, cabeçotes de gravadores e transdutores magnéticos (NELSON, 1986).

## 2.9 Corrosão

Define-se corrosão como sendo um conjunto de fenômenos de deterioração progressiva dos materiais, principalmente metálicos, em consequência de uma ação mecânica de reações químicas ou eletroquímicas entre o material e o meio ambiente, que, uma vez iniciada, tende a continuar com progressiva intensidade, levando a rápida deterioração do metal.

A corrosão pode combinar-se com outras formas de deterioração de materiais, acelerando o processo destrutivo, como ocorre nos casos de fadiga, erosão e abrasão. Em temperaturas elevadas a corrosão é, em geral, bastante intensa e ocorre através de interação com os gases, constituindo a oxidação, ou com sais ou óxidos fundidos, constituindo a corrosão quente (FONTANA, 1987).

A lista de tipos e formas com que a corrosão se manifesta é bastante extensa e os mecanismos envolvidos são bastante complexos e, em muitos casos, ainda pouco conhecidos. A corrosão-sob-tensão, apesar de ser um dos fenômenos mais intensamente investigados em corrosão, ainda está à espera de um modelo que explique a sua ocorrência. Do mesmo modo, apesar dos grandes avanços na tecnologia de controle da corrosão, ainda se tem muitas formas de ataque de difícil diagnose e combate (HUI; LIU; CHAUG, 1994).

As alterações na estrutura e composição dos metais são causadas por reações eletroquímicas que seguem as leis da termodinâmica. Compreender as interações dos materiais com o meio ambiente possui a dimensão adicional de química e eletricidade. Esses conceitos ajudam a explicar por que os processos de corrosão dependem do tempo e da temperatura. Eles também estabelecem que as reações de corrosão, ou taxas, são afetadas pelas concentrações de íons e substâncias corrosivas, e explicam porque algumas reações são reversíveis ou controláveis enquanto outras não são (SCHWEITZER, 2010).

A formação de uma célula de corrosão é essencial para que a corrosão ocorra. Ela é composta por quatro componentes: ânodo, cátodo, eletrólito (caminho iônico da corrente) e metal (caminho eletrônico). O ânodo é um dos dois diferentes eletrodos de metal em uma célula eletrolítica, representado como o terminal negativo da célula e é, geralmente, onde a corrosão ocorre, e é nele onde os elétrons são liberados. O cátodo é o eletrodo que é representado em uma célula eletrolítica com o terminal positivo, onde ocorrem reações catódicas ou de redução e os elétrons são consumidos. O eletrólito é uma solução eletricamente condutora (por exemplo, solução de

sal) que deve estar presente para que ocorra a corrosão, ou seja, ele permitirá o fluxo de corrente entre o cátodo e o ânodo fechando o circuito elétrico. Dessa forma, o cátodo e ânodo estarão conectados através do eletrólito por um caminho de corrente iônica e através do metal por elétrons. A reação eletroquímica ocorrerá à medida que houver a transferência de elétrons de uma espécie para a outra, promovendo o fluxo de corrente direta através da célula de corrosão. A corrente direta na célula de corrosão se moverá através da solução por um caminho iônico, enquanto o metal se moverá por um caminho eletrônico. Na solução da célula de corrosão a corrente flui do ânodo para o cátodo pelo movimento de íons carregados na solução, podendo ser ânions ou cátions. Os íons carregados positivamente (cátions) movem-se do ânodo para o cátodo e os íons carregados negativamente (ânions) movem-se do cátodo para o ânodo. Esse movimento de íons carregados permite o fluxo de corrente através da solução, ou seja, eles são o veículo para o fluxo de corrente através dessa porção da célula de corrosão. No metal da célula de corrosão, a corrente direta move-se através de um caminho eletrônico (elétrons). Os elétrons, gerados no ânodo por uma reação de oxidação, movem-se para o cátodo onde são consumidos por reações de redução. A corrosão só ocorrerá se todos esses componentes estiverem presentes e sua taxa será controlada pelo equilíbrio líquido entre todos eles. Isso significa que se uma reação de redução é reduzida, em contrapartida a reação de dissolução diminuirá. Uma resistência no caminho iônico ou eletrônico minimizará a reação de corrosão pelo limite da quantidade de corrente que poderá fluir pela célula de corrosão. A eliminação de quaisquer desses componentes da célula de corrosão suspende a reação de corrosão (SOUSA, 2015).

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

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

Quando um metal é colocado em uma solução corrosiva, ele se dissolverá a uma taxa finita, equivalente à sua taxa de corrosão ou corrente de corrosão,  $I_{\text{Corr}}$ , e exibe um potencial, chamado potencial de corrosão,  $E_{\text{Corr}}$ . O potencial de corrosão ( $E_{\text{Corr}}$ ) pode ser medido simplesmente com relação a um eletrodo de referência. Por outro lado, a corrente de corrosão

( $I_{\text{Corr}}$ ) não pode ser medida diretamente como um fluxo de corrente. Sendo assim, a corrente de corrosão só pode ser medida através de métodos indiretos como, por exemplo, técnicas eletroquímicas, tais como: extrapolação das retas de Tafel, medida da resistência à polarização e espectroscopia de impedância, que são realizadas em sistema de célula de três eletrodos formado pelo metal que será corroído como o eletrodo de trabalho, um eletrodo de referência e um eletrodo auxiliar, todos imersos em uma solução de teste. Estas técnicas fornecem informações sobre a velocidade de corrosão controlada pela transferência de carga (polarização por ativação) (WOLYNEC, 2003).

### 2.10.1 CURVAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA LINEAR

Através da dupla camada elétrica, nas condições de equilíbrio de um eletrodo se estabelece um potencial de equilíbrio que caracteriza a reação que ocorre na interface eletrodo/eletrólito. No equilíbrio, a velocidade da reação de oxidação é igual à de redução tendo a denominação especial densidade de corrente de troca, sendo este também um parâmetro que caracteriza a reação.

Quando o sistema está em equilíbrio e, por exemplo, é imposto um potencial externo, a diferença de potencial através da dupla camada é alterada, diz-se que o eletrodo sofreu polarização. A extensão da polarização, medida em relação ao potencial de equilíbrio é chamada de sobretensão ou sobrepotencial e é normalmente designada por  $\eta$ .

Sendo a corrente anódica igual à corrente de corrosão que circula no metal no potencial de corrosão ( $E_{\text{Corr}}$ ), o valor da corrente neste ponto será sempre zero, embora esteja ocorrendo um processo corrosivo e, portanto, nele circule uma corrente. Neste caso, a corrente de corrosão só poderá ser determinada por métodos indiretos. Um método que pode ser aplicado está baseado na extrapolação das curvas de Tafel.

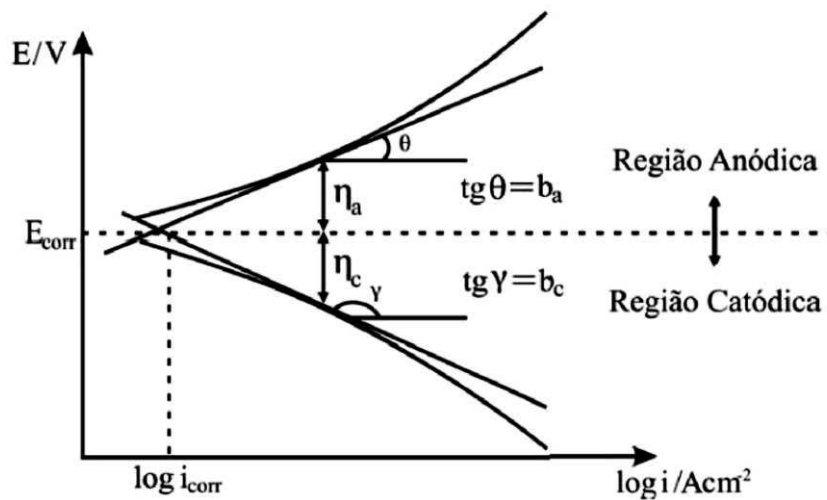
A relação entre corrente e sobretensão de atividade foi deduzida por Butler-Volmer para casos de equilíbrio eletroquímico (WEST, 1970). A equação de Butler-Volmer constitui a equação da cinética de eletrodo, esta é bastante complexa e não permite que  $\eta$  seja expresso em função de  $i$ . Nos casos de corrosão, utiliza-se uma analogia às equações de Butler-Volmer, verificada por Tafel,

$$\eta = a + b \log i \quad (\text{Lei de Tafel}) \quad (5)$$

Onde:  $\eta$  é o sobrepotencial anódico ou catódico.

A Figura 3 mostra a representação esquemática das curvas de polarização para um processo hipotético. Nesta, observa-se que a curva anódica e catódica interceptam-se em um potencial ( $E_{\text{Corr}}$ ) chamado de potencial de corrosão, isto significa que neste potencial a velocidade das reações catódicas é igual ao das reações anódicas representando um equilíbrio cinético em que a corrente total do sistema é igual a zero.

Figura 3 - Curva de polarização esquemática mostrando a extrapolação de Tafel.



Fonte: WOLYNEC (2003).

Nesta Figura,  $\eta_a$ ,  $\eta_c$ ,  $b_a$  e  $b_c$  são os sobrepotenciais anódico e catódico e os coeficientes de Tafel anódico e catódico, respectivamente. Partindo do potencial de corrosão, é iniciada a polarização catódica ou anódica, medindo-se a corrente característica para cada sobrepotencial. Ao avanço da polarização os fenômenos, catódico e anódico tornam-se independentes se aproximando das retas de Tafel. Extrapolando as retas de Tafel ao potencial de corrosão será obtida a corrente de corrosão.

A equação de Butler-Volmer e, em consequência, a própria equação de Tafel seguem 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 polarização que aparece nessas equações é chamada de polarização de ativação (SANTANA, LUIZ e OLIVEIRA, 2006).

A partir das curvas de polarização obtidas, dois conceitos podem ser tirados que são correlacionados com corrosão:



- Potencial de corrosão: Potencial que define um equilíbrio cinético entre as reações catódicas e anódicas que estão ocorrendo durante a polarização, ou seja, neste potencial a velocidade das reações anódicas que estão ocorrendo é igual à velocidade das reações catódicas, com isso, tem-se, neste potencial, corrente aplicada igual a zero.
- Resistência à polarização: Este parâmetro é inversamente proporcional à corrente de corrosão, com isso, está relacionada com a velocidade do processo de corrosão, sendo, por isso, um importante fator a ser analisado.

### 2.10.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma técnica utilizada para estudar o comportamento eletroquímico de materiais e interfaces, que é largamente utilizado no estudo de corrosão (MACDONALD; SUN, 2006). As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) são realizadas medindo-se a corrente que passa através do sistema. O gráfico de Nyquist representa as medidas de impedância, onde o eixo X representa a parte real e o eixo Y, a parte imaginária dessas medidas. Cada ponto no gráfico de Nyquist representa a impedância para uma frequência em particular (SRIRAMAN; RAMAN; SESHADRI, 2007).

A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) fornece uma visão abrangente das características elétricas da interface eletrodo/solução e permite estudar o comportamento geral de um sistema quando um número grande de processos intercorrelacionados ocorre em diferentes velocidades (CARVALHO; ANDRADE, 2006). A EIE tem sido empregada para estudar a interface metal/solução, películas de óxido e avaliar a eficiência de revestimentos orgânicos de metais frente à corrosão (MCCAFFERTY, 2010). Um sinal alternado de potencial, de pequena amplitude, aplicado num sistema constituído de uma interface eletrodo/solução origina um sinal alternado de corrente como resposta. A razão entre a perturbação e a resposta corresponde à impedância do sistema.

A impedância de um circuito representa o nível de dificuldade pelo qual um sinal elétrico (potencial ou corrente) enviado a esse circuito encontra ao percorrê-lo. Quando uma voltagem alternada for aplicada a um circuito, a corrente resultante pode ser determinada utilizando a lei de Ohm ( $V = IR$ ) através da substituição da resistência  $R$  pela reatância  $X$  de

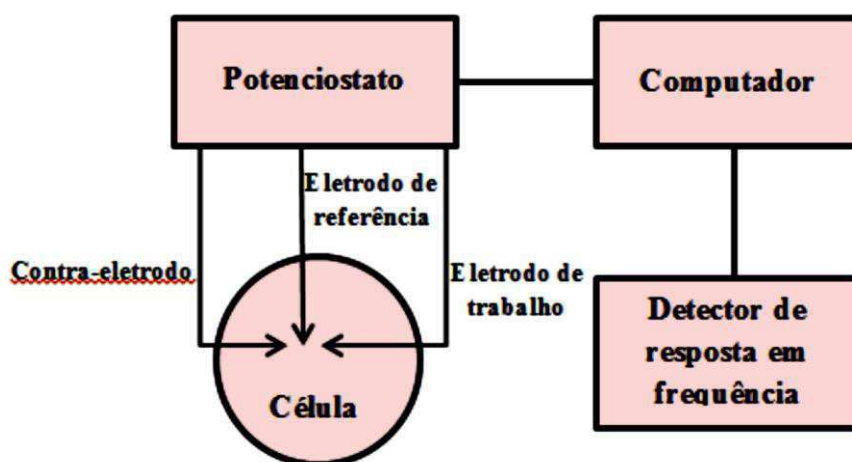
cada elemento passivo em questão. Dessa forma, é possível representar qualquer reatância, ou a impedância  $Z$  de uma combinação de reatâncias, como um vetor em um plano real-imaginário.

O método de impedância eletroquímica apresenta diversas vantagens com relação às técnicas de corrente contínua, destacando-se as seguintes:

- Utilização de sinais muito pequenos que não perturbam as propriedades do eletrodo.
- Possibilidade de estudar reações de corrosão e medir taxas de corrosão em meios de baixa condutividade.
- A resistência de polarização e a capacitância da dupla camada podem ser determinadas numa mesma medida.

As medidas de impedância em sistemas eletroquímicos podem ser realizadas de acordo com o arranjo experimental mostrado na Figura 4. Conforme se pode observar, a aplicação de corrente alternada à célula eletroquímica é feita através de um potenciostato. A corrente alternada, com uma dada frequência é programada pelo computador e aplicada no eletrodo de trabalho através do potenciostato. A resposta do eletrodo é recebida pelo detector de resposta em frequência que encaminha os dados ao computador para processamento. A aplicação da corrente alternada pode ser feita tanto no modo potenciostático como no galvanostático. No primeiro caso, o microcomputador manda à célula um potencial alternado, e a resposta recebida pelo detector é a corrente, enquanto no segundo caso é o contrário.

Figura 4 - Arranjo experimental típico para a realização das medidas de impedância em sistemas eletroquímicos.



Fonte: WOLYNEC (2003 – Adaptado)

Os resultados de medida de impedância eletroquímica podem ser interpretados em termos de circuitos elétricos equivalentes que fornecem respostas iguais às fornecidas pelo

sistema eletroquímico em estudo. A análise da resposta do sistema contém informações sobre os mecanismos de corrosão e os valores das resistências envolvidas no processo (BRETT e BRETT, 1996; WOLYNEC, 2003).

A resposta da corrente dependente do tempo  $I(t)$  de uma superfície do eletrodo a um sinal de potencial alternativo sinusoidal  $V(t)$  foi expressa como uma impedância dependente  $Z(\omega)$  da frequência angular ( $\omega$ ), onde:

$$Z(\omega) = V(t) / I(t), \quad (6)$$

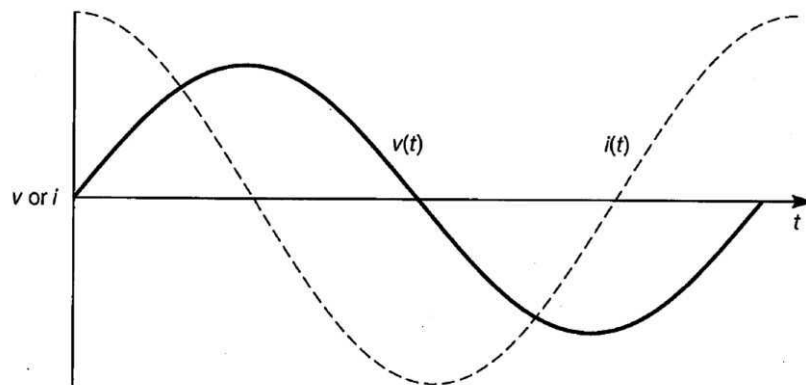
$t$  = tempo,

$$V(t) = V_0 \text{ sen } \omega t,$$

$$I(t) = I_0 \text{ sen } (\omega t + \theta), \text{ onde } \theta = \text{ângulo de fase entre } V(t) \text{ e } I(t)$$

Os vários processos na superfície absorvem energia elétrica em frequências discretas, causando um atraso de tempo e um ângulo de fase mensurável,  $\theta$ , entre os sinais de excitação e resposta dependentes do tempo. Esses processos foram simulados por redes elétricas resistivas-capacitivas. Por exemplo, a resposta atual a um sinal de potencial sinusoidal através de um capacitor, mostrado na Figura 5, ilustra o atraso atual em relação ao potencial (JONES, 1996).

Figura 5 - Corrente resposta (I) para o sinal potencial senoidal (V) para um capacitor.



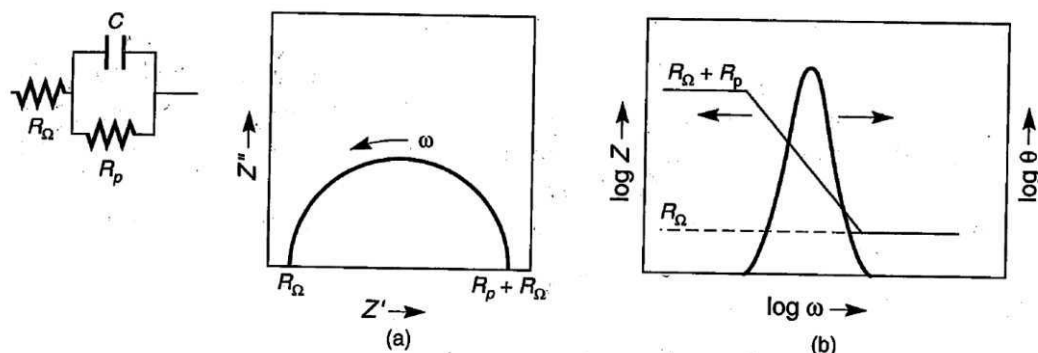
Fonte: JONES (1996).

A impedância  $Z(\omega)$  pode ser expressa em termos da real  $Z'(\omega)$  e da imaginária  $Z''(\omega)$ , conforme os componentes a seguir:

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + Z''(\omega) \quad (7)$$

O comportamento de impedância de um eletrodo pode ser expresso em gráficos Nyquist de  $Z''(\omega)$  como uma função de  $Z'(\omega)$  ou em gráficos Bode de  $\log |Z|$  e um  $\log \theta$  versus frequência  $f$  em ciclos por segundo (hertz), onde  $\omega = 2\pi f$ . Estes gráficos para um circuito de resistência-capacitância simples conectado em paralelo são mostrados esquematicamente na Figura 4. Este circuito é frequentemente uma representação adequada de uma superfície simples de corrosão sob controle de ativação. O gráfico de Nyquist mostra um semicírculo, com frequência crescente no sentido anti-horário. Em frequência muito alta, o componente imaginário,  $Z''$ , desaparece, deixando apenas a resistência da solução,  $R_\Omega$ . Em frequência muito baixa,  $Z''$  novamente desaparece, deixando uma soma de  $R_\Omega$  e a resistência à reação faradaica,  $R_p$ . O gráfico de Bode ilustra resultados análogos. Nas frequências intermediárias, a capacitância plota linear com uma inclinação de -1 e máxima angulação de fase  $\theta$ .

Figura 6 - Exibição de dados para uma espectroscopia de impedância eletroquímica para um eletrodo de corrosão simulado por uma resistência conectada em paralelo  $R_p$  e capacitância  $C$ : (a) Gráfico de Nyquist; (b) Gráfico de Bode; ambos esquemáticos.

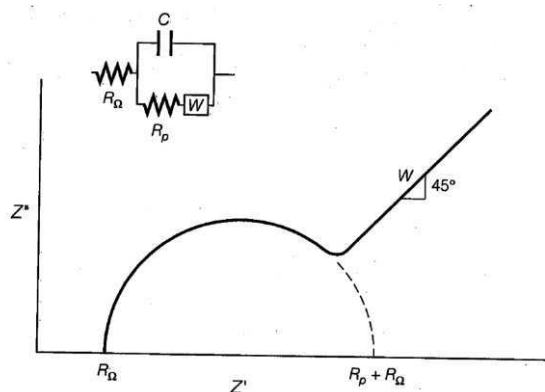


Fonte: JONES (1996).

A resistência à reação faradaica, ou resistência à polarização,  $R_p$ , na Figura 4, é inversamente proporcional à taxa de corrosão. É evidente a partir da Figura 4 que o  $R_\Omega$  medido em alta frequência pode ser subtraído da soma de  $R_p + R_\Omega$  em baixa frequência para dar um valor compensado de  $R_p$  livre de interferências ôhmicas.

No caso frequente de controle por difusão no eletrólito (polarização de concentração) ou em um filme de superfície ou revestimento, um elemento resistivo adicional chamado de impedância de Warburg,  $W$ , deve ser incluído no circuito.  $W$  é evidenciada em baixas frequências na trama de Nyquist por uma linha reta sobreposta a  $45^\circ$  para ambos os eixos, como mostrado esquematicamente na Figura 7.

Figura 7 - Diagrama esquemático de Nyquist mostrando os efeitos do controle de difusão parcial com a impedância de Warburg  $W$ .



Fonte: JONES (1996).

## 2.11 Planejamento experimental

O planejamento experimental é uma técnica, que atualmente vem sendo usada em grande escala. Através dele, pesquisadores podem determinar as variáveis que exercem maior influência no desempenho de um determinado processo, tendo como resultado:

1. redução da variação do processo e melhor concordância entre os valores nominais obtidos e os valores pretendidos;
2. redução do tempo do processo;
3. redução do custo operacional;
4. melhoria no rendimento do processo.

Esta técnica permite eficiência e economia no processo experimental e o uso de métodos estatísticos na análise dos dados obtidos resultando em objetividade científica nas conclusões. Desta forma, é obtido um modelo matemático apropriado para descrever um certo fenômeno, utilizando o mínimo possível de experimentos (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2005).

Existe uma grande quantidade de estratégias que podem ser adotadas para a execução de um planejamento de experimentos, tais como: bom senso; um fator por vez; tratamentos em pares; tratamentos em blocos aleatorizados; blocos incompletos parcialmente balanceados; quadrado grego-latino; quadrados de Youden; hierárquico; Plackett & Burman e experimentos fatoriais. Cada uma dessas estratégias possui suas particularidades, tornando-as mais adequadas do que outras, dependendo da situação problema que se pretende avaliar. Mais detalhes sobre

planejamento de experimentos podem ser encontrados na literatura em Wu e Hamada (2000), Mateus, Barbin e Conagin (2001), Montgomery (2008), Rodrigues e Iemma (2009), Santana et al. (2007b, 2007a), Lima-Neto et al. (2010), Poroch-Seritan et al. (2011, 2015), Oliveira et al. (2015), Casciano et al. (2017), Costa et al. (2018), entre outros.

Planejamentos fatoriais são extremamente úteis para medir os efeitos (ou influências) de uma ou mais variáveis na resposta de um processo, ele permite uma combinação de todas as variáveis, sujeita a todas as combinações das demais. O usual é realizar um planejamento com dois níveis, no máximo três. O uso de mais níveis aumentaria sobremaneira o número de pontos experimentais, fato esse que se quer evitar quando se propõe um planejamento. Segundo Montgomery (2008) o planejamento fatorial é a única maneira de prever interação entre os fatores.

O planejamento fatorial apresenta muitas vantagens sobre os métodos univariantes. Neste método os fatores são simultaneamente variados ao mesmo tempo e não um-a-um como nos métodos clássicos, permitindo observar as interações antagônicas e a sinergia envolvida nos fatores analisados. Métodos univariantes são incapazes de medir estas interações e por esta razão não são efetivos como técnicas de otimização (SANTANA et al., 2007a).

A representação de um planejamento fatorial em dois níveis é  $2^k$ , onde 2 significa o número de níveis e k o número de fatores (variáveis). Esses níveis são chamados de baixo e alto, sendo representados, por convenção, como (-) e (+), respectivamente. O planejamento fatorial com dois níveis supõe uma linearidade nos efeitos dos fatores. De modo a estimar todos os parâmetros fornecido pelo modelo matemático, mais pontos devem ser adicionados ao planejamento fatorial de dois níveis. Esses pontos correspondem a pontos centrais, uma vez que eles não afetam as estimativas usais dos efeitos. Devem-se considerar fatores quantitativos.

Os planejamentos Experimentais podem ser:

**Planejamento Fatorial  $2^k$ :** O planejamento fatorial  $2^k$  é um dos mais utilizados planejamentos fatoriais, onde k fatores (não confundir com a classe k de produtos da seção anterior) são testados em apenas 2 níveis, originando  $2^k$  combinações possíveis. Entre aqueles delineamentos experimentais de fatorial completo, o planejamento fatorial  $2^k$  é o que permite a menor quantidade de combinações possíveis para os quais os fatores podem ser analisados. Tem uma grande utilização em estudos voltados para a seleção de fatores, além de ser muito utilizado em ambientes onde as fontes externas de variação podem ser bem controladas. Uma vantagem relevante ao se utilizar esse tipo de experimento é a capacidade de apresentar um maior número

de graus de liberdade para o resíduo. Entende-se como graus de liberdade a capacidade de qualquer uma das  $(n-1)$  observações de uma amostra determinar completamente a outra observação. O processo envolvido no planejamento experimental  $2^k$  envolve analisar todas as possíveis combinações da matriz experimental, permitindo a determinação e interpretação dos efeitos principais e de interação dos fatores envolvidos, para que as condições de desempenho ótimo do produto ou processo de fabricação sejam identificadas e trabalhadas (MONTGOMERY, 2008).

**Fatorial  $2^k$  sem repetições:** Existem casos em que não existe o interesse ou não há como, devido a certas restrições de softwares ou do próprio sistema, realizar repetições num experimento fatorial. Nessa situação surge um problema para o experimentador, pois, sem repetições, não existirão graus de liberdade para calcular os resíduos. Isso significa que não teremos como calcular o erro padrão, não poderemos determinar estimativas por intervalos, testes de hipóteses, enfim, impossibilita identificar a importância significativa de cada parâmetro. Esse tipo de restrição é comum, e considerada por alguns autores como umas das limitações do planejamento fatorial  $2^k$  (ABRAHAM; CHIPMAN; VIJAYAN, 1999; MONTGOMERY, 2008). Existem soluções para esse tipo de problema, como utilizar o gráfico de probabilidade normal. Esse tipo de gráfico permite identificar quais as variáveis significativas, considerando que aqueles fatores não significantes estarão dispostos segundo uma distribuição normal centrada em zero e com variância  $\sigma^2$ ; logo, estarão dispostos ao longo de uma reta no gráfico. Já aqueles fatores significativos, portanto diferentes de zero, estarão fora dessa reta. Uma outra maneira de conseguir trabalhar com experimentos sem replicações é desconsiderando os efeitos de interações referentes a algumas ordens. À medida que se aumenta o número de ordens das interações, o valor da interação tende a diminuir, assim, são adicionadas ao termo do erro no quadro Análise de Variância - ANOVA (MONTGOMERY, 2008). Com isso é permitido que sejam feitas inferências estatísticas no modelo.

**Experimento  $2^k$  com Pontos Centrais:** Esse método é útil para testar se o modelo matemático de primeira ordem é capaz de ajustar a superfície de resposta. Para que esse teste seja feito, é necessário realizar um experimento  $2^k$ , com  $n_c$  corridas no ponto central  $(0,0)$ . Portanto, são adicionados mais pontos experimentais, entre os níveis  $(-1, +1)$ , para determinar todos os parâmetros desse modelo, além de erros experimentais, sem interferir nos efeitos produzidos pelos fatores na resposta, mantendo a linearidade dos efeitos. Planejamentos fatoriais com pontos centrais também são utilizados em situações de impossibilidade de

replicações nos pontos do planejamento. Desta forma, é mais uma técnica que se soma às soluções para as limitações do planejamento  $2^k$  (MONTGOMERY, 2008).

**Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR):** Se a função matemática de primeira ordem não foi capaz de ajustar a superfície de resposta é necessário a adição de mais  $2^k$  ensaios nas condições axiais ou estrela. No DCCR o  $\alpha$  é a distância do centro do delineamento até os pontos axiais. O parâmetro  $\alpha$  garante a rotabilidade do DCCR e é dependente do número de pontos existentes na porção fatorial do delineamento (MONTGOMERY, 2008). O cálculo de  $\alpha$  é dado pela equação:

$$\alpha = (2^k)^{1/4} \quad (8)$$

Com  $2^k$  pontos axiais, esses pontos ficam organizados em  $(\pm\alpha, 0, 0, \dots, 0)$ ,  $(0, \pm\alpha, 0, \dots, 0)$ ,  $(0, 0, \pm\alpha, \dots, 0)$ , ...,  $(0, 0, 0, \dots, \pm\alpha)$ . A Tabela 1 apresenta alguns valores para  $\alpha$ .

Tabela 1 - Valores para  $\alpha$ .

<b>k</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
<b><math>\alpha</math></b>	$\pm 1,4142$	$\pm 1,6818$	$\pm 2,000$	$\pm 2,3784$	$\pm 2,8284$

### 2.11.1 METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA

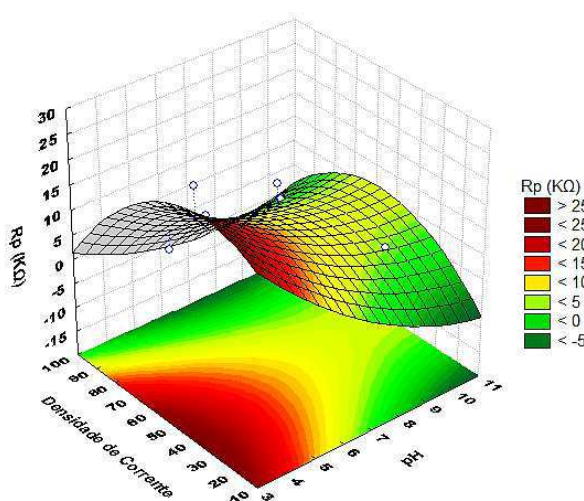
A Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) é uma coleção de técnicas matemáticas e estatísticas usada para desenvolvimento, melhoramento e otimização de processos, e pode ser usada para avaliar a significância relativa de muitos fatores que são afetados por interações complexas. O objetivo principal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

A metodologia de superfícies de respostas (MSR) tem duas etapas distintas, modelagem e deslocamento, que são repetidas tantas vezes quantas forem necessárias, com o objetivo de atingir uma região ótima da superfície investigada. A modelagem normalmente é feita ajustando-se modelos simples (em geral, lineares ou quadráticos) a respostas obtidas com planejamentos fatoriais. O deslocamento se dá sempre ao longo do caminho de máxima inclinação de um determinado modelo, que é a trajetória na qual a resposta varia de forma mais pronunciada.



Uma questão muito importante na MSR é a escolha da faixa inicial de variação dos fatores, que determinará o tamanho do primeiro planejamento e conseqüentemente a escala de codificação e a velocidade relativa com que os experimentos seguintes se deslocarão ao longo da superfície de resposta. De acordo com a estratégia MSR, o ajuste de dados experimentais a um modelo de superfície de resposta apropriado deve ser realizado com base no projeto estatístico dos experimentos. Posteriormente, o modelo matemático desenvolvido é utilizado para estabelecer as condições operacionais ótimas do processo sob investigação.

Figura 8 - Superfície de Resposta.



Fonte: Autoria Própria (2019).

Na metodologia de superfícies de respostas o número de fatores não é uma restrição, nem o número de respostas. A MSR pode ser aplicada a qualquer número de fatores, assim como pode modelar várias respostas ao mesmo tempo. Esta é uma característica importante, porque muitas vezes um produto ou processo tem de satisfazer mais de um critério, como, por exemplo, apresentar o máximo de rendimento com o mínimo de impurezas, ou ter custo mínimo, porém mantendo os parâmetros de qualidade dentro das especificações (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2005).

### 2.11.2 ANOVA

A ANOVA (Análise de Variância – do inglês ANalysis Of VAriance) é uma técnica estatística que avalia informações sobre médias de populações. O método se preocupa não em

testar diferenças entre as médias obtidas, mas com a variabilidade das médias observadas e se a variação é fruto do acaso ou de um efeito real do fenômeno.

O princípio utilizado pela ANOVA é o de decompor a variância total observada, ou seja, a variação de todos os experimentos, atribuindo uma parte a fatores conhecidos e controláveis (variáveis independentes usadas no planejamento fatorial) e outra parte a fatores desconhecidos e incontroláveis (resíduos), de natureza aleatória (BANZATO; KRONKA, 2006).

A ANOVA parte do princípio que uma hipótese  $H_0$ , denominada hipótese nula, é verdadeira. Esta hipótese assume que os efeitos observados nos experimentos em um conjunto de dados são devidos unicamente aos fatores não controlados. Assim, o objetivo da ANOVA é de provar que a hipótese nula está errada. Isto é equivalente a dizer que a ANOVA busca provar correta a hipótese alternativa ( $H_1$ ), ou seja, que os efeitos observados são de fato devido a causas conhecidas e controladas. Deste modo esta técnica valida ou não o ajuste de um modelo obtido.

A seguir serão apresentados alguns conceitos da teoria da estatística usados na ANOVA, que servirão de base para avaliar os resultados deste trabalho. A exposição que segue busca a compreensão do significado de cada conceito e o cálculo de cada medida apresentada não é objetivo desta seção.

- **Variância:** a variância é uma medida de dispersão que mede o quão espalhado um conjunto de dados estão em relação a um valor esperado, que no caso da ANOVA é a média. Uma variância sempre terá um valor positivo e quanto menor, mais próximo o conjunto de dados estará da média. A variância é calculada como o quadrado do desvio padrão (MONTGOMERY, 2008);
- **Grau de liberdade:** na estatística, o grau de liberdade de uma variável pode ser entendido como o número mínimo de dados necessário para avaliar a quantidade de informação contida na análise estatística. Uma maneira simples para compreender este conceito é entendê-lo como o número de dados independentes disponível para estimar dados dependentes (MONTGOMERY, 2008);
- **$R^2$  (Coeficiente de Determinação):** O coeficiente de determinação é uma medida de ajustamento dos valores observados a um modelo estatístico. O  $R^2$  varia entre 0 e 1, indicando o quanto o modelo consegue explicar os valores observados. Quanto maior o  $R^2$ , mais explicativo é o modelo, melhor ele se ajusta à amostra (MONTGOMERY, 2008);

- **Valor-p:** é um valor utilizado para tirar conclusões sobre um resultado de um teste estatístico. O procedimento consiste em comparar o valor-p de um fator a um valor pré-definido (geralmente 0,05). Se o valor-p da variável em questão for menor que o valor pré-definido, a hipótese nula é rejeitada em detrimento da hipótese alternativa. Assim, o resultado é declarado estatisticamente significativo. No caso contrário a hipótese nula não é rejeitada e os efeitos aleatórios são considerados predominantes, e assim, nada se pode concluir. O valor-p pode ser entendido como a probabilidade de erro em se admitir que um dado fator tenha influência sobre determinada resposta e seu valor considerado máximo é geralmente de 5% (MONTGOMERY, 2008);
- **Teste F:** o teste F tem a finalidade de comparar as parcelas das estimativas de variâncias (ou graus de liberdade) calculados pela ANOVA. Como já discutido, esta técnica decompõe as variâncias (ou graus de liberdade) em duas parcelas: uma devido a causas conhecidas e controladas (fatores) e outra devido a causas desconhecidas e incontroláveis (resíduos). O teste F consiste em calcular a razão entre estas duas parcelas, onde no denominador sempre estará a variância (ou graus de liberdade) dos resíduos. Calculado o valor de F para a variável em questão, buscam-se em tabelas de distribuição F (disponíveis nos níveis 1%, 5% e 10% de rejeição) os valores limites de F. Prossegue-se então com a comparação do valor de  $F_{\text{calculado}}$  e  $F_{\text{tabelado}}$ . Se  $F_{\text{calc}} \geq F_{\text{tab}}$ , o teste é significativo no nível testado (1%, 5% ou 10%, dependendo da tabela de F usada). Conclui-se então que os efeitos dos tratamentos diferem de forma não aleatória, mas devido às diferenças entre os níveis usados. Se  $F_{\text{calc}} \leq F_{\text{tab}}$  o teste não é significativo no nível testado e neste caso não é possível comprovar diferenças entre os efeitos dos níveis dos fatores neste nível de probabilidade. Assim, o teste F é usado para determinar a aceitação ou rejeição de um modelo obtido pelo planejamento experimental (MONTGOMERY, 2008).

### 3 METODOLOGIA

Neste capítulo são apresentados todos os procedimentos realizados no processo de obtenção dos revestimentos da liga Ni-Co-P através da eletrodeposição e a posterior caracterização desses revestimentos utilizando métodos como a Difração de Raios-x (DRX), e a Energia Dispersiva de Raios-x (EDX).

É mostrado também como ocorrem os ensaios de corrosão através da polarização potenciodinâmica linear e da espectroscopia de impedância eletroquímica nos revestimentos obtidos pela eletrodeposição e será exibido o planejamento fatorial utilizado como ferramenta de otimização deste processo, avaliando-se a influência da sinergia entre as variáveis estudadas (densidade de corrente e pH).

#### 3.1 Preparação do Banho Eletrolítico

O banho eletrolítico utilizado para a obtenção da liga ternária de Ni-Co-P foi desenvolvido no Laboratório de Corrosão (LC) da Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica (UAEM) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), especialmente para o estudo.

Na preparação das soluções foram empregados reagentes com elevado grau de pureza analítico e as mesmas foram preparadas com água destilada. Os reagentes foram pesados em vidro de relógio em balança analítica com precisão de 0,0001 g. O banho eletrolítico empregado na eletrodeposição da liga Ni-Co-P foi constituído dos seguintes reagentes: sulfato de níquel, sulfato de cobalto, hipofosfito de sódio e citrato de sódio. Como fontes de níquel, cobalto e fósforo, respectivamente, foram adicionados o sulfato de níquel, o sulfato de cobalto, o hipofosfito de sódio, e o citrato de sódio foi utilizado como agente complexante para garantir a estabilidade do banho. Além disso, banhos com citrato mantêm um pH estável durante o processo de eletrodeposição.

A Tabela 2 apresenta a concentração utilizada dos reagentes. Para se chegar a essas concentrações, foram realizados testes variando-se a concentrações dos componentes do banho para encontrar uma solução eletrolítica com uma composição química próxima à dos trabalhos encontrados na literatura (PARENTE et al., 2001; WANG et al., 2002; LEW et al., 2008; CESIULIS, XIE, PODLAHA-MURPHY, 2009; JI et al., 2016).

Tabela 2 - Composição do Banho Eletrolítico da Liga Ni-Co-P.

Componente	Concentração (M)
Sulfato de Níquel	0,10
Sulfato de Cobalto	0,10
Hipofosfito de Sódio	0,15
Citrato de Sódio	0,25

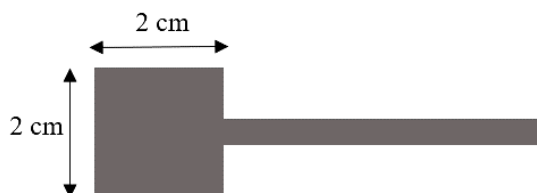
A solução foi mantida sob agitação em um agitador magnético 752A da Fisatom, enquanto os reagentes eram misturados.

### 3.2 Preparação do Substrato

O eletrodo de trabalho utilizado foi um substrato de aço SAE 1020, cortado na forma de um quadrado 2 x 2 cm com área superficial total de 8 cm<sup>2</sup> (4 cm<sup>2</sup> cada face), o mesmo pode ser visualizado na Figura 9. A preparação do eletrodo de aço foi dividida em duas etapas: tratamento mecânico e tratamento químico.

Para o tratamento mecânico foi realizado um polimento com sete tipos de lixas: 100, 220, 360, 400, 600, 800 e 1200 mesh para a retirada de impurezas e homogeneização da superfície. O tratamento químico consistiu em mergulhar o eletrodo numa solução de 10% de hidróxido de sódio (NaOH), para a retirada de graxas e superfícies orgânicas solúveis, lavá-lo com água destilada e logo depois mergulhá-lo em uma solução de 1% de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) para ativar a superfície do eletrodo para o processo de eletrodeposição, lavando em seguida com água destilada e secando em estufa.

Figura 9 - Ilustração do eletrodo de trabalho utilizado na eletrodeposição.



Fonte: Autoria Própria (2019).

### 3.3 Planejamento Experimental

O planejamento fatorial escolhido foi o composto central rotacional, que é constituído de uma parte referente ao planejamento fatorial com  $2^K$  ensaios fatoriais +  $2^K$  ensaios em pontos axiais ou estrelas + um número arbitrário de repetições no ponto central. Como foram escolhidas duas variáveis, tem-se  $2^2$  ensaios fatoriais +  $2^2$  ensaios em pontos axiais + 2 pontos centrais, totalizando 10 experimentos, com repetição em triplicata da matriz. Estes experimentos foram avaliados quantitativamente quanto à influência das variáveis de entrada (densidade de corrente e pH) sobre a composição química, potencial de corrosão, resistência à polarização e corrente de corrosão do sistema, bem como suas possíveis interações com a realização mínima de experimentos (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2005). Os experimentos foram realizados em ordem aleatória, para evitar o erro sistemático, variando-se simultaneamente a densidade de corrente e o pH.

A Tabela 3 mostra as variáveis utilizadas no planejamento fatorial, suas codificações e valores reais. As variáveis independentes foram investigadas para um nível mais alto (+1), um mais baixo (-1), o experimento do ponto central (0), o nível mais alto da extrapolação (+1,414) e o nível mais baixo da extrapolação (-1,414).

Tabela 3 - Níveis de investigação das variáveis estudadas no planejamento experimental  $2^2$  com duas extrapolações.

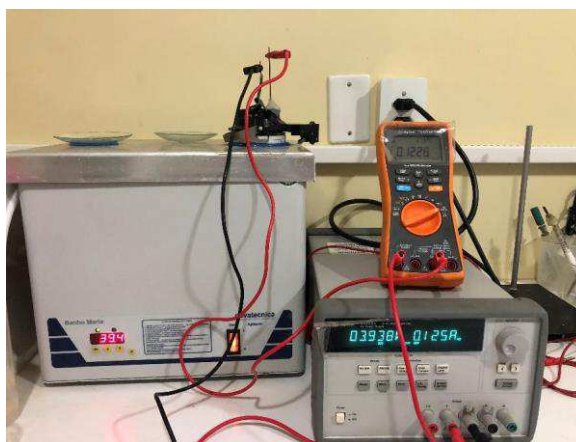
Fatores	Níveis				
	-1,414	-1	0	+1	+1,414
pH	4,17	5	7	9	9,83
Densidade de corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	19,64	30	55	80	90,36

### 3.4 Eletrodeposição

A eletrodeposição foi realizada sobre a superfície do substrato de aço SAE 1020. O sistema de eletrodeposição utilizado consistiu em colocar o cátodo (substrato) centralizado no interior dos ânodos (cilindro em forma de malha de platina), sem que houvesse contato entre ambos para depois disso, mergulhá-lo no banho eletrolítico. O pH foi ajustado adicionando ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) concentrado e hidróxido de sódio (NaOH) para reduzir e elevar o pH, respectivamente. Foi utilizado um pHmetro de bancada da marca Quimis para realizar as

medições de pH. O ajuste da densidade de corrente foi realizado por uma fonte de corrente contínua da marca Agilent modelo E3633A. Todos os depósitos foram realizados a temperatura de 70°C. O esquema utilizado na eletrodeposição pode ser observado através da Figura 10. Depois de terminado o processo de eletrodeposição, o substrato revestido foi enxaguado com água destilada, em seguida foi seco em estufa e resfriado em dessecador. O tempo para cada deposição foi estimado por meio da lei de Faraday

Figura 10 - Esquema de Eletrodeposição da Liga de Ni-Co-P.



Fonte: Evaristo (2018).

Para se chegar a esses parâmetros foram realizados testes, variou-se o pH de 4 a 9, sob temperatura de 70 °C em depósitos de ligas de Ni-Co e Ni-Co-P, para verificar se as deposições em tais parâmetros seriam possíveis. Também foram realizados testes para a variável densidade de corrente e dentro do intervalo 30 - 80 mA/cm<sup>2</sup>, comprovando que não houve dificuldades na eletrodeposição.

### 3.5 Caracterização das ligas

As ligas serão caracterizadas para avaliar seu caráter amorfo, sua composição química e sua resistência à corrosão, verificando-se, também, a existência de trincas.

#### 3.5.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA LIGA

Para a análise da composição da liga foi utilizado o aparelho de Energia Dispersiva de Raios – X (EDX), utilizando um EDX 720 da Shimadzu (Fig. 11), do Laboratório de Corrosão e Eletroquímica da UFCG.

Figura 11 - Espectrômetro de Energia Dispersiva de Raios-X.



Fonte: SHIMADZU (2009).

Para as análises desse trabalho foi definido uma condição que procurasse pelos elementos da liga estudada (níquel, cobalto e fósforo), especificando a existência de uma base (substrato) de aço, para delimitação da espessura do revestimento depositado.

### 3.5.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os raios-x de comprimento de onda bem determinados (produzidos por um tubo de raios-x e selecionados por difração), são usados em análises de cristais. Quando este feixe definido difrata em um cristal desconhecido, a medida do(s) ângulo(s) de difração do(s) raio(s) emergente(s) podem elucidar a distância dos átomos no cristal e, conseqüentemente, a estrutura cristalina (SOUSA, 2015).

A caracterização da propriedade amorfa foi realizada através da Difração de Raios - X (DRX), utilizando o equipamento SHIMADZU XRD-6100, do Laboratório de Corrosão e Eletroquímica da UFCG, com a radiação K-alfa do Cobre, ( $\text{CuK}\alpha$ ;  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ) em 30 kV e 30 mA.



Figura 12 - Difratorômetro de Raios-X.



Fonte: SHIMADZU (2019).

Os padrões foram obtidos no modo contínuo na região de  $2\theta$  compreendida entre  $20 - 110^\circ$ , com passo de  $0,02^\circ$ , velocidade de  $0,5^\circ/\text{min}$ , com ângulo de incidência de  $3^\circ$ .

### 3.5.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A análise microscópica e estudo morfológico da estrutura superficial dos revestimentos eletrodepositados, com objetivo de identificar a presença de trincas e grãos nos revestimentos metálicos, foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura utilizando um microscópio Tescan, modelo Vega3 XM, do Laboratório de Multidisciplinar de Materiais e Estruturas Ativas, da UFCG, apresentado na Figura 13. As imagens superficiais foram feitas sem que os revestimentos sofressem qualquer tipo de tratamento anterior, como polimento ou ataque químico superficial.

Figura 13 - Microscópio eletrônico de varredura Tescan, modelo Vega3 XM.



Fonte: Costa (2015).

### 3.6 Eficiência da Corrente Catódica

A determinação da eficiência de corrente catódica (ECC) foi determinada pela massa dos revestimentos obtida como resultado da diferença da massa antes e depois da deposição que foram medidas em uma balança analítica com precisão de 0,0001 mg, pela carga aplicada e composição química dos depósitos que foi determinada pela análise de EDX. A ECC foi calculada pela seguinte equação (6), de acordo com a lei de Faraday (OLIVEIRA et al., 2015).

$$ECC = \frac{w}{EW \cdot I \cdot \frac{t}{F}} = \frac{w \cdot F}{I \cdot t} \sum \frac{c_i \cdot n_i}{M_i} \times 100 \quad (10)$$

Onde:

w é a massa medida do depósito (g);

t é o tempo de deposição (min);

I é a corrente total aplicada (A);

$c_i$  é fração peso do elemento na liga depositada;

$n_i$  é o número de elétrons transferidos na redução de 1 mol de átomos dos elementos;

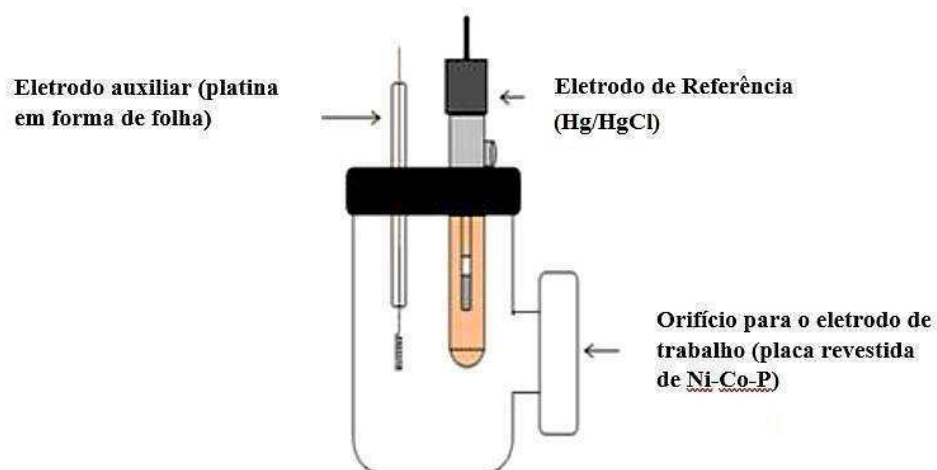
$M_i$  é a massa atômica dos elementos ( $\text{g mol}^{-1}$ );

F é a constante de Faraday ( $96,485 \text{ C mol}^{-1}$ ).

### 3.7 Ensaios de corrosão

Para realização dos ensaios eletroquímicos foi utilizada uma célula eletroquímica composta de três eletrodos com 50 mL de NaCl, como o esquema proposto na Figura 14. Um eletrodo de calomelano saturado (Hg/HgCl) foi usado como eletrodo de referência, um eletrodo de folha de platina como contra eletrodo e um eletrodo de aço SAE 1020 revestido com a liga Ni-Co-P como eletrodo de trabalho, com uma área exposta de 0,1256 cm<sup>2</sup>. A distância entre os eletrodos foi fixada durante todos os experimentos. Todos os potenciais são referidos ao eletrodo de calomelano saturado.

Figura 14 - Esquema de Montagem de Célula de Corrosão.



Fonte: SANTOS (2014 - Adaptado).

No estudo de corrosão foi utilizado as medidas de Polarização Potenciostáticos Linear (PLP) e estudos de Espectroscopia Impedância Eletroquímica (EIE), para isso foi utilizado postentioestado/galvanostato Autolab PGSTAT 302N (Fig. 15). Para a coleta dos dados e tratamento dos resultados foi utilizado um computador com conectado a um computador pelo *software* Nova 1.11. para as medidas de PLP e para as medidas de EIE.

Figura 15 - Potenciostato Autolab PGSTAT 302N.

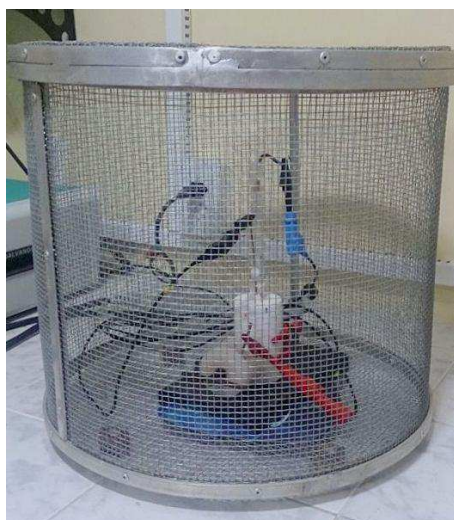


Fonte: Metrohm Autolab (2019).

As curvas de PLP foram obtidas com uma taxa de varredura de  $1 \text{ mVs}^{-1}$  e os experimentos de impedância foram realizados com os potenciais de Potencial de circuito aberto (OCP), com um intervalo de frequência de 10 kHz a 0,004 Hz com uma amplitude de 0,01V.

Os dados de impedância foram exibidos como diagramas de Nyquist. A partir desse diagrama o valor para resistência da solução é obtida em alta frequência, enquanto em baixa frequência a resistência à transferência de carga é deduzida (BALARAJU *et al.*, 2006). As medidas eletroquímicas foram realizadas com a célula eletroquímica dentro de uma gaiola de Faraday (Fig. 16), com o intuito de reduzir tanto quanto possível o efeito de distúrbios causados por quaisquer sinais eletromagnéticos externos no sistema sob estudo.

Figura 16 - Gaiola de Faraday utilizada nos ensaios de corrosão.



Fonte: SOUSA (2015).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

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

São apresentados e discutidos os resultados obtidos no processo de obtenção e caracterização da liga Ni-Co-P analisando-se a sua composição química, amorficidade, eficiência de corrente catódica, resistência à corrosão (polarização potenciodinâmica linear e espectroscopia de impedância eletroquímica) no revestimento obtido sobre o substrato de aço.

Por meio da metodologia de superfícies de respostas foi feito o estudo dos efeitos principais e de interação sobre as variáveis analisadas. Através das superfícies de respostas, fez-se uma busca por inspeção para encontrar o ponto de melhor resistência à corrosão da liga Ni-Co-P.

### 4.1 Caracterização do Revestimento

#### 4.1.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA

A Tabela 5 apresenta os resultados obtidos através do EDX para os experimentos realizados.

Tabela 4 - Resultados de composição química da liga Ni-Co-P.

Experimentos	pH	Densidade de			
		Corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	Ni (wt%)	Co (wt%)	P (wt%)
1	5 (-1)	30 (-1)	10	78	12
2	9 (+1)	30 (-1)	61	15	24
3	5 (-1)	80 (+1)	14	75	11
4	9 (+1)	80 (+1)	43	37	20
5	4,17 (-1,414)	55 (0)	7	75	18
6	9,83 (+1,414)	55 (0)	45	34	21
7	7 (0)	19,64 (-1,414)	33	52	15
8	7 (0)	90,36 (+1,414)	52	29	19
9	7 (0)	55(0)	55	25	20
10	7 (0)	55 (0)	55	27	18

Através dos resultados obtidos, observa-se que os experimentos que possuíam banhos eletrolíticos com pH mais básico resultaram, de maneira geral, em revestimentos com maior teor de níquel e fósforo em sua composição, aumentando de 10 wt% para 61 wt% e de 12 wt% para 24 wt%, respectivamente com aumento do pH 5 para 9, esse comportamento foi observado nos experimentos 1-2 e 3-4, e que banhos mais ácidos resultaram em revestimentos com alto teor de cobalto, de 15 wt% a 78 wt%.

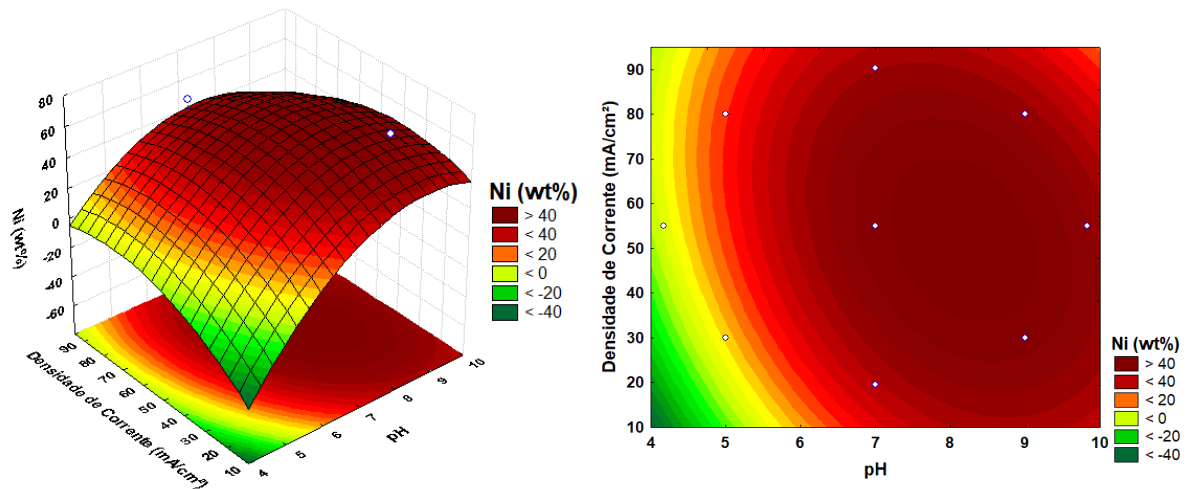
O aumento da densidade de corrente ocasionou o aumento da concentração de fósforo e níquel nos revestimentos analisados, tendo pouca influência no teor de cobalto. Resultados similares foram encontrados por Lew et al. (2008), Matsuda, Takano e Grundy (1992), evidenciando a influência do pH do banho na composição química das ligas de Ni-Co-P.

O cobalto apresentou comportamento antagônico em relação à deposição de fósforo e níquel na liga, isto pode ser devido ao fato de que o níquel tem uma atividade catalítica maior do que o cobalto. A deposição anômala pode ser explicada pela formação e adsorção de íons hidróxido de Co (II) e Ni (II) na superfície do cátodo (BAI e HU, 2005). A deposição preferencial de Ni foi suprimida na presença de Co (OH)<sup>+</sup> preferencialmente formado e adsorvida no cátodo (MA et al., 2013). Em revestimentos binários de Ni-P, o teor de Ni no depósito foi aumentado com o aumento do pH do banho. No caso de revestimentos ternários de Ni-Co-P, existe um comportamento misto até o pH 8,5, o teor de Ni foi aumentado enquanto o teor de Co foi diminuído, sob pH 10, o Ni diminui e o Co aumenta. Além disso, o conteúdo de P nos depósitos de Ni-P foi maior quando comparado aos depósitos de Ni-Co-P (AHMAD et al., 2013). Narayanan, Selvakumar e Stephen (2003) também relataram uma atuação comparativamente maior na deposição de fósforo com níquel do que com cobalto.

Foi realizada a análise dos efeitos principais e de interação sobre a composição química dos revestimentos através da metodologia de superfícies de respostas (MSR).

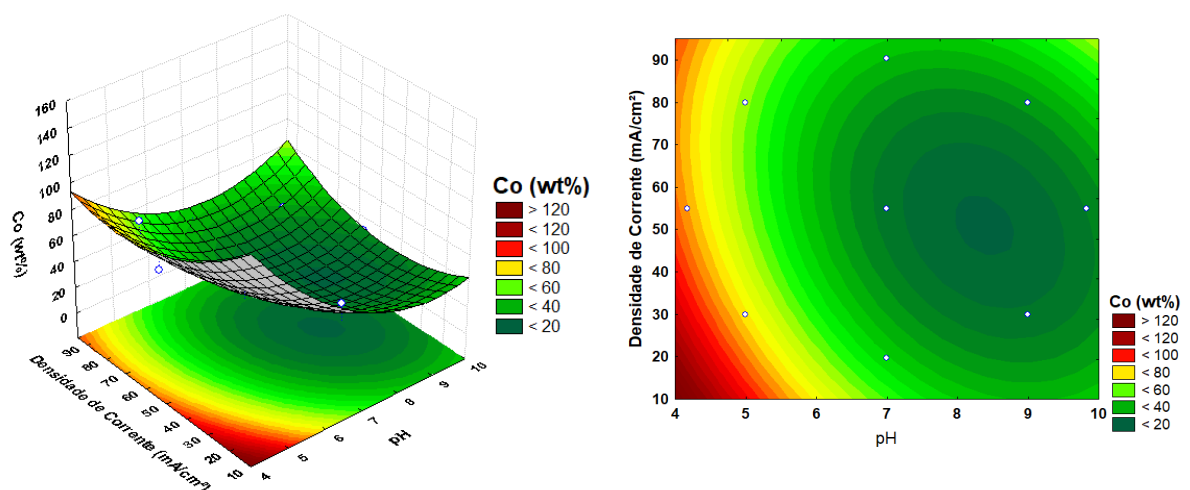
Nas superfícies de respostas e de contorno apresentadas (Figura 17) para o teor de níquel nos revestimentos analisados, observa-se a influência significativa do pH e a tendência à alta concentração de níquel em deposições com banhos eletrolíticos básicos, pH 9. A densidade de corrente não tem influência significativa na deposição de níquel, constatação similar relatada por Brenner (1963a)

Figura 17 - Superfície de resposta do efeito da densidade de corrente versus o pH tendo como resposta a concentração de níquel.



Na Figura 18 é apresentada a superfície de contorno e a superfície de resposta da concentração de cobalto (wt%) nos revestimentos como uma função da densidade de corrente e do pH.

Figura 18 - Superfície de resposta do efeito da densidade de corrente versus o pH tendo como resposta a concentração de cobalto.

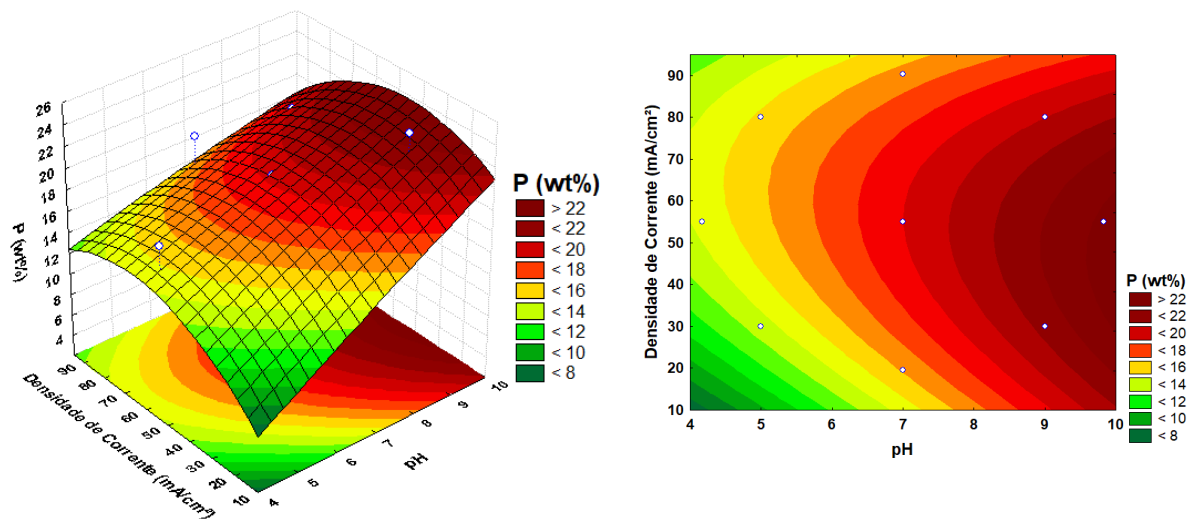


O cobalto apresentou comportamento de deposição antagônico ao níquel, tendo maior deposição em banhos eletroquímicos de baixo pH e com o fator de densidade de corrente com pouca influência na deposição preferencial do mesmo. Pois o Ni-Co-P exibe uma taxa de deposição mais baixa quando comparado ao Ni-P. Isto pode ser devido ao fato de que o Ni possui uma maior atividade catalítica do que o cobalto. De acordo com Ahmad et al. (2013), o

cobalto forma um óxido estável com o oxigênio dissolvido que reduz a concentração efetiva de íons de Co na solução.

A concentração de fósforo na liga é fortemente influenciada pelo pH, tendo maior concentração nos revestimentos obtidos em banhos com pH acima de 7, como evidenciado na Figura 19. Nos depósitos de Ni-P, o teor de Ni aumenta com o aumento do pH, como este atua como agente indutor no fósforo, o que resulta em um aumento na concentração do mesmo nos revestimentos (AHMAD et al., 2013).

Figura 19 - Superfície de resposta do efeito da densidade de corrente versus o pH tendo como resposta a concentração de fósforo.



Considerando que um valor de probabilidade de 95% de confiança é satisfatório, foi possível estabelecer modelos de segunda ordem (Equações 11, 12 e 13), onde Y é a densidade de corrente e X é o pH, mostrando como respostas as concentrações dos elementos de liga como funções “Ni”, “Co” e “P” cujos valores dos coeficientes foram obtidos pelo programa STATISTICA 8.0. As Equações para cada resposta são mostradas a seguir e os valores em negrito correspondem aos valores significativos.

$$\text{Ni} = \mathbf{54,4984} + \mathbf{16,7120 X} + 1,6090 Y - 5,5000 XY - \mathbf{14,7994 X^2} - 6,5646 Y^2 \quad (11)$$

$$\text{Co} = \mathbf{26,0026} - \mathbf{19,8658 X} - 1,6912 Y + 6,2500 XY + 15,1734 X^2 + 8,1889 Y^2 \quad (12)$$

$$\text{P} = \mathbf{18,9989} + 3,1538 X + 0,0821 Y - 0,7500 XY - 0,1242 X^2 - 1,3743 Y^2 \quad (13)$$

O coeficiente de determinação ( $R^2$ ) é a porcentagem da variação da variável dependente (variação dos  $Y_i$ 's ou a soma dos quadrados total - SST) explicada pela variável



independente(s). Segundo Barros Neto *et al.* (2005), os valores de  $R^2$  devem ser próximos da unidade, para que sejam significativos e representativos. Os ajustes dos modelos foram expressos pelos coeficientes de determinação ( $R^2$ ), que foi igual a 92% para a concentração de Ni, 88% para a concentração de Co e de 62% para a concentração de P. Indicando que o modelo quadrático consegue explicar de forma suficiente a relação entre os efeitos e a resposta do teor de Ni e Co e não é significativo para P.

As análises de variância (ANOVA) para os modelos foram realizadas com um nível de confiança de 95% para  $p < 0,05$ . As análises visam, fundamentalmente, verificar se existe uma diferença significativa entre as médias e se os fatores exercem influência em alguma variável dependente.

As avaliações estatísticas dos modelos foram determinadas pelo teste de Fisher para as análises de variância que são mostrados nas Tabelas 6, 7 e 8. Os resultados da ANOVA para as concentrações de níquel, cobalto e fósforo respectivamente, listados nas Tabelas 6, 7 e 8, respectivamente, demonstram que os modelos estatísticos são significantes, considerando  $p < 0,05$ , para as variáveis de pH.

Tabela 5 - Resultado da ANOVA para a concentração de níquel.

<b>Fatores</b>	<b>Soma Quadrática</b>	<b>Grau de Liberdade</b>	<b>Média Quadrática</b>	<b>F</b>	<b>P</b>
pH (L)	2235,558	1	2235,558	29,22127	0,005671
pH (Q)	1002,856	1	1002,856	13,10846	0,022346
Densidade de Corrente (L)	20,713	1	20,713	0,27075	0,630303
Densidade de Corrente (Q)	197,031	1	197,031	2,57542	0,183805
Interação entre pH (L) e Densidade de Corrente (L)	121,000	1	121,000	1,58161	0,276944
Erro Residual	306,018	4	76,504		
Soma Total	3686,400	9			

Tabela 6 - Resultado da ANOVA para concentração de cobalto.

<b>Fatores</b>	<b>Soma Quadrática</b>	<b>Grau de Liberdade</b>	<b>Média Quadrática</b>	<b>F</b>	<b>P</b>
pH (L)	3158,964	1	3158,964	21,27021	0,009941
pH (Q)	1054,182	1	1054,182	7,09811	0,056142
Densidade de Corrente (L)	22,884	1	22,884	0,15408	0,714684
Densidade de Corrente (Q)	306,598	1	306,598	2,06441	0,224132
Interação entre pH (L) e Densidade de Corrente (L)	156,250	1	156,250	1,05208	0,363005
Erro Residual	594,064	4	148,516		
Soma Total	5002,100	9			

Tabela 7 - Resultado da ANOVA para concentração de fósforo.

<b>Fatores</b>	<b>Soma Quadrática</b>	<b>Grau de Liberdade</b>	<b>Média Quadrática</b>	<b>F</b>	<b>P</b>
pH (L)	79,6195	1	79,61946	5,704473	0,075298
pH (Q)	0,0706	1	0,07061	0,005059	0,946711
Densidade de Corrente (L)	0,0540	1	0,05405	0,003872	0,953367
Densidade de Corrente (Q)	8,6351	1	8,63513	0,618679	0,475522
Interação entre pH (L) e Densidade de Corrente (L)	2,2500	1	2,25000	0,161205	0,708575
Erro Residual	55,8295	4	13,95737		
Soma Total	147,6000	9			

#### 4.1.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Difratogramas de raios-x (Fig. 20) são apresentadas nos ângulos  $2\theta$  de 20 a 90°, dos revestimentos de Ni-Co-P. De acordo Park *et al.* (2002) as ligas de Ni-Co-P apresentam, geralmente, estruturas HCP (estrutura cristalina de empacotamento hexagonal) e FCC (estrutura cristalina de face centrada). A análise das curvas DRX dos revestimentos metálicos demonstram o comportamento amorfo e nanocristalino da liga.

A curva DRX do experimento 1 revela o comportamento amorfo da liga de Ni-Co-P, com a ausência de picos agudos e a presença de uma banda larga. Tal comportamento pode ser explicado devido ao aumento do teor de P (1-22%) em revestimentos eletrodepositados de Ni, que ocasiona o refinamento em alguns nanômetros do grão até o estado amorfo (SZPUNAR et al., 1998). As curvas de DRX referentes aos experimentos exibem um pico amplo, indicando assim um caráter amorfo de ligas Ni-Co-P eletrodepositadas (DJOKIĆ, 1999).

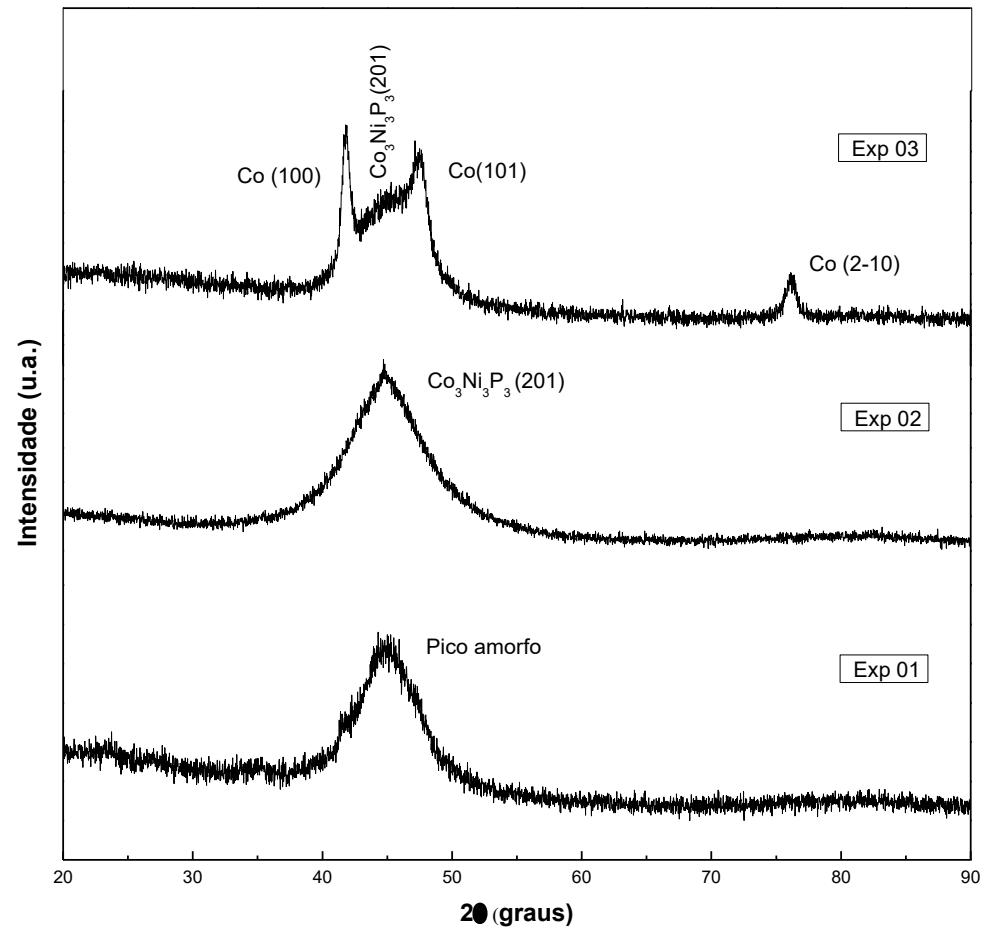
O experimento 2 apresenta a curva DRX com um único pico, mas ainda se torna clara a presença da banda larga, que pode ser caracterizado como um revestimento nanocristalino. O pico (201) em  $45^\circ$  foi caracterizado como  $\text{Ni}_3\text{Co}_3\text{P}_3$ , segundo a carta cristalográfica COD 10.080.56, com estrutura FCC, tal estrutura também foi encontrada por Lew et al. (2008) e Li et al. (2016). O aumento no valor do pH aumenta o teor de P na liga, o que ocasiona o alargamento da base da curva. Myung et al. (2003) mostraram o efeito do pH da solução na estrutura cristalina dos eletrodepósitos Ni-Co-P, o que explica que baixos valores de pH promovem a formação da fase FCC e que o alto valor de pH promove a formação da fase HCP.

Experimento 3 depositado em pH 5 e densidade de corrente  $80 \text{ mA/cm}^2$  exibiu picos adicionais com o plano HCP (100) e (101) indicando o aumento do teor de Co e desaparecimento do plano de FCC (201), indicando a diminuição do teor de Ni nos filmes de liga de Co-Ni-P. Como mostrado na Fig. 14, o pico largo que ocorre a  $42^\circ$  corresponde à liga Ni-Co-P, indicando o caráter amorfo da amostra (LEW et al., 2008). Observa-se que as intensidades das fases HCP e da fase amorfa de Ni-Co-P aumentaram, e a intensidade da fase de FCC diminuiu ao diminuir o valor de pH de 9 a 5, devido ao alto teor de Co, baixo concentração de P e Ni.

Um aumento adicional na espessura do depósito, que é indicada pela alta eficiência de corrente catódica, provoca uma mudança no processo de eletrocristalização durante a eletrodeposição das ligas Ni-Co-P (DJOKIĆ, 1999). A mudança na estrutura pode ser correlacionada ao teor de fósforo na liga de Ni-Co-P eletrodepositadas. Como relatado por outros autores, um aumento no teor de fósforo leva à formação de um tipo de característica amorfa (KRAUSE, 1997; NG, 1988).

As curvas de DRX obtidos neste trabalho estão de acordo com os dados relatados anteriormente para filmes Ni-Co-P por Djokić (1999) e Brenner (1950).

Figura 20 - Difrações de Raio-X dos revestimentos metálicos.



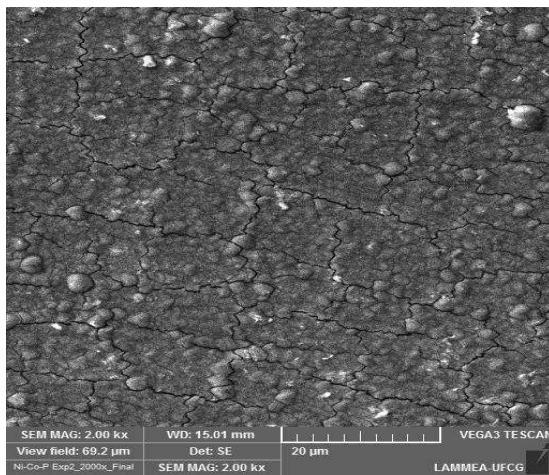
#### 4.1.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As micrografias obtidas, apresentadas na Figura 21, demonstram a presença de nódulos e microtrincas. Tal morfologia também foi relatada por Brenner, Couch e Williams (1950), Hemedá et al. (2015), Pei et al. (2017), Wu et al. (2016), Yu et al. (2016) e Yuan et al. (2017). A densidade de corrente é de importância fundamental na deposição dos revestimentos, definindo o tempo de deposição e conseqüentemente a estrutura morfológica dos revestimentos. Revestimentos com mais de 20 min de deposição metálica (Exp. 2 e 7) tendem a apresentar maior quantidade e diâmetro de nódulos na superfície do revestimento, isso se dá devido ao

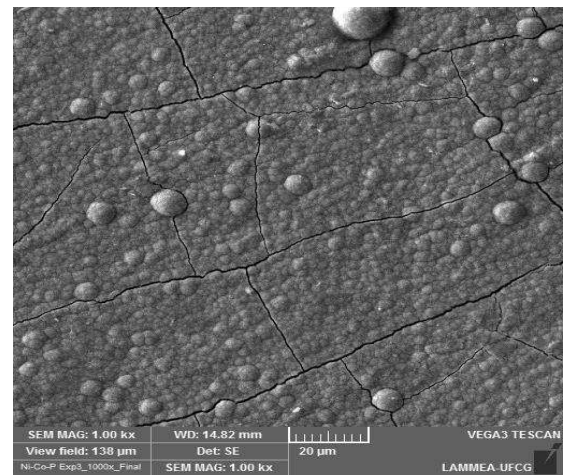
empilhamento de camadas e formação nodular do acúmulo de compostos de Ni-Co-P (PEI et al., 2017).

No experimento 5 observa-se a presença de nódulos e ausência de trincas, que pode ser explicado pelo teor de fósforo, que mesmo em altas densidades de corrente torna o revestimento coeso, com refinamento de grão, o que impede a propagação de trincas, além de promover aderência ao substrato (Figura 20 - Exp. 02) (CESIULIS; XIE; PODLAHA-MURPHY, 2009).

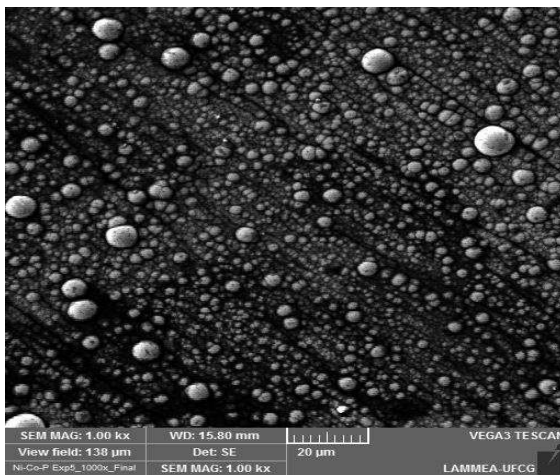
Figura 21 - Micrografias dos revestimentos de NiCoP eletrodepositados, com ampliação 1000X e 2000X.



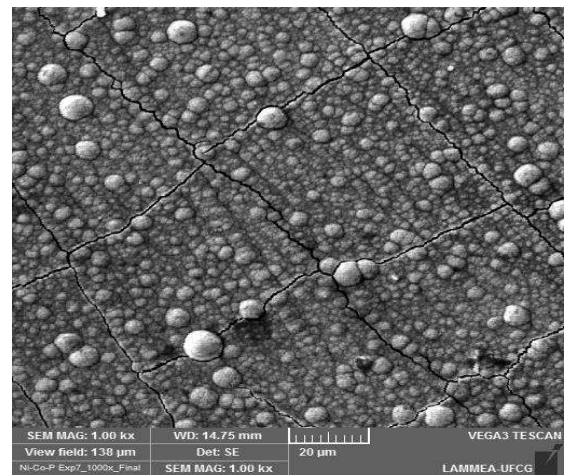
Exp. 02 – 2000X



Exp. 03 – 1000X



Exp. 05 – 1000X



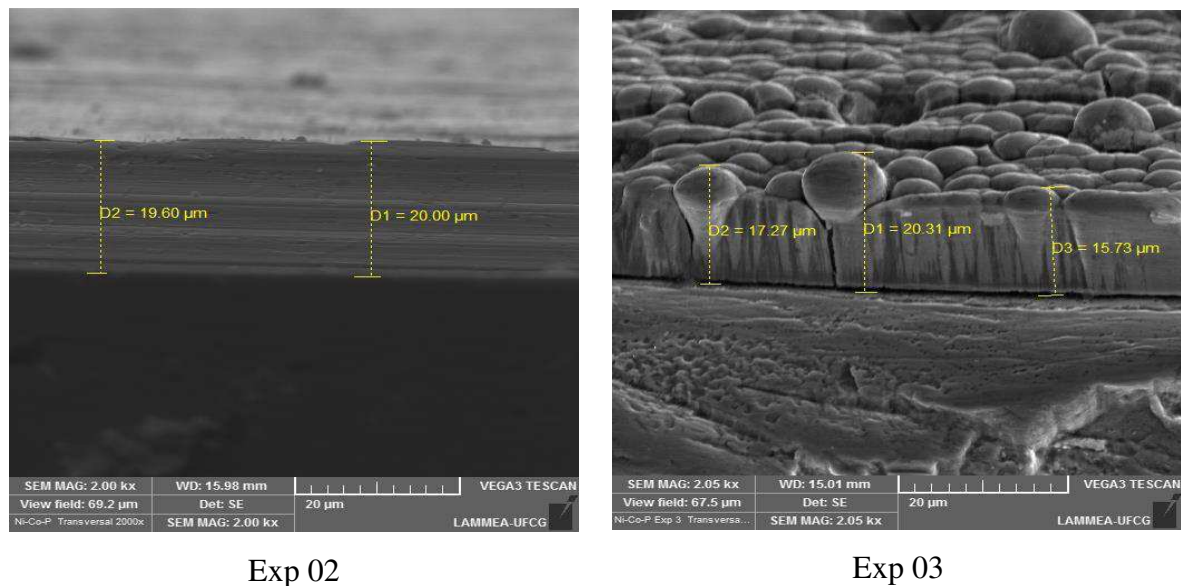
Exp. 07 – 1000X

Na Figura 22 pode-se observar a seção transversal dos experimentos 2 e 3, com ampliação de 2000x. Como a espessura do revestimento aumenta proporcionalmente ao tempo de deposição, é comum a formação de microtrincas, aglomerados esféricos e superfícies irregulares (Exp. 03), devido à diferença de raios atômicos dos elementos formadores da liga (BRENNER, 1963b), assim como a coalescência dos grãos com o aumento do tempo de

deposição (FARZANEH; GOLOZAR, 2010; YUN; PARK, 2010; LI et al., 2016). Morfologia semelhante foi relatada por Bouzit et al. (2017) que destaca a presença de superfície em forma de couve flor, coalescência de nódulos, revestimento mais espesso e pouco aderente ao substrato, em revestimentos com alta densidade de corrente, que pode ser visualizado no experimento 03.

Assim como, revestimentos compactos, sem presença de microtrincas e aderente ao substrato, como pode ser visto no experimento 02, devido a deposições em baixa densidade de corrente além da alta concentração de fósforo no revestimento, que ocasiona o refinamento do grão e conseqüentemente uma superfície mais homogênea (JI et al., 2016).

Figura 22 - Micrografias das seções transversais dos revestimentos de NiCoP eletrodepositados, com ampliação de 2000x.



A densidade de corrente também influencia na morfologia do revestimento, assim como, na sua espessura. Segundo Wang et al. (2002), com aumento da densidade de corrente o revestimento se tornará mais espesso, principalmente nas extremidades, fenômeno conhecido como “efeito de borda”. Este fenômeno pode ser explicado pela deposição elétrica de íons e a deposição eletroforética de partículas. A corrente total é composta pela migração de íons de níquel e migração de partículas de Co. Como os íons de níquel são muito menores que as partículas de Co, o movimento iônico independe da resistência do fluido durante a migração iônica. No entanto, a migração de partículas de Co é um processo eletroforético, que depende da resistência do fluxo de fluidos. Quando a densidade de corrente é aumentada, a resistência

do fluxo das partículas aumenta. Conseqüentemente, a taxa de deposição das partículas Co no cátodo diminui. Em contrapartida, densidades de corrente mais altas, tendem a gerar o despreendimento de hidrogênio em formas de bolhas que são geradas na superfície do cátodo, que tendem a atrair partículas finas de Co e impedir as partículas de Ni e P de se codepositarem.

De maneira geral, os revestimentos apresentaram aparência brilhante, metálica e compacta. Os depósitos variam de aparência de acordo com o conteúdo de fósforo nos revestimentos (BRENNER, COUCH e WILLIAMS, 1950). Quanto maior o teor de fósforo mais brilhante o revestimento.

## 4.2 Cálculo da Eficiência da Corrente Catódica

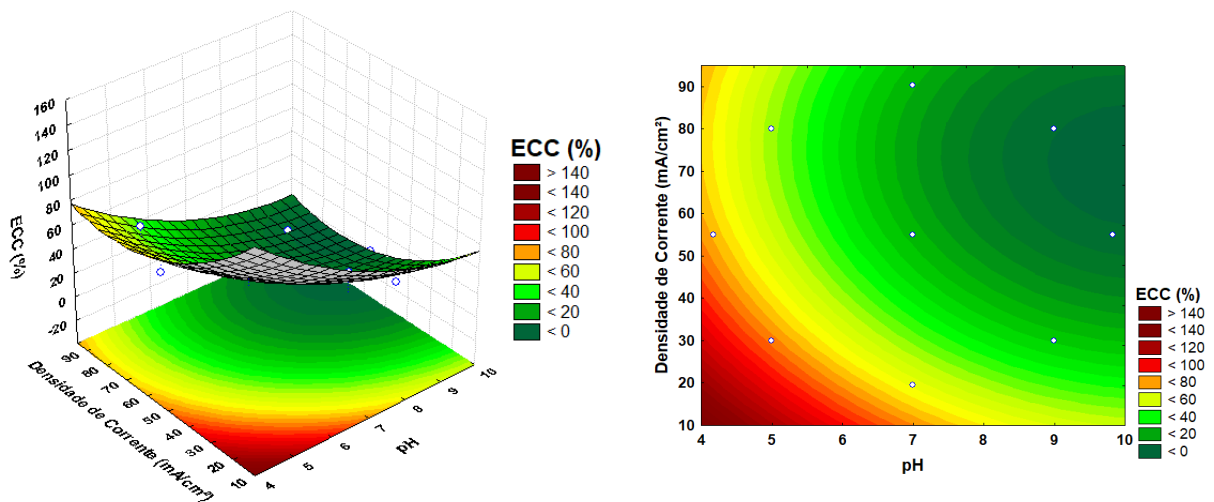
Na Tabela 9, serão apresentados os valores calculados da eficiência de corrente catódica para todos os experimentos.

Tabela 8 - Dados de eficiência de corrente catódica da liga Co-Ni-P.

Experimento	pH	Densidade de Corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	ECC (%)
1	5 (-1)	30 (-1)	83,98
2	9 (+1)	30 (-1)	19,59
3	5 (-1)	80 (+1)	62,95
4	9 (+1)	80 (+1)	4,19
5	4,17 (-1,414)	55 (0)	65,68
6	9,83 (+1,414)	55 (0)	5,18
7	7 (0)	19,64 (-1,414)	68,10
8	7 (0)	90,36 (+1,414)	9,66
9	7 (0)	55(0)	22,42
10	7 (0)	55 (0)	22,16

Através dos resultados obtidos, notamos que os maiores valores de eficiência de corrente catódica ocorreram com baixos valores de pH (Figura 23). Tais revestimentos apresentaram alto teor de cobalto em relação aos demais elementos de liga, o que já foi descrito por Lew et al. (2008), em que depósitos com alto teor de cobalto apresentam baixos teores de níquel e fósforo, já que a deposição do cobalto é fortemente influenciada pelo baixo pH dos banhos eletrolíticos (DRYDEN et al., 2016). A densidade de corrente não exerceu influência significativa nesse parâmetro.

Figura 23 - Superfície de resposta do efeito da densidade de corrente versus o pH tendo como resposta a eficiência de corrente catódica.



### 4.3 Avaliação das Condições Ótimas para a Resistência a corrosão

A Tabela 10 mostra a matriz do planejamento fatorial  $2^2$  composto central (com pontos axiais) utilizado no processo de otimização dos parâmetros de operação do sistema de eletrodeposição e apresenta os resultados obtidos através da polarização potenciodinâmica linear do potencial de corrosão ( $E_{Corr}$ ), da corrente de corrosão ( $I_{Corr}$ ) e da resistência à polarização ( $R_p$ ).



Tabela 9 - Resultados obtidos através da polarização potenciodinâmica linear.

Experimento	pH	Densidade de Corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	E <sub>Corr</sub> (V)	I <sub>Corr</sub> (μA)	R <sub>p</sub> (kΩ)
1	5 (-1)	30 (-1)	-0,803	47,282	9,2599
2	9 (+1)	30 (-1)	-0,649	3,806	19,749
3	5 (-1)	80 (+1)	-0,941	112,89	0,994
4	9 (+1)	80 (+1)	-0,862	20,847	3,29
5	4,17 (-1,414)	55 (0)	-0,818	160	3,5
6	9,83 (+1,414)	55 (0)	-0,856	14,033	4,3267
7	7 (0)	19,64 (-1,414)	-0,784	7,747	6,9733
8	7 (0)	90,36 (+1,414)	-0,942	18,775	1,9433
9	7 (0)	55 (0)	-0,759	14,025	5,9167
10	7 (0)	55 (0)	-0,741	14,219	6,0267

Aceitando que uma probabilidade de 95% de confiança é adequada, foi possível estabelecer modelos de segunda ordem (Equações 14, 15 e 16), onde Y é a densidade de corrente e X é o pH, mostrando como respostas as funções “E<sub>Corr</sub>”, “I<sub>Corr</sub>” e “R<sub>p</sub>” cujos valores dos coeficientes foram obtidos pelo programa STATISTICA 8.0. As Equações para cada resposta são mostradas a seguir e os valores em negrito correspondem aos valores significativos.

$$E_{\text{Corr}} = - \mathbf{0,7499} + 0,0223 X - 0,0344 X^2 - \mathbf{0,0718} Y - 0,0474 Y^2 + 0,01875 XY \quad (14)$$

$$I_{\text{Corr}} = 14,1193 - \mathbf{42,7340} X + \mathbf{35,4366} X^2 + 12,2793 Y + 1,4022 Y^2 - 12,1418 XY \quad (15)$$

$$R_p = 5,9745 + 1,7433 X - 0,0030 X^2 - 3,9793 Y - 0,2762 Y^2 - 2,0483 XY \quad (16)$$

Os ajustes dos modelos foram expressos pelos coeficientes de determinação (R<sup>2</sup>), que foi igual a 79% para o potencial de corrosão (E<sub>Corr</sub>). O coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>) foi igual a 95% para a corrente de corrosão (I<sub>Corr</sub>) o que nos mostra que os resultados foram satisfatórios. O coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>) foi igual a 65% para a resistência à polarização (R<sub>p</sub>), indicando que o modelo quadrático consegue explicar de forma suficiente a relação entre os efeitos e a resposta, exceto para os valores de resistência à polarização.

As análises de variância (ANOVA) para os modelos foram realizadas com um nível de confiança de 95% para p < 0,05. As análises visam, fundamentalmente, verificar se existe uma

diferença significativa entre as médias e se os fatores exercem influência em alguma variável dependente.

As avaliações estatísticas dos modelos foram determinadas pelo teste de Fisher para as análises de variância que são mostrados nas Tabelas 11, 12 e 13. Os resultados da ANOVA para o potencial de corrosão ( $E_{\text{Corr}}$ ), a corrente de corrosão ( $I_{\text{Corr}}$ ) e a resistência à polarização ( $R_p$ ), listados na Tabela 11, 12 e 13, respectivamente, demonstram que os modelos estatísticos não foram significantes, considerando  $p < 0,05$ .

Tabela 10 - Resultados da ANOVA para o potencial de corrosão ( $E_{\text{Corr}}$ ).

<b>Fatores</b>	<b>Soma Quadrática</b>	<b>Grau de Liberdade</b>	<b>Média Quadrática</b>	<b>F</b>	<b>P</b>
pH (L)	0,004013	1	0,004013	1,06318	0,360753
pH (Q)	0,005428	1	0,005428	1,43806	0,296633
Densidade de Corrente (L)	0,041247	1	0,041247	10,92731	0,029775
Densidade de Corrente (Q)	0,010294	1	0,010294	2,72709	0,174003
Interação entre pH (L) e Densidade de Corrente (L)	0,001406	1	0,001406	0,37255	0,574596
Erro Residual	0,015099	4	0,003775		
Soma Total	0,073174	9			

Tabela 11 - Resultados da ANOVA para a corrente de corrosão ( $I_{\text{Corr}}$ ).

<b>Fatores</b>	<b>Soma Quadrática</b>	<b>Grau de Liberdade</b>	<b>Média Quadrática</b>	<b>F</b>	<b>P</b>
pH (L)	14617,70	1	14617,70	47,95458	0,002282
pH (Q)	5749,83	1	5749,83	18,86280	0,012223
Densidade de Corrente (L)	1206,40	1	1206,40	3,95770	0,117532
Densidade de Corrente (Q)	8,99	1	8,99	0,02949	0,871985
Interação entre pH (L) e Densidade de Corrente (L)	589,69	1	589,69	1,93452	0,236641
Erro Residual	1219,30	4	304,82		
Soma Total	24928,66	9			

Tabela 12 - Resultados da ANOVA para a resistência à polarização (Rp).

Fatores	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Média Quadrática	F	P
pH (L)	24,3288	1	24,3288	1,082476	0,356896
pH (Q)	0,0000	1	0,0000	0,000002	0,998993
Densidade de Corrente (L)	126,7012	1	126,7012	5,637393	0,076460
Densidade de Corrente (Q)	0,3489	1	0,3489	0,015525	0,906850
Interação entre pH (L) e Densidade de Corrente (L)	16,7817	1	16,7817	0,746679	0,436268
Erro Residual	89,9005	4	22,4751		
Soma Total	258,1359	9			

As Figuras a seguir apresentam o gráfico de Pareto, uma das formas de se avaliar visualmente a influência dos fatores estudados na resposta, com um nível de confiança de 95% para o cálculo dos efeitos lineares e os efeitos quadráticos. A magnitude de cada efeito é representada através das barras e uma linha tracejada corresponde ao valor de  $p = 0,05$ , que indica o quanto deve ser grande o efeito para ter significado estatístico.

As Figuras 24, 25 e 26 comprovam que a densidade de corrente teve significância estatística para o potencial de corrosão, assim como pH nos valores de corrente de corrosão e nenhuma variável teve efeito significativo nos valores de resistência à polarização.

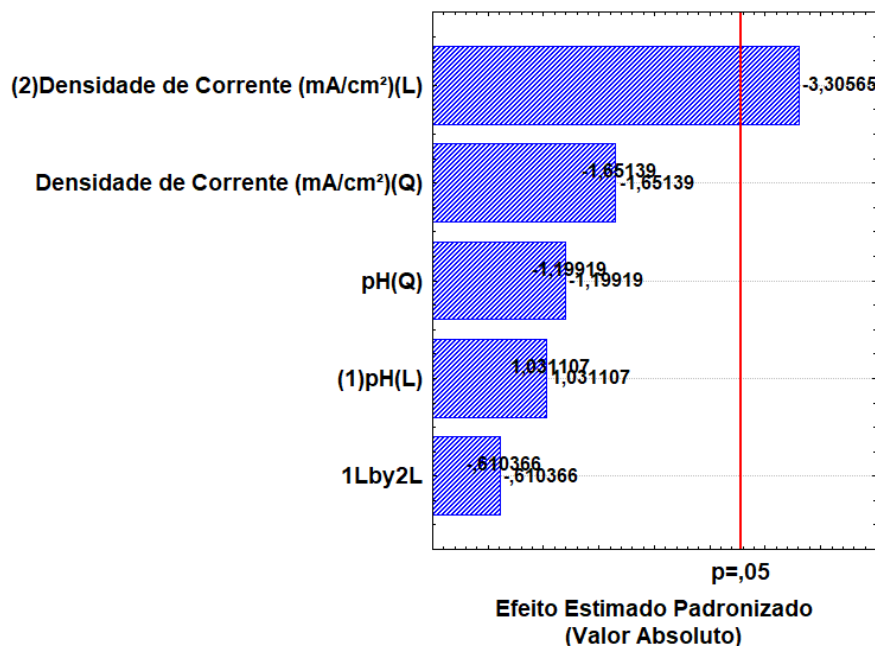
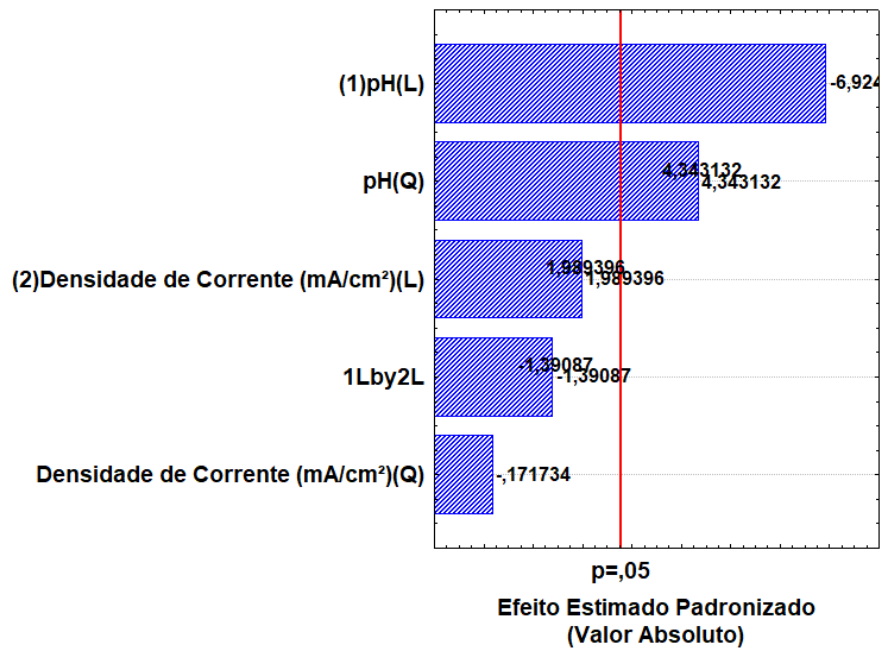
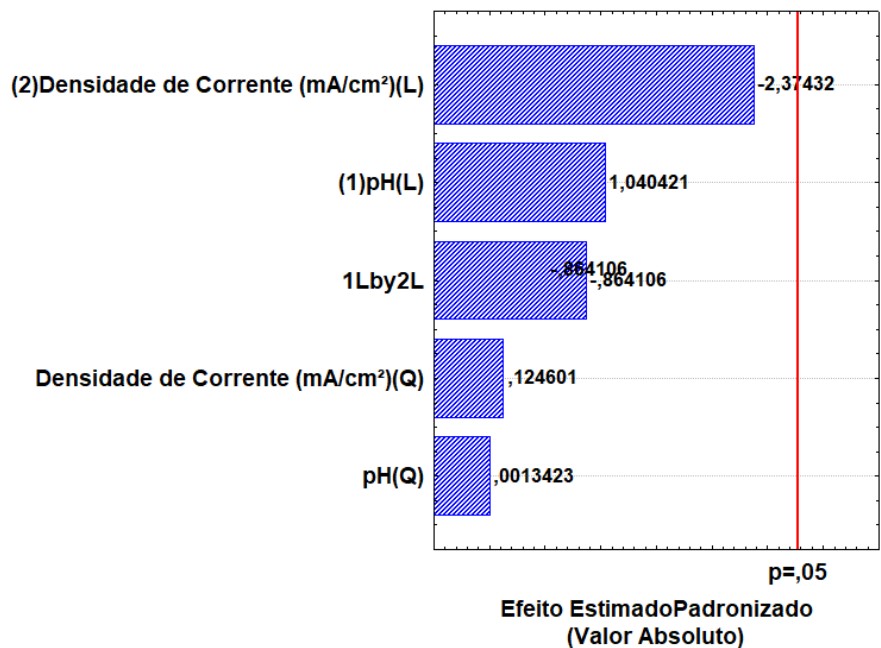
Figura 24 - Gráfico de Pareto para o potencial de corrosão ( $E_{CORR}$ ).

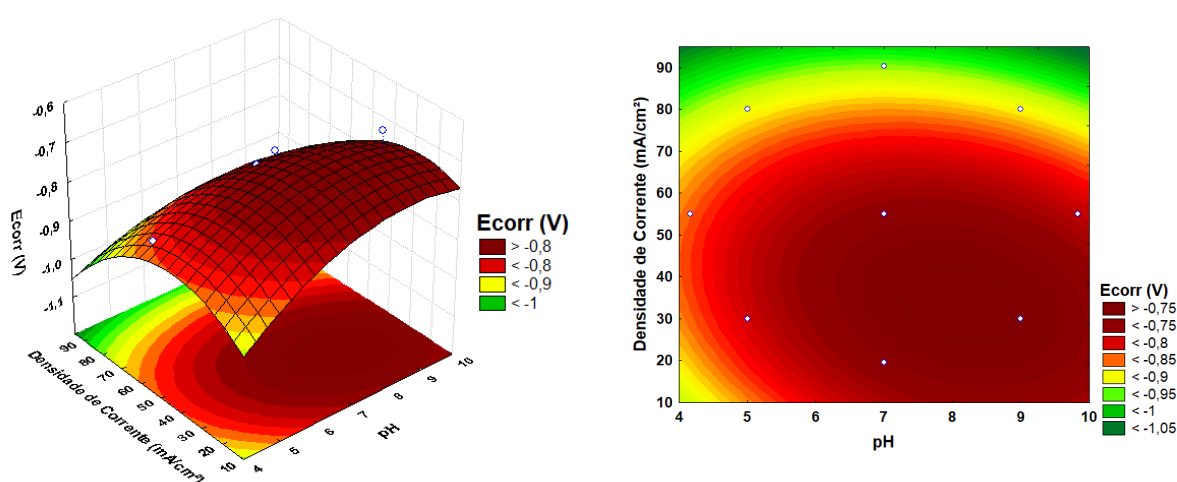
Figura 25 - Gráfico de Pareto para a corrente de corrosão ( $I_{Corr}$ ).Figura 26 - Gráfico de Pareto para a resistência à polarização ( $R_p$ ).

As análises estatísticas demonstraram que o pH e a densidade de corrente foram fatores que tiveram certa influência nos parâmetros de corrosão de  $E_{Corr}$  e  $I_{Corr}$ , respectivamente, valores de  $R_p$  foram influenciados pela densidade de corrente, apenas. Comprova-se que menores densidades de corrente e valores de pH de valor intermediário e básico originaram revestimentos com maior resistência à corrosão. Já que tais condições favorecem a deposição

de níquel, que comprovadamente aumenta a resistência à corrosão de revestimentos metálicos. Resultados semelhantes foram encontrados por Lew et al. (2008), Alimadadi et al. (2009) e Ahmad et al. (2013).

O efeito da densidade de corrente foi estudado na faixa de 30 a 90,36 mA.cm<sup>-2</sup> e o do pH na faixa de 5,0 a 9,83, o que pode ser visualizado na Figura 27. Analisando o potencial de corrosão, podemos observar que a densidade de corrente teve influência, assim como o pH e os melhores resultados foram obtidos em pH 7.

Figura 27 - Superfície de resposta do efeito da densidade de corrente versus o pH tendo como resposta o potencial de corrosão.

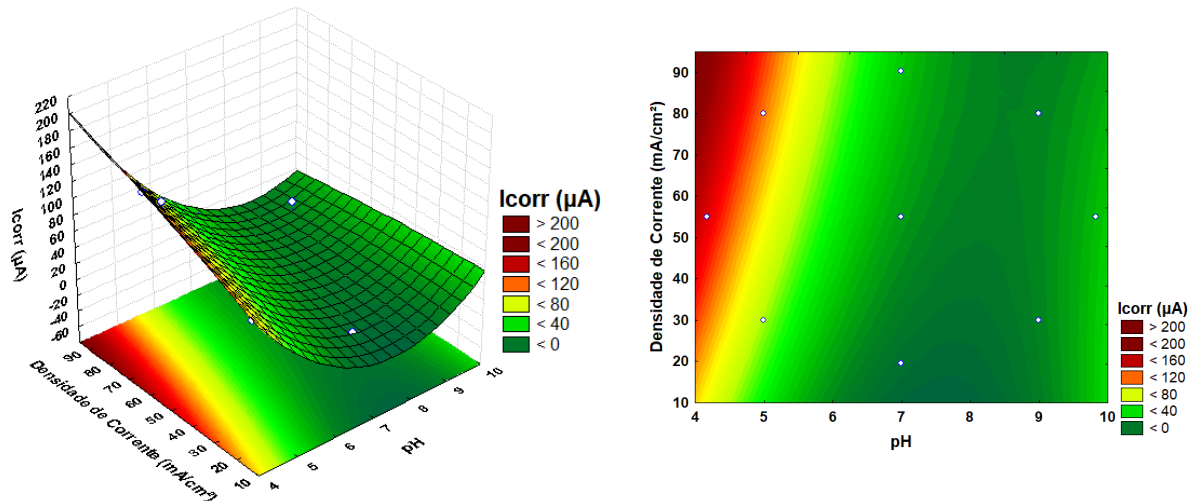


Os autores Lew et al. (2008), Ergeneman (2011), Cesiulis, Xie e Podlaha-Murphy (2009) relataram que a densidade de corrente aplicada influenciou significativamente a composição de deposição, a morfologia, a estrutura cristalina e dos depósitos, também descobriram que os revestimentos com pouca rugosidade e compactos são geralmente eletrodepositados em baixas densidades de corrente.

O pH da solução também é um fator muito importante na obtenção das propriedades mecânicas e no controle dos mecanismos de deposição da liga de Co-Ni-P. Lew *et al.* (2008) descobriram que o pH da solução afeta grande parte as propriedades magnéticas e a microestrutura dos revestimentos eletrodepositados de Co-Ni-P. Sabe-se que o pH da solução altera a condição de complexação dos íons metálicos, que geralmente desempenha um papel fundamental no controle das propriedades do revestimento.

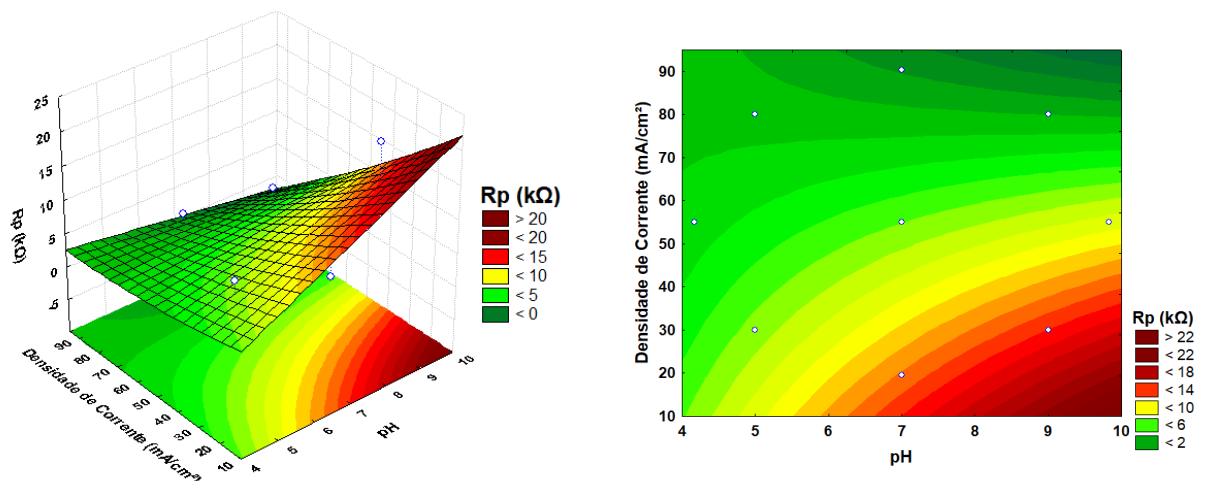
A Figura 28 mostra a superfície de contorno da corrente de corrosão ( $I_{\text{Corr}}$ ) como uma função da densidade de corrente e do pH. Os melhores valores de corrente de corrosão foram encontrados entre o pH 7 e 9, já que houve uma diminuição na corrente de corrosão.

Figura 28 - Superfície de resposta do efeito da densidade de corrente versus o pH tendo como resposta a corrente de corrosão.



Analisando a resistência à polarização na Figura 29, podemos observar que as deposições realizadas em baixa densidade de corrente e em pH 9 e 9,83 apresentaram os melhores valores de resistência à corrosão.

Figura 29 - Superfície de resposta do efeito da densidade de corrente versus o pH tendo como resposta a resistência à polarização.



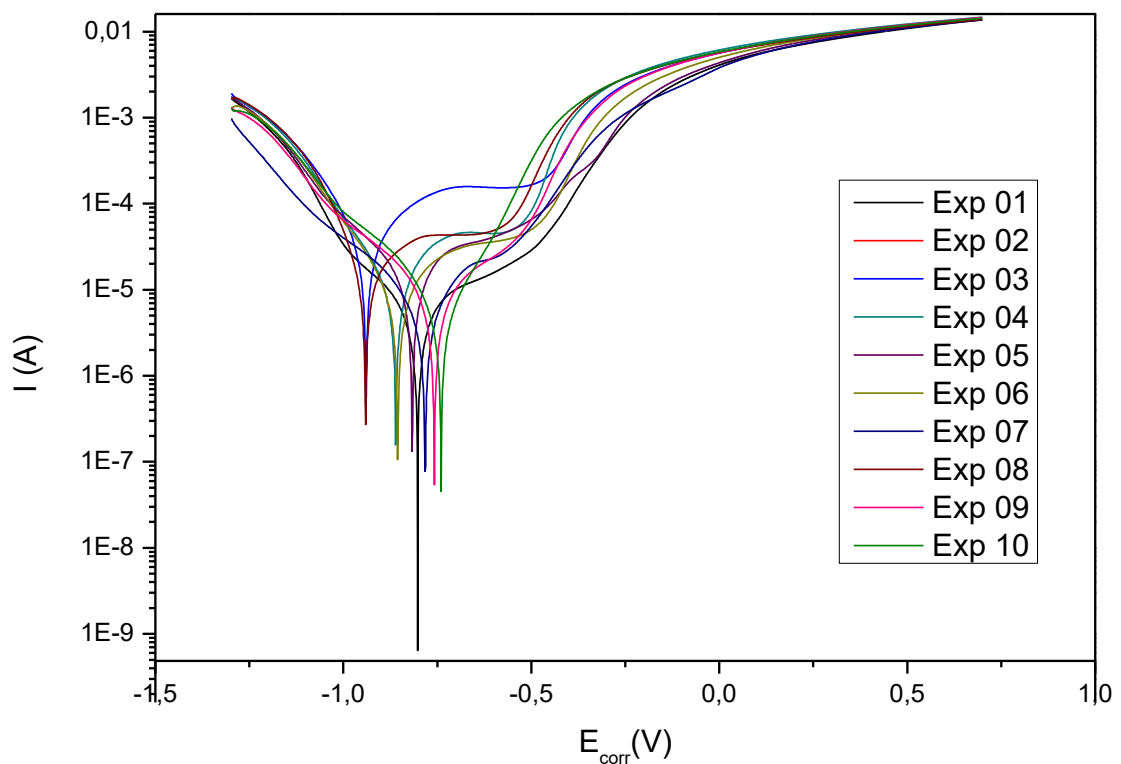
Os valores de densidade de corrente e pH influenciaram a composição química dos revestimentos e, por conseguinte, os valores de resistência à corrosão, representados por  $E_{\text{Corr}}$ ,  $I_{\text{Corr}}$ ,  $R_p$ . Tais parâmetros foram fundamentais para a concentração dos íons metálicos no

revestimento. De maneira geral, observou-se que os valores de pH entre 7 e 9, assim como baixas densidades de corrente proporcionaram os revestimentos com maior resistência à corrosão, ocasionado pelo maior teor de níquel, Exp. 2, 7 e os pontos centrais Exp. 9 e 10.

#### 4.4 Resistência à Corrosão

As medidas de polarização potenciodinâmica linear (PPL) através da extrapolação das curvas de Tafel forneceram como respostas os valores de potencial de corrosão ( $E_{\text{Corr}}$ ), corrente de corrosão ( $I_{\text{Corr}}$ ) e resistência à polarização ( $R_p$ ) mostrados na Tabela 10 anteriormente. A Figura 30 apresenta as curvas obtidas para os experimentos realizados.

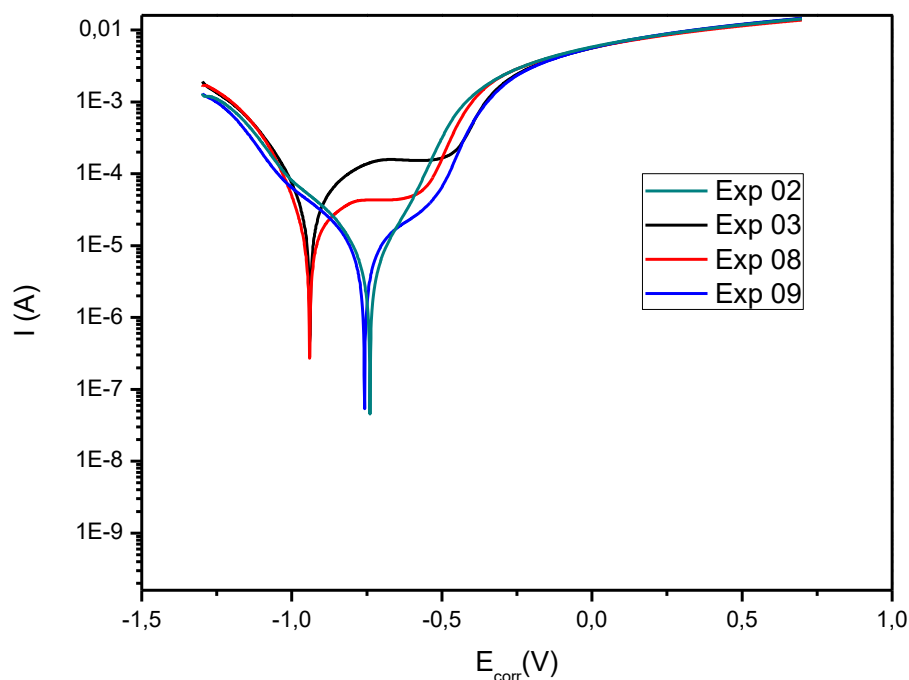
Figura 30 - Curvas de polarização potenciodinâmica linear da liga Ni-Co-P.



Através da Figura 30, podemos observar que os experimentos 2, 9 e 10 foram os que apresentaram melhores resultados, já que os valores dos potenciais de corrosão são mais positivos. Estes experimentos foram os que utilizaram pH mais básico durante a deposição, sendo pH 9 e 7, respectivamente, ocasionado maior deposição de níquel na liga, o que segundo Lew et al. (2008) e Cesiulis et al. (2009) provê revestimentos mais resistentes à corrosão.

Para melhor visualização, na Figura 31 apresentam-se as curvas de PPL para os melhores (Exp. 2 e 9) e os piores (Exp. 3 e 8) valores de resistência à corrosão.

Figura 31 - Curvas de polarização potenciodinâmica linear dos melhores e piores valores de resistência à corrosão.



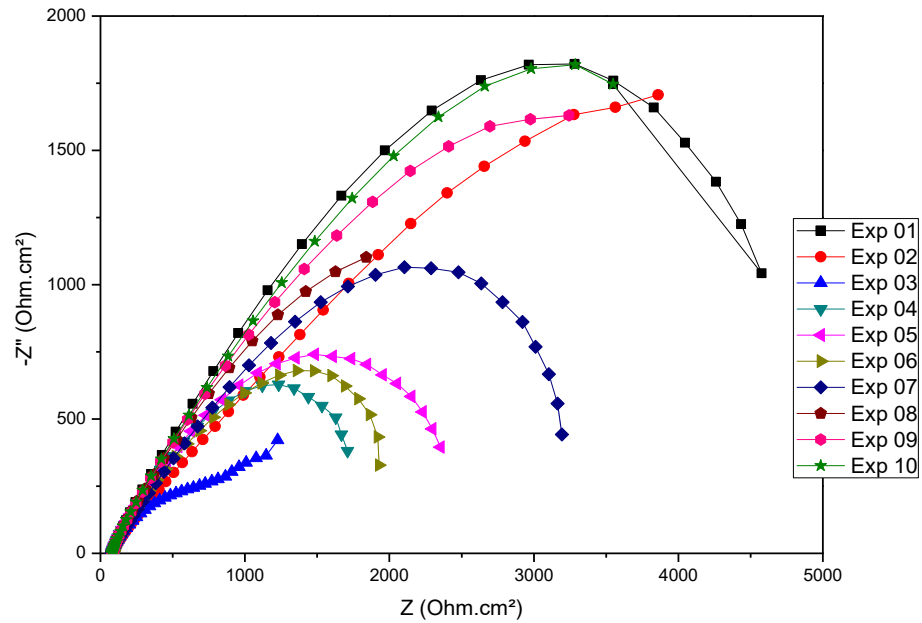
Os espectros de impedância eletroquímica (Figura 30) foram realizados para confirmar os resultados obtidos a partir das curvas de polarização potenciodinâmica linear.

Nos diagramas de Nyquist da Figura 32, os espectros indicaram a formação de um semicírculo, exceto nos experimentos 3 e 8. Nestes diagramas observou-se que à medida que se aumentou o diâmetro do arco capacitivo, a intersecção do arco com o eixo real ( $Z'$ ) tornou-se maior e têm-se uma maior resistência à transferência de carga ( $R_p$ ) na interface metal/solução (VILLARROEL; AOKI; GUEDES, 2007). As medidas de impedância eletroquímica confirmaram os resultados obtidos a partir das curvas de polarização, nos experimentos 2 e 9 os diagramas apresentados são típicos de um sistema onde as características capacitivas dominam a característica resistiva do sistema, pois os diagramas se assemelham a uma reta, esta reta na realidade não é uma reta e sim o início de um extenso arco que fecharia em frequências extremamente baixas. No experimento 7 ocorreu o processo de transpassivação em que o valor de  $R_p$  diminuiu, este comportamento foi associado à quebra do filme de passivação,



e conseqüentemente, a dissolução do revestimento, podemos observar também a diminuição do valor da resistência real com relação aos demais experimentos.

Figura 32 - Diagramas de impedância eletroquímica da liga Ni-Co-P.



## 5 CONCLUSÕES

Foi obtida com sucesso por meio da eletrodeposição uma liga ternária de Ni-Co-P. Através dos resultados alcançados, nota-se que a deposição do cobalto ocorre preferencialmente em banhos ácidos, e níquel e fósforo em banhos com maior pH tendo este, portanto, papel fundamental na deposição preferencial de elementos de liga do revestimento, e que a densidade de corrente não influenciou significativamente os parâmetros de composição química, assim como influenciou no potencial de corrosão e corrente de corrosão. Observa-se também que os maiores valores de eficiência de corrente catódica ocorreram com baixos valores de densidade de corrente e maior teor de cobalto. Foram obtidos revestimentos amorfos e nano cristalinos. O refinamento dos grãos ocasionado pelo maior teor de fósforo na superfície dos revestimentos eletrodepositados possibilitou, sob baixa densidade de corrente, que estes apresentassem morfologia compacta, ausência de trincas e microtrincas, assim como superfície homogênea e aderente ao substrato.

A análise de variância mostrou que para as variáveis de potencial de corrosão, resistência à polarização e corrente de corrosão o modelo estatístico é significativo, considerando  $p < 0,05$ .

Com relação aos testes de corrosão, foram realizadas medidas de polarização potenciodinâmica linear e de impedância eletroquímica. Foi observado que com o aumento do pH e a diminuição da densidade de corrente foram obtidos os melhores resultados. Para o estudo realizado, dentro da faixa de variáveis propostas, os valores ótimos encontrados, foram para revestimentos obtidos com densidade de corrente de  $30 \text{ mA/cm}^2$  e pH 9, alcançando uma resistência à polarização ( $R_p$ ) de  $19,749 \text{ KOhm}$ , um potencial de corrosão ( $E_{\text{Corr}}$ ) de  $-0,649 \text{ V}$  e uma corrente de corrosão ( $I_{\text{Corr}}$ ) de  $3,806 \text{ }\mu\text{A}$ . A composição deste depósito foi 61 w.t.% de Ni, 15 w.t.% de Co e 24 w.t.% de P.

## 6 REFERÊNCIAS

- ABRAHAM, B.; CHIPMAN, H.; VIJAYAN, K. Some risks in the construction and analysis of supersaturated designs. **Technometrics**, v. 41, n. 2, p. 135–141, 1999.
- AHMAD, A.; GHOURI, K. M.; ALI, L.; NOSHAHI, A. A.; FARR, J. P. G. Influence of Heat Treatment on the Autocatalytic Ni-P and Ni-Co-P Deposits. **Pakistan Journal of Engineering and Applied Sciences**, v. 12, p. 20–26, 2013.
- ALIMADADI, H.; AHMADI, M.; ALIOFKHAZRAEI, M.; YOUNESI, S. R. Corrosion properties of electrodeposited nanocrystalline and amorphous patterned Ni-W alloy. **Materials and Design**, v. 30, n. 4, p. 1356–1361, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2008.06.036>>.
- ANÔNIMO. **Estrutura Amorfa e Cristalina**. Disponível em: <<https://encrypted-tbn0.gstatic.com/images?q=tbn:ANd9GcSBCV3pIfaSP4jsmiIoHkEb-1wKnvOejn41-vaVVheXWR9s7gfa>>. Acesso em: 7 jul. 2019.
- ASHCROFT, N. W. **Física do estado sólido**. Cengage Learning, 2011.
- ASM INTERNATIONAL. **ASM handbook, metallography and microstructures volume 9**. ASM International, 1985. v. 9
- ASM INTERNATIONAL. **ASM specialty handbook: nickel, cobalt, and their alloys**. [s.l.] ASM International, 2000.
- AZEVEDO, C. A. C.; WORMSBECKER, L. E.; ADAIME, L. M.; MILEK, J. L.; SCHEER, S. **Corrosão em estruturas metálicas**. Disponível em: <<http://www.cesec.ufpr.br/metallurgia/patologias/corrosao.htm>>. Acesso em: 17 fev. 2017.
- BAI, A.; HU, C. C. Composition controlling of Co-Ni and Fe-Co alloys using pulse-reverse electroplating through means of experimental strategies. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 6, p. 1335–1345, 2005.
- BALARAJU J. N., ANANDAN C., RAJAM K. S. Influence of codeposition of copper on the structure and morphology of electroless Ni–W–P alloys from sulphate and chloride-based baths. **Surface and Coatings Technology**, 200(12-13):3675-3681, 2006.
- BANZATO, D.; KRONKA, S. A. **Experimentação agrícola**. Jaboticabal: Funep, 2006.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e otimização de experimentos**. São Paulo, Brasil: Editora Unicamp, 2005.

BELTOWSKA-LEHMAN, E.; BIGOS, A.; INDYKA, P.; KOT, M. Electrodeposition and characterisation of nanocrystalline Ni-Mo coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 211, p. 67–71, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.10.011>>.

BELTOWSKA-LEHMAN, E.; INDYKA, P. Kinetics of Ni-Mo electrodeposition from Ni-rich citrate baths. **Thin Solid Films**, v. 520, n. 6, p. 2046–2051, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2011.10.024>>.

BERA, P.; SEENIVASAN, H.; RAJAM, K. S.; WILLIAM GRIPS, V. K. Characterization of amorphous Co-P alloy coatings electrodeposited with pulse current using gluconate bath. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 24, p. 9544–9553, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.05.115>>.

BOUZIT, F. Z.; NEMAMCHA, A.; MOUMENI, H.; REHSPRINGER, J. L. Morphology and Rietveld analysis of nanostructured Co-Ni electrodeposited thin films obtained at different current densities. **Surface and Coatings Technology**, v. 315, p. 172–180, 2017.

BRENNER, A. **Electrodeposition of alloys: principles and practice**. New York, NY: Academic Press Inc., 1963a. v. II

BRENNER, A. **Electrodeposition of alloys: principles and practice**. New York, NY: Academic Press Inc., 1963b. v. I

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

BRENNER, A.; COUCH, D.; WILLIAMS, E. Electrodeposition of Alloys of Phosphorous with Nickel or Cobalt. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, v. 44, n. January, p. 109–122, 1950. Disponível em: <[http://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/jres/44/jresv44n1p109\\_A1b.pdf](http://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/jres/44/jresv44n1p109_A1b.pdf)>.

BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. **Electrochemistry, principles, methods and applications**. 1. ed. New York, NY: Oxford University Press, 1996.

CALLISTER JR, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

CARVALHO, L. A.; ANDRADE, A. R. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica Aplicada ao Estudo das Reações Heterogêneas em Ânodos e Dimensionalmente Estáveis. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 796–804, 2006.

CASCIANO, P. N. S.; BENEVIDES, R. L.; SANTANA, R. A. C.; CORREIA, A. N.; DE LIMA-NETO, P. Factorial design in the electrodeposition of Co-Mo coatings and their evaluations for hydrogen evolution reaction. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 723, p. 164–171, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.06.282>>.

CESIULIS, H.; XIE, X.; PODLAHA-MURPHY, E. Electrodeposition of Co-W alloys with P and Ni. **Materials Science**, v. 15, n. 2, p. 115–122, 2009.

CHEN, Y.; WANG, Q. P.; CAI, C.; YUAN, Y. N.; CAO, F. H.; ZHANG, Z.; ZHANG, J. Q. Electrodeposition and characterization of nanocrystalline CoNiFe films. **Thin Solid Films**, v. 520, p. 3553–3557, 2012.

COSTA, JOSIANE DANTAS. **Avaliação da corrosão em juntas soldadas de fios dissimilares Ni-Ti/Ti-Mo obtidas pelo processo TIG**. Campina Grande, 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2015.

COSTA, J. D.; DE SOUSA, M. B.; ALVES, J. J. N.; EVARISTO, B. O.; QUEIROGA, R. A.; DOS SANTOS, A. X.; MACIEL, T. M.; CAMPOS, A. R. N.; DE SANTANA, R. A. C.; PRASAD, S. Effect of electrochemical bath composition on the preparation of Ni-W-Fe-P amorphous alloy. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 13, n. 3, p. 2969 – 2985, 2018.

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

DARKOWSKI, A. Preparation and properties of amorphous Co-P and Co-Ni-P films. **Surface and Coatings Technology**, v. 30, p. 131–135, 1987.

DELAHAY, P. **Double layer and electrode kinetics**. 2. ed. JOHN WILEY & SONS, INC., 1965.

DELPHINE, S.M. JAYACHANDRAN, M. SANJEEVIRAJA, C. Pulsed electrodeposition and characterisation of tungsten diselenide thin films. **Materials Chemistry and Physics**, n. 81, p. 78–83, 2003.

DELPHINE, S.M. JAYACHANDRAN, M. SANJEEVIRAJA, C. Pulsed electrodeposition and characterisation of molybdenum diselenide thin films. **Materials Research Bulletin**, n. 40, p. 135–147, 2005.

DENARO, A. R. **Fundamentos de eletroquímica**. São Paulo, Brasil: Edgar Blucher Ltda, 1974.

DHANAPAL, K.; NARAYANAN, V.; STEPHEN, A. Effect of phosphorus on magnetic property of Ni-P alloy synthesized using pulsed electrodeposition. **Materials Chemistry and Physics**, v. 166, p. 153–159, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.09.039>>.

DJOKIC, S. S. **Modern aspects of electrochemistry - electrodeposition: theory and practice**. New York, NY: Springer Science, 2010. v. 48

DJOKIĆ, S. S. Electrodeposition of Amorphous Alloys Based on the Iron Group of Metals. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 146, n. 5, p. 1824, 1999.

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**, n. 166, p. 105–110, 2003.

DONTEN, M.; CESIULIS, H.; STOJEK, Z. Electrodeposition and e properties of Ni-W, Fe-W and Fe-Ni-W amorphous. **Electrochimica Acta**, n. 45, p. 3389–3396, 2000.

DOWLING, N. **Comportamento mecânico dos materiais: tradução da 4a edição**. Elsevier Brasil, 2017.

DRYDEN, D. M.; SUN, T.; MCCORMICK, R.; HICKEY, R.; VIDU, R.; STROEVE, P. Anomalous Deposition of Co-Ni Alloys in Film and Nanowire Morphologies from Citrate Baths. **Electrochimica Acta**, v. 220, p. 595–600, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2016.10.073>>.

ERGENEMAN, O.; SIVARAMAN, K. M.; PANÉ, S.; PELLICER, E.; TELEKI, A.; HIRT, A. M.; BARÓ, M. D.; NELSON, B. J. Morphology, structure and magnetic properties of cobalt-nickel films obtained from acidic electrolytes containing glycine. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 3, p. 1399–1408, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2010.10.068>>.

EVARISTO, B. O., **Estudo do tratamento térmico em revestimentos de Zn-Ni-P eletrodepositados no aço API 5L X65**. Dissertação (Mestrado). Campina Grande: Programa

de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Campina Grande. 2018.

FARZANEH, M. A.; GOLOZAR, M. A. Effect of current density on deposition process and properties of nanocrystalline Ni–Co–W alloy coatings. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 489, p. 488–492, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.09.087>>.

FONTANA, M. G. **Corrosion engineering**. 3. ed. New York, NY: McGraw-Hill, 1987.

GAMBURG, Y. D.; ZANGARI, G. **Theory and practice of metal electrodeposition**. Springer Science, 2011.

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

GRUM, J.; SLABE, J. M. The use of factorial design and response surface methodology for fast determination of optimal heat treatment conditions of different Ni–Co– Mo surfaced layers. **Journal of Materials Processing Technology**, n. 155–156, p. 2026–2032, 2004.

GU, Y.; LIU, J.; QU, S.; DENG, Y.; HAN, X.; HU, W.; ZHONG, C. Electrodeposition of alloys and compounds from high-temperature molten salts. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 690, p. 228–238, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.104>>.

HEMEDA, O. M.; TAWFIK, A.; EL-SAYED, A. H.; HAMAD, M. A. Synthesis and Characterization of Semi-crystalline NiCoP Film. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, v. 28, n. 12, p. 3629–3632, 2015.

HU, J.; FANG, L.; ZHONG, P.-W.; TANG, A.-Q.; YIN, B.; LI, Y. Preparation and properties of Ni-Co-P/nano-sized Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> electroless composite coatings. **Surface and Interface Analysis**, v. 44, n. 4, p. 450–455, 2012. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/sia.3825>>.

HUI, W.; LIU, J.; CHAUG, Y. A. Study of the corrosion resistance of brush-plated Ni-Fe-W-P films. **Surface and Coatings Technology**, n. 68–69, p. 546–551, 1994.

IBACH, H. **Physics of surfaces and interfaces vol. 12**. Berlin: Springer, 2006.

JI, X.; YAN, C.; DUAN, H.; LUO, C. Effect of phosphorous content on the microstructure and erosion-corrosion resistance of electrodeposited Ni-Co-Fe-P coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 302, p. 208–214, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.06.001>>.

JONES, D. A. **Principles and prevention of corrosion**. 2. ed. Upper Saddle River, NJ: Prentice

Hall, 1996.

KINOSHITA, K. Estimation of fatigue evolution of aluminum alloy plated with electroless Ni-Co-P by using electromagnetic impedance method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 375, p. 80–86, 2015.

KITTEL, C. **Introdução à física do estado sólido**. Grupo Gen-LTC, 2000.

KRAUSE, T. Model for Nickel-Iron Alloy Electrodeposition on a Rotating Disk Electrode. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 144, n. 3, p. 960, 1997.

KUMAR, A.; KUMAR, M.; KUMAR, D. Effect of composition on electroless deposited Ni-Co-P alloy thin films as a diffusion barrier for copper metallization. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 20, p. 7962–7967, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.04.145>>.

LEE, H. B.; WUU, D. S.; LEE, C. Y.; LIN, C. S. Synergy between corrosion and wear of electrodeposited NiP coating in NaCl solution. **Tribology International**, v. 44, n. 12, p. 1603–1609, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2011.04.011>>.

LEW, K. S.; RAJA, M.; THANIKAIKARASAN, S.; KIM, T.; KIM, Y. D.; MAHALINGAM, T. Effect of pH and current density in electrodeposited Co-Ni-P alloy thin films. **Materials Chemistry and Physics**, v. 112, n. 1, p. 249–251, 2008.

LI, D.; WU, C.; WANG, Q.; CHOPART, J.; HE, J.; FRAN CZAK, A.; LEVESQUE, A. Effects of High Magnetic Field Postannealing on Microstructure and Properties of Pulse Electrodeposited Co-Ni-P Films. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2016, p. 1–6, 2016.

LI, H.; LI, H.; DENG, J. The crystallization process of ultrafine Ni-B amorphous alloy. **Materials Letters**, n. 50, p. 41–46, 2001.

LI, L.; ZHANG, Y.; DENG, S.; CHEN, Y. Effect of ammonium on low-temperature electrodeposition of Ni-P alloys. **Materials Letters**, v. 57, n. 22–23, p. 3444–3448, 2003.

LI, W.; XIONG, D.; GAO, X.; SONG, W. G.; XIA, F.; LIU, L. Self-supported Co-Ni-P ternary nanowire electrodes for highly efficient and stable electrocatalytic hydrogen evolution in acidic solution. **Catalysis Today**, v. 287, p. 122–129, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2016.09.007>>.



LIETZYKE, M. H.; HOLT, M. L. Codeposition of tungsten and iron from an aqueous ammoniacal citrate bath. **Trans. Electrochemical Society**, n. 94, p. 252–261, 1948.

LIMA-NETO, P. de; CORREIA, A. N.; SANTANA, R. A. C.; COLARES, R. P.; BARROS, E. B.; CASCIANO, P. N. S.; VAZ, G. L. Morphological, structural, microhardness and electrochemical characterisations of electrodeposited Cr and Ni-W coatings. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 6, p. 2078–2086, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2009.11.037>>.

LOWENHEIM, F. A. **Modern electroplating**. 3. ed. New York, NY: John Willey & Sons, 1974.

LOWENHEIM, F. A. **Electroplanting**. New York, NY: McGraw-Hill, 1978.

MA, C.; WANG, S. C.; WANG, L. P.; WALSH, F. C.; WOOD, R. J. K. The electrodeposition and characterisation of low-friction and wear-resistant Co-Ni-P coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 235, p. 495–505, 2013.

MACDONALD, D. D.; SUN, A. An electrochemical impedance spectroscopic study of the passive state on Alloy-22. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 1767–1779, 2006.

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 Brazilian Chemical Society**, n. 13, p. 522–528, 2002.

MATEUS, N. B.; BARBIN, D.; CONAGIN, A. Viabilidade de uso do delineamento composto central. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 23, n. 6, p. 1537–1546, 2001. Disponível em: <<http://eduem.uem.br/ojs/index.php/ActaSciTechnol/article/view/2795%5Cnhttp://eduem.uem.br/ojs/index.php/ActaSciTechnol/article/download/2795/1850%5Cnhttp://eduem.uem.br/ojs/index.php/ActaSciTechnol/article/viewArticle/2795>>.

MATSUDA, H.; TAKANO, O.; GRUNDY, P. J. The magnetic properties of electroless CoP films deposited under ultrasonic radiation. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 116, n. 1–2, p. 143–146, 1992.

MCCAFFERTY, E. **Introduction to corrosion science**. London: Springer Science, 2010.

METROHM AUTOLAB. **PGSTAT302N**. Disponível em: <<https://www.metrohm-autolab.com/Products/Echem/NSeriesFolder/PGSTAT302N>>. Acesso em: 9 fev. 2019.

MONTGOMERY, D. **Design and analysis of experiments**. 8. ed. JOHN WILEY & SONS, INC., 2008.

MOONEY, T. Electroplated Coatings. In: **ASM Handbook Corrosion Vol 13A: Fundamentals, Testing, and Protection**. ASM International, 2003. p. 772–785.

MYUNG, N. V.; PARK, D. Y.; YOO, B. Y.; SUMODJO, P. T. A. Development of electroplated magnetic materials for MEMS. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 265, n. 2, p. 189–198, 2003.

NACE INTERNATIONAL. **Standard practice control of external corrosion on underground or submerged metallic piping systems**. NACE International, 2013.

NARAYANAN, T. S. N. S.; SELVAKUMAR, S.; STEPHEN, A. Electroless Ni-Co-P ternary alloy deposits: Preparation and characteristics. **Surface and Coatings Technology**, v. 172, n. 2–3, p. 298–307, 2003.

NATISHAN, P. Introduction to Corrosion Resistance of Bulk Materials. In: **ASM Handbook Corrosion Vol 13A: Fundamentals, Testing, and Protection**. ASM International, 2003. p. 687–688.

NEFEDOV, V.I.; POZDEEVESCA, P. P. ESCA and X-RAY Spectroscopy study of Ni-Mo-B and Ni-Mo-P metallic glasses. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, n. 40, p. 11–25, 1986.

NELSON, D. R. Um bom artigo introdutório sobre quase-cristais. **Scientific American**, 1986.

NG, P. K. Structure and Crystallization of Nickel-Phosphorus Alloys Prepared by High-Rate Electrodeposition. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 135, n. 6, p. 1376, 1988.

OLIVEIRA, A. L. M.; COSTA, J. D.; DE SOUSA, M. B.; ALVES, J. J. N.; CAMPOS, A. R. N.; SANTANA, R. A. C.; PRASAD, S. Studies on electrodeposition and characterization of the Ni-W-Fe alloys coatings. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 619, p. 697–703, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.09.087>>.

ORINÁKOVÁ, R.; ORINÁK, A.; VERING, G.; TALIAN, I.; SMITH R., M.; ARLINGHAUS H., F. Influence of pH on the electrolytic deposition of Ni–Co films. **Science Direct**, n. 516, p. 3045–3050, 2008.

PARENTE, M. M. V; MATTOS, O. R.; DIÁAZ, S. L.; NETO, P. L.; MIRANDA, F. J. F.

Electrochemical characterization of Ni-P and Ni-Co-P amorphous alloy deposits obtained by electrodeposition. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 31, p. 677–683, 2001.

PARK, D. Y.; MYUNG, N. V.; SCHWARTZ, M.; NOBE, K. Nanostructured magnetic CoNiP electrodeposits: Structure-property relationships. **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 18, p. 2893–2900, 2002.

PEI, Y.; YANG, Y.; ZHANG, F.; DONG, P.; BAINES, R.; GE, Y.; CHU, H.; AJAYAN, P. M.; SHEN, J.; YE, M. Controlled Electrodeposition Synthesis of Co-Ni-P Film as a Flexible and Inexpensive Electrode for Efficient Overall Water Splitting. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 9, n. 37, p. 31887–31896, 2017.

POROCH-SERITAN, M.; GUTT, S.; GUTT, G.; CRETESCU, I.; COJOCARU, C.; SEVERIN, T. Design of experiments for statistical modeling and multi-response optimization of nickel electroplating process. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 89, n. 2, p. 136–147, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2010.05.010>>.

POYNER, J. A. **Electroplating**. 4. ed.

PRASAD, S. **Otimização e controle de banhos para a eletrodeposição de ligas**. 1996. Universidade Federal de Campina Grande, 1996.

ROBERGE, P. R. **Handbook of corrosion engineering**. New York, NY: McGraw-Hill, 1999.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. E. **Planejamento de experimentos e otimização de processos**. 1. ed. Campinas: Editora Unicamp, 2009.

SANTANA, R. A. C. de; LUIZ, A.; OLIVEIRA, M. De. ESTUDO DA OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DO BANHO PARA ELETRODEPOSIÇÃO DA LIGA DE Ni-Cu-W. In: X Encontro Latino Americano de Iniciação Científica e VI Encontro Latino Americano de Pós-Graduação – Universidade do Vale do Paraíba, **Anais**. 2006.

SANTANA, R. A. C.; OLIVEIRA, A. L. M.; CAMPOS, A. R. N.; PRASAD, S. Otimização das condições operacionais para eletrodeposição da liga Co-Mo, utilizando planejamento experimental. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2, n. 1, p. 1–9, 2007a.

SANTANA, R. A. C.; PRASAD, S.; MOURA, E. S.; CAMPOS, A. R. N.; SILVA, G. P.; LIMA-NETO, P. Studies on electrodeposition of corrosion resistant Ni-Fe-Mo alloy. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 7, p. 2290–2296, 2007b.

SANTANA, R. A. C.; PRASAD, S.; SANTANA, F. S. M. Revestimento eletrolítico com uma liga amorfa de Ni-W-B, resistente à corrosão e ao desgaste. **Ecletica Química**, v. 28, n. 1, p. 69–76, 2003.

SCHLESINGER, M.; PAUNOVIC, M. **Modern electroplating**. 5. ed. JOHN WILEY & SONS, INC., 2010.

SCHWEITZER, P. A. **Fundamentals of corrosion : mechanisms, causes, and preventative methods**. 4. ed. Boca Raton, USA: Taylor & Francis Group, 2010.

SEDRIKS, A. J. Corrosion Resistance of Stainless Steels and Nickel Alloys. In: **ASM Metals Handbook Volume 13A Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection**. p. 697–702.

SHIMADZU. **Shimadzu Energy dispersive X-ray Fluorescence Spectrometer [X-ray Fluorescence Spectrometer EDX series EDX-720/ EDX-800HS/ 900HS] | Complete list of the winners | Good Design Award**. Disponível em: <<https://www.g-mark.org/award/describe/36018?token=tBhmzFaiSS>>. Acesso em: 9 fev. 2019.

SHIMADZU. **Difratômetro de Raios X XRD-6100 : SHIMADZU**. Disponível em: <<http://www.shimadzu.com.br/analitica/produtos/difratometros/xrd-6100.shtml>>. Acesso em: 9 fev. 2019.

SOMERS, B. R. Introduction to the Selection of Carbon and Low-Alloy Steels. In: **ASM Metals Handbook Volume 6 - Welding, Brazing and Soldering**. [s.l.] ASM International, 2003. p. 1060–1070.

SOUSA, M. B. **Estudo da caracterização da liga Cu-Zn-Ni obtida pelo processo da eletrodeposição**. Dissertação (Mestrado). Campina Grande: Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande. 2015.

SRIRAMAN, K. R.; RAMAN, S. G. S.; SESHADRI, S. K. Influence of crystallite size on the hardness and fatigue life of steel samples coated with electrodeposited nanocrystalline Ni-W alloys. **Materials Letters**, v. 61, n. 3, p. 715–718, 2007.

SZPUNAR, B.; AUS, M.; CHEUNG, C.; ERB, U.; PALUMBO, G.; SZPUNAR, J. A. Magnetism in nanostructured Ni-P and Co-W alloys. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 187, n. 3, p. 325–336, 1998.

TIAN, L.; XU, J.; QIANG, C. The electrodeposition behaviors and magnetic properties of Ni-Co films. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 10, p. 4689–4694, 2011. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.12.123>>.

TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica: princípios e aplicações**. São Paulo, Brasil: EDUSPB, 1998.

VILLARROEL, V.; AOKI, I. V.; GUEDES, I. C. Avaliação do filme formado por molibdato de sódio sob o aço carbono ABNT 1005 em meio de água do sistema de resfriamento industrial quanto às características de inibição da corrosão. In: COTEQ-050. In: 25° CONBRASCORR (Congresso Brasileiro de Corrosão), Salvador, BA. **Anais...** Salvador, BA: 2007.

WANG, C. B.; WANG, D. L.; CHEN, W. X.; WANG, Y. Y. Tribological properties of nanostructured WC/CoNi and WC/CoNiP coatings produced by electro-deposition. **Wear**, v. 253, n. 5–6, p. 563–571, 2002.

WANG, L.; GAO, Y.; XUE, Q.; LIU, H.; XU, T. A novel electrodeposited Ni-P gradient deposit for replacement of conventional hard chromium. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 12–13, p. 3719–3726, 2006.

WEST, A. R. **Basic solid state chemistry and its applications**. New York: JOHN WILEY & SONS, INC., 1970.

WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. 1. ed. São Paulo, Brasil: Edusp, 2003.

WU, C.; WANG, K.; LI, D.; LOU, C.; ZHAO, Y.; GAO, Y.; WANG, Q. Tuning microstructure and magnetic properties of electrodeposited CoNiP films by high magnetic field annealing. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 416, p. 61–65, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.05.002>>.

WU, F. C.; HAMADA, M. **Experiments: planning, analysis, and parameter design optimization**. New York, NY: John Wiley and Sons, Inc., 2000.

WYCKOFF, R. W. G. **Crystal structures**. Interscience Publishers, 1965.

YAN, Y.; TIAN, Y.; HAO, M.; MIAO, Y. Synthesis and characterization of cross-like Ni-Co-P microcomposites. **Materials and Design**, v. 111, p. 230–238, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2016.08.094>>.

YANG, Y.; BALARAJU, J. N.; HUANG, Y.; LIU, H.; CHEN, Z. Interface reaction between an electroless Ni-Co-P metallization and Sn-3.5Ag lead-free solder with improved joint reliability. **Acta Materialia**, v. 71, p. 69–79, 2014. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2014.02.026>>.

YOU, Y. H.; GU, C. D.; WANG, X. L.; TU, J. P. Electrodeposition of Ni-Co alloys from a deep eutectic solvent. **Surface and Coatings Technology**, v. 206, n. 17, p. 3632–3638, 2012.

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

YOUNG, C. B. F.; STRUYK, C. Deposition of nickel-cobalt alloys from chloride solutions. **Trans. Electrochemical Society**, n. 89, p. 383–412, 1946.

YU, J.; LI, Q.; LI, Y.; XU, C. Y.; ZHEN, L.; DRAVID, V. P.; WU, J. Ternary Metal Phosphide with Triple-Layered Structure as a Low-Cost and Efficient Electrocatalyst for Bifunctional Water Splitting. **Advanced Functional Materials**, v. 26, n. 42, p. 7644–7651, 2016.

YUAN, J.; WANG, J.; GAO, Y.; MAO, J.; HU, W. Preparation and magnetic properties of Ni-Co-P-Ce coating by electroless plating on silicon substrate. **Thin Solid Films**, v. 632, p. 1–9, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2017.04.038>>.

YUN, K.-S.; PARK, C.-J. Hydrogen Generation for Fuel Cells from an Alkaline NaBH<sub>4</sub> Solution using Co-Ni-P Catalysts Electrodeposited on TiO<sub>2</sub> Nanotube Substrate. **Electronic Materials Letters**, v. 6, n. 4, p. 173–176, 2010. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.3365/eml.2010.12.173>>.

ZAMANI, M.; AMADEH, A.; LARI BAGHAL, S. M. Effect of Co content on electrodeposition mechanism and mechanical properties of electrodeposited Ni-Co alloy. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 26, n. 2, p. 484–491, 2016. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326\(16\)64136-5](http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326(16)64136-5)>.

ZOIKIS-KARATHANASIS, A.; PAVLATOU, E. A.; SPYRELLIS, N. Pulse electrodeposition of Ni-P matrix composite coatings reinforced by SiC particles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 494, n. 1–2, p. 396–403, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.01.057>>.