

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**DESENVOLVIMENTO DE LIGAS ESPECIAIS RESISTENTES
À CORROSÃO PARA O REVESTIMENTO DE DUTOS,
RESERVATÓRIOS E EQUIPAMENTOS LIGADOS AO
PETRÓLEO E DERIVADOS**

RENATO ALEXANDRE COSTA DE SANTANA

CAMPINA GRANDE – PB
DEZEMBRO 2003

**DESENVOLVIMENTO DE LIGAS ESPECIAIS RESISTENTES
À CORROSÃO PARA O REVESTIMENTO DE DUTOS,
RESERVATÓRIOS E EQUIPAMENTOS LIGADOS AO
PETRÓLEO E DERIVADOS**

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

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: OPERAÇÕES E PROCESSOS

**Prof. Dr. Shiva Prasad
Orientador**

**Prof. Dr. Eudésio de Oliveira Vilar
Co-Orientador**

**CAMPINA GRANDE – PB
2003**



S231d Santana, Renato Alexandre Costa de
Desenvolvimento de ligas especiais resistentes a corrosão para o revestimento de dutos, reservatórios e equipamentos ligados ao petróleo e derivados / Renato Alexandre Costa de Santana. - Campina Grande, 2003.
75 f. : il.

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

1. Eletroquímica 2. Eletrodeposição 3. Corrosão 4. Ligas de Ni-W I. Prasad, Shiva II. Vilar, Eudesio de Oliveira III. Universidade Federal de Campina Grande - Campina Grande (PB) IV. Título

CDU 66.087.2(043)

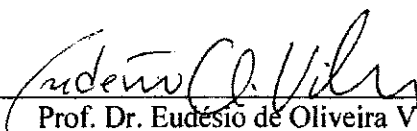
**DESENVOLVIMENTO DE LIGAS ESPECIAIS RESISTENTES
À CORROSÃO PARA O REVESTIMENTO DE DUTOS,
RESERVATÓRIOS E EQUIPAMENTOS LIGADOS AO
PETRÓLEO E DERIVADOS**

Dissertação Aprovada em: 19 /12 / 2003

Banca Examinadora



Prof. Dr. Shiva Prasad
Orientador



Prof. Dr. Eudésio de Oliveira Vilar
Co-Orientador



Profª. Dra. Flora Nely Bravo de Nahui
Examinadora



Dr. Álvaro Augusto Oliveira Magalhães
Examinador

À Ana Regina N.C. de Santana,
À Rennan Campos de Santana,

Dedico.

A Anna Beatriz ,
Aos meus irmãos,
A meus pais Moacy e Antônia,

Ofereço.

*“Ainda que eu fale as línguas dos homens e dos anjos,
se não tiver amor,
serei como bronze que soa, ou
como címbalo que retine”*

(Drummond, H – O Dom Supremo)

AGRADECIMENTOS

A Deus, sem O qual nada seria possível, e através Dele venci mais uma etapa de minha vida.

Ao Prof. Shiva Prasad, pela sabedoria na orientação, amizade, e confiança constante ao longo desta pesquisa.

Ao Prof. Eudésio O. Vilar, pela participação e valiosas sugestões.

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

A coordenadora do Programa de Recursos Humanos PRH 25, Wilma Carvalho.

Ao Prof. Pedro Lima e Gecílio Perreira da Silva, da UFC, pela ajuda nas análises de EDX, MEV e medidas de corrosão, realizadas no Laboratório de Eletroquímica do Departamento de Físico-Química da UFC.

Ao grupo de pesquisa do Laboratório de Eletroquímica e Eletroanalítica do Departamento de Engenharia Química da UFCG.

Aos colegas do curso de Pós-graduação pela ajuda, amizade e compreensão.

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

RESUMO

A corrosão é responsável por grande parte dos acidentes com petróleo que vêm ocorrendo ultimamente, em especial nos casos de corrosão de oleodutos, gasodutos, tubulações que transportam derivados de petróleo e produtos químicos, camisas metálicas para poços de petróleo, navios e embarcações, equipamentos industriais, tanques de armazenamentos de óleo, de derivados de petróleo e de produtos químicos e muitas outras instalações importantes, causando prejuízo incalculáveis ao meio ambiente. Por isso, faz-se necessário o desenvolvimento de materiais avançados que visem combater ou amenizar o efeito da corrosão. O estudo proposto tem como finalidade otimizar os parâmetros operacionais para eletrodeposição da liga de Ni-W-B e Co-W-B, e caracterizar quanto a sua resistência à corrosão. O banho eletroquímico utilizado na eletrodeposição da liga de Ni-W-B foi constituído dos seguintes reagentes: sulfato de níquel, tungstato de sódio, fosfato de boro, citrato de sódio e 1-dodecilsulfato de sódio. O banho eletroquímico utilizado na eletrodeposição da liga de Co-W-B foi constituído de: sulfato de cobalto, tungstato de sódio, fosfato de boro, citrato de sódio e 1-dodecilsulfato de sódio. Foi utilizado na realização dos experimentos um pH de 9,0, que foi ajustado adicionando-se hidróxido de amônio ou ácido sulfúrico. Os filmes da liga de Ni-W-B e Co-W-B foram eletrodepositados inicialmente sobre um substrato de cobre, em seguida sobre a superfície de amostra de dutos de aço-carbono API 5L, com área superficial de 8 cm^2 e $11,8 \text{ cm}^2$, respectivamente. O anodo consistia de uma malha cilíndrica de platina. Dentro das faixas utilizadas para o estudo das variáveis, pode-se afirmar que: para a liga de Ni-W-B os valores ótimos para densidade de corrente foram de 20 mA/cm^2 , temperatura de $70 \text{ }^\circ\text{C}$ e agitação mecânica de 15 rpm, obtendo-se uma eficiência de deposição de 50%; para a liga de Co-W-B os valores ótimos para densidade de corrente foram de 20 mA/cm^2 , temperatura de $70 \text{ }^\circ\text{C}$ e agitação mecânica de 15 rpm, obtendo-se uma eficiência de deposição de 35%. As eletrodeposições realizadas nas amostras de dutos apresentaram o mesmo comportamento das eletrodeposições feitas no substrato de cobre, para ambas as ligas estudadas. A liga de Ni-W-B apresentou características superiores à liga de Co-W-B, principalmente relacionadas a resistência à corrosão. Faz-se necessário uma nova investigação para minimizar as fissuras presentes tanto na liga de Ni-W-B, quanto na liga de Co-W-B.

ABSTRACT

Corrosion is responsible for major part of accidents with petroleum occurring currently, specially in the cases of corrosion of oil pipes, gas pipes, tubes used for transporting chemical products and petroleum derivatives, metallic cases for petroleum wells, ships and boats, industrial equipments, tanks for storage of oil, petroleum derivatives and chemical products and many other important installations, causing incalculable damage to the environment. Therefore, it is necessary to develop advanced materials, which seek to combat or decrease the effect of corrosion. The proposed study aims at optimization of operational parameters for electrodeposition of Ni-W-B and Co-W-B alloys, and characterization regarding their resistance against corrosion. The electrochemical bath used for electrodeposition of Ni-W-B alloy was composed of the following reagents: nickel sulfate, sodium tungstate, boron phosphate, sodium citrate and 1-Na-dodecylsulfate. The electrochemical bath used for electrodeposition Co-W-B alloys was composed of cobalt sulfate, sodium tungstate, boron phosphate, sodium citrate and 1-Na-dodecylsulfate. The study was performed at 9.0 pH, which was adjusted by ammonium hydroxide or sulfuric acid. The films of Ni-W-B and Co-W-B alloys were initially electrodeposited on a copper substrate, and then on the on the surface of a pipe sample carbon steel API 5L, with surface area of 8.0 cm² and 11.8 cm², respectively. The anode used was made of cylindrical Pt-gauze. Within the range studied, it can be affirmed that: for Ni-W-B alloy the optimized values of current density 20 mA/cm², temperature 70 °C and mechanical agitation 15 rpm, giving a deposition efficiency of 50%; and for Co-W-B alloy the optimized values of current density 20 mA/cm², temperature 70 °C and mechanical agitation 15 rpm, giving a deposition efficiency of 35%. The electrodepositions realized on the pipe samples presented similar behavior to those deposited on the copper substrates for both alloys studied. The Ni-W-B alloy present better characteristics the Co-W-B alloy, principally in relation to the resistance against corrosion. A further study is necessary for elimination of microcracks present on the deposition of Ni-W-B and Co-W-B alloys.

LISTA DE FIGURAS

Fig. 01 - Esquema de um sistema eletroquímico galvânico com ponte salina.....	07
Fig. 02 - Representação esquemática da estrutura da dupla camada elétrica aceita atualmente.....	07
Fig. 03 - Esquema da corrosão generalizada mostrando o surgimento de áreas anódica e catódicas na superfície do metal exposto ao meio corrosivo.....	22
Fig. 04 - Exemplo de corrosão generalizada em um dinamômetro de sustentação das tubulações de condução de vapor de uma das caldeiras da Usina Termoeletrica de Piratininga.....	23
Fig. 05 - Representação gráfica da lei de Tafel.....	30
Fig. 06 - Curva de polarização esquemática em escala linear.....	32
Fig. 07 - Representação esquemática dos equipamentos utilizados na eletrodeposição.....	41
Fig. 08 - Superfície de resposta da eficiência de deposição do sistema em função da densidade de corrente e da temperatura com pH 9,0 e agitação de 15 rpm.....	47
Fig. 09 - Superfície de resposta da eficiência de deposição do sistema em função da densidade de corrente e da agitação mecânica com temperatura de 70 °C e pH 9,0.....	48
Fig. 10 - Superfície de resposta da eficiência de deposição do sistema em função da densidade de corrente e do pH com temperatura de 70 °C e agitação de 15 rpm.....	50
Fig. 11 - Superfície de resposta da eficiência de deposição do sistema em função da temperatura e do pH com densidade de corrente de 20 mA/cm ² e agitação de 15 rpm.....	50
Fig. 12 - MEV da superfície da liga de Ni-W-B com ampliação de 500x e 1000x.....	52
Fig. 13 - MEV da secção transversal da superfície da liga de Ni-W-B, com ampliação de 1000x e 2000x.....	53
Fig. 14 - Espectro de EDX da liga de Ni-W-B.....	54
Fig. 15 - Difração de raios X de uma liga amorfa de Ni-W-B, com 35.2µm de espessura, depositada sobre um substrato de cobre, com o banho	

eletrolítico e os parâmetros operacionais otimizados.....	55
Fig. 16 - Representa a comparação da eficiência de deposição entre o substrato de cobre e o duto de aço carbono.....	55
Fig. 17 - Superfície de resposta da eficiência de deposição do sistema em função da densidade de corrente e da temperatura com pH 9.0 e agitação de 15 rpm.....	57
Fig. 18 - Superfície de resposta da eficiência de deposição do sistema em função da densidade de corrente e da temperatura com pH 9.0 e agitação de 15 rpm.....	57
Fig. 19 - Superfície de resposta da eficiência de deposição do sistema em função da densidade de corrente e do pH com temperatura de 70 °C e agitação de 15 rpm....	59
Fig. 20 - Superfície de resposta da eficiência de deposição do sistema em função da temperatura e do pH com densidade de 20 mA/cm ² e temperatura de 70 °C....	59
Fig. 21 - MEV da superfície da liga de Co-W-B com ampliação de 1000x e 2000x.....	61
Fig. 22 - MEV da secção transversal da superfície da liga de Co-W-B com ampliação de 1000x e 2000x.....	62
Fig. 23 - Espectro de EDX da liga de Co-W-B.....	63
Fig. 24 - Difração de raios X de uma liga amorfa de Co-W-B, com 15,5 µm de espessura, depositada sobre um substrato de cobre, com o banho eletrolítico e os parâmetros operacionais otimizados....	64
Fig. 25 - Representa a comparação da eficiência de deposição entre o substrato de cobre e o duto de aço carbono.....	64
Fig. 26 – Curva de polarização anódica para a liga de Co-W-B sobre o substrato de cobre....	65
Fig. 27 – Curva de polarização anódica para a liga de Ni-W-B sobre o substrato de cobre....	66
Fig. 28 – Diagrama de impedância referente ao ponto (a) da curva de polarização anódica da liga de Ni-W-B e Co-W-B respectivamente.....	67
Fig. 29 – Diagrama de impedância referente ao ponto (b) da curva de polarização anódica da liga de Ni-W-B e Co-W-B respectivamente.....	67
Fig. 30 – Diagrama de impedância referente ao ponto (c) da curva de polarização anódica da liga de Ni-W-B e Co-W-B respectivamente.....	68
Fig. 31 – Diagrama de impedância referente ao ponto (d) da curva de polarização anódica da liga de Ni-W-B e Co-W-B respectivamente.....	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 01- Composição do banho eletrolítico da liga Ni-W-B.....	37
Tabela 02- Composição do banho eletrolítico da liga Co-W-B.....	38
Tabela 03 - Matriz de planejamento fatorial completo 2 ⁴	40
Tabela 04 - Valores codificados e reais das variáveis de entrada.....	40
Tabela 05 – Composição da superfície do depósito da liga de Ni-W-B.....	54
Tabela 06 – Composição da superfície do depósito da liga de Co-W-B.....	63
Tabela 07 - Dados de corrosão de polarização de potenciodinâmicas.....	66

ÍNDICE

RESUMO

ABSTRACT

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 1

1 - Introdução.....	01
1.1 - Justificativa.....	04
1.2 - Objetivo.....	04
1.2.1 - Objetivo Geral.....	04
1.2.2 - Objetivos Específicos.....	04

CAPÍTULO 2

2 - Revisão bibliográfica.....	06
2.1 - Eletroquímica.....	06
2.2 - Potencial do eletrodo.....	07
2.3 - Polarização.....	09
2.4 - Transferência de massa em células com passagem de corrente.....	10
2.4.1 - Difusão.....	11
2.4.2 - Convecção.....	11
2.4.3 - Migração.....	12
2.5 - Eletrodeposição.....	12
2.6 - Parâmetros do sistema.....	15

2.6.1 - Composição do banho.....	15
2.6.2 - Efeito do pH.....	16
2.6.3 - Efeito da temperatura.....	16
2.6.4 - Efeito da densidade de corrente.....	17
2.6.5 - Efeito da agitação mecânica.....	19
2.7 - Eficiência catódica.....	19
2.8 - Corrosão.....	20
2.8.1-Tipos de corrosão.....	21
2.8.1.1 - Corrosão generalizada.....	21
2.8.1.2 - Corrosão Galvânica.....	23
2.8.1.3 - Corrosão em frestas.....	24
2.8.1.4 – Corrosão por pite.....	25
2.8.1.5 -Corrosão intergranular.....	26
2.8.1.6 - Corrosão seletiva.....	26
2.8.1.7 - Corrosão-erosão.....	27
2.8.1.8 - Corrosão sob tensão.....	27
2.9 - Ensaio de corrosão eletroquímicos.....	28
2.9.1 - Extrapolação das retas de Tafel.....	28
2.9.2 - Resistência de polarização.....	30
2.9.3 - Impedância eletroquímica.....	31
2.10 - Propriedades do molibdênio e do tungstênio.....	32
2.11 - Dutos industriais.....	34

CAPÍTULO 3

3 - Materiais e métodos.....	36
3.1 - Preparação do banho eletrolítico.....	36
3.1.1 - Preparação do banho eletrolítico da liga de Ni-W-B.....	36
3.1.2 - Preparação do banho eletrolítico da liga de Co-W-B.....	37
3.2 - Preparação do substrato para eletrodeposição.....	38

3.3 - Planejamento Experimental.....	29
3.4 – Eletrodeposição.....	41
3.5 - Cálculo da eficiência de deposição.....	41
3.6 - Caracterização das ligas.....	44
3.6.1 - Difratomia de raio-X.....	44
3.6.2 - Energia dispersiva de raio-X.....	44
3.6.3 - Microscopia eletrônica de varredura.....	44
3.6.4 - Ensaio de corrosão.....	44

CAPÍTULO 4

4 - Resultados e discussão.....	46
4.1 - Otimização e caracterização da liga de Ni...-W-B.....	46
4.1.1 - Efeito da densidade de corrente.....	46
4.1.2 - Efeito da temperatura.....	48
4.1.3 - Efeito da agitação mecânica.....	49
4.1.4 - Efeito do pH.....	49
4.1.5 - Aparência do depósito.....	51
4.1.6 - Comparação entre o substrato de cobre e o duto de aço-carbono.....	55
4.2 - Otimização e caracterização da liga de Co-W-B.....	56
4.2.1 - Efeito da densidade de corrente.....	56
4.2.2 - Efeito da temperatura.....	58
4.2.3 - Efeito da agitação mecânica.....	58
4.2.4 - Efeito do pH.....	58
4.2.5 - Aparência do depósito.....	60
4.2.6 - Comparação entre o substrato de cobre e o duto de aço-carbono.....	64
4.3. - Resistência à corrosão.....	65

CAPÍTULO 5

5 - Conclusões.....	69
---------------------	----

CAPÍTULO 6

6 - Perspectivas.....	70
-----------------------	----

CAPÍTULO 7

7 - Referências Bibliográficas.....	71
-------------------------------------	----

Capítulo 1

1 - Introdução

A tarefa de escolher materiais para determinados equipamentos ou estruturas é bastante árdua, devido à grande variedade de materiais disponíveis, como por exemplo, os metais e suas ligas, os materiais poliméricos (plásticos e borrachas) e os materiais compósitos (cerâmica e madeira). Segundo Burns & Brandey (1995), existem aproximadamente, oitenta metais puros, podendo-se obter, com boa parte destes, aproximadamente 40.000 ligas metálicas, cada uma apresentando diferentes propriedades e, naturalmente, diferentes custos. O material ideal será aquele que apresentar as propriedades desejadas, com o menor custo possível e, ainda, uma maior durabilidade. As propriedades físicas e mecânicas como dureza, resistência ao impacto, ductilidade, condutividade elétrica e térmica, soldabilidade etc., são intrínsecas aos materiais e, de certa forma, previsíveis. Na maioria dos metais e suas ligas, estes dados podem ser facilmente encontrados em literaturas ou determinados experimentalmente.

Entretanto, a durabilidade dos materiais, especificamente aqueles relacionados com a resistência à corrosão, depende tanto da natureza do meio em que os mesmos ficarão expostos, como das condições de exposição, sendo por isso de difícil previsão (Nace, 1975).

Os problemas de corrosão são freqüentes e ocorrem nas mais variadas atividades, como por exemplo, nas indústrias químicas, petrolíferas, petroquímicas, navais, nas construções civis e automobilísticas, nos meios de transportes (aéreo, ferroviário, metroviário, marítimo, rodoviário) e nos meios de comunicação (sistemas de telecomunicações), na odontologia (restaurações metálicas, aparelho de prótese), na medicina (ortopedia) e em obras de arte (monumentos e esculturas) (Kasimoto et al., 1991).

A consequência da corrosão pode ser apenas de ordem econômica como é o caso da corrosão em tubulações residenciais, veículos, eletrodomésticos etc., acarretando prejuízo econômico devido à manutenção ou substituição dos materiais corroídos. Em outros casos a corrosão poderá ocasionar graves acidentes com consequências sérias, tanto para a preservação da natureza, quanto do homem, como por exemplo, perfuração de tubulações de condução de gases combustíveis podendo causar incêndios ou contaminação, queda de

pontes e viadutos. Pode-se verificar, portanto, que a corrosão é importante tanto do ponto de vista tecnológico como do ponto de vista social (Gentil, 1996).

O processo da corrosão ocorre na superfície do metal e nas suas estruturas sob a influência do meio ambiente. As camadas protetoras, por outro lado, constituem uma importante prevenção contra a corrosão, particularmente contra a corrosão atmosférica. As principais camadas protetoras orgânicas são as tintas e os plásticos. As camadas protetoras inorgânicas mais relevantes são os metais, as películas de óxidos, os filmes de sais, os esmaltes etc.

As camadas metálicas protetoras são aplicadas por imersão a quente, cementação, revestimento mecânico, eletrodeposição, condensação de vapor do metal e pulverização do metal. Em consequência do desenvolvimento dos geradores de corrente contínua a prática da eletrodeposição tornou-se o processo mais utilizado para a proteção dos metais (Wolyneec, 1998).

A eletrodeposição é o processo pelo qual um revestimento metálico é aplicado sobre uma superfície através de uma corrente elétrica, geralmente contínua. A deposição pode ser feita em superfície condutora (metais e ligas metálicas: aço carbono, latão) ou não-condutores (plásticos, couro, madeira) (Landau, 1980).

Com o propósito de se obter propriedades específicas, dois ou mais metais podem ser codepositados como uma liga metálica, resultando propriedades superiores àquelas oriundas da eletrodeposição de um simples metal. Em relação à eletrodeposição de um único metal, as ligas depositadas apresentam-se mais densas e mais duras, mais resistentes à corrosão em determinadas faixas de composição, melhores em propriedades magnéticas e mais adequadas para um posterior revestimento por eletrodeposição (Metal Handbook, 1987). Os eletrodepósitos de níquel-cromo, por exemplo, são decorativos, melhorando a resistência à corrosão e proporcionam durabilidade e resistência à abrasão do metal subjacente.

A eletrodeposição geralmente é efetuada com soluções aquosas, utilizando sais simples ou complexos, ou pelo emprego de banhos de sais fundidos, se bem que estes sejam incomuns. O eletrólito da eletrodeposição, geralmente conhecido como banho eletrolítico, contém primariamente os íons que vão ser depositados associados a vários constituintes. Ditos constituintes compreendem o meio condutor necessário para o fluxo da corrente e, também funcionam como um agente tamponador para manter o pH da solução

no nível requerido. A adição de aditivos tais como agentes niveladores podem, geralmente, ser acrescentados aos banhos para prevenir pitting de hidrogênio ou a acumulação de hidrogênio no catodo. As soluções de sais complexos para eletrodeposição obviamente contêm vários complexantes, com a finalidade de manter o íon metálico como metal complexado na solução (Guimarães, 1996).

As ligas metálicas amorfas constituem uma nova classe de materiais em virtude de suas propriedades mecânicas, magnéticas, elétricas, catalíticas e de resistência à corrosão, devido a essas propriedades, decorrências diretas da estrutura homogênea, permite-se um comportamento diferente das ligas amorfas em relação às ligas cristalinas (Nagel, 1982). Historicamente, a primeira liga amorfa foi obtida por Kramer, em 1934, usando o método de deposição a vapor. Brenner et al.(1950), obtiveram as ligas por eletrodeposição. Duwez (1967), desenvolveu um método de preparação de ligas por resfriamento rápido direto do material fundido, sendo até o momento, o método mais utilizado na síntese de ligas amorfas.

A rigor, são desconhecidos todos os fatores que permitem obter uma liga amorfa eletroquimicamente. Em princípio, parece que a presença dos metalóides (como P, B, etc.) que podem ser codepositados com alguns metais de transição, gera uma série muito grande de defeitos, os quais podem provocar distorções na rede, suficientes para conferir o caráter amorfo ao material (Brenner, 1963).

Entre as ligas estudadas até o presente momento destacam-se as ligas de tungstênio e molibdênio, como estas só foram otimizadas quanto suas propriedades protetoras (aderência, porosidade, brilho, dureza e tensão interna), será feito agora o estudo da otimização dessas ligas quanto a sua resistência à corrosão (Prasad, 1993; Prasad, 1994; Prasad, 1996; Prasad 1997; Prasad et al., 2000). Também será avaliado o efeito da resistência à corrosão do metal constituintes dos dutos, que é utilizado para o transporte de óleos e gases de petróleo.

1.1 - Justificativa

A corrosão é responsável por grande parte dos acidentes com petróleo que vêm ocorrendo ultimamente, em especial no caso de corrosão de dutos, causando prejuízos incalculáveis ao meio ambiente.

Com o avanço tecnológico mundialmente alcançado, e conseqüente aumento da demanda de produção, os custos da corrosão evidentemente se elevam, tornando-se um fator de grande importância a ser considerado já na fase de projeto de grandes instalações industriais para evitar ou minimizar futuros processos corrosivos. Rudzki (1992), afirma que a corrosão representa um prejuízo anual de 150 a 375 bilhões de dólares, dos quais 15 bilhões de dólares poderiam ser evitados, e que, no Brasil, a corrosão metálica representa prejuízos entre 2,84 a 7,1 bilhões de dólares anuais, dos quais 284 milhões poderiam ser evitados. Hoje em dia convém-se estimar os custos relacionados à corrosão em 3,5 % do PNB.

Por isso faz-se necessário o desenvolvimento de materiais que visem combater ou amenizar o efeito da corrosão.

1.2 - Objetivo

1.2.1 - Objetivo Geral

O objetivo desse trabalho é desenvolver novas ligas metálicas para amenizar o efeito da corrosão em dutos, reservatórios e equipamentos que estejam ligados diretamente no processo de obtenção e transformação e transporte de petróleo e gás.

1.2.2 - Objetivos Específicos

- Desenvolver novas ligas amorfas de W com os metais do grupo do ferro;

- Otimizar os parâmetros do banho (pH, agentes surfactantes, estabilizantes, amorfizantes, complexantes e componentes da liga);
- Otimizar os parâmetros operacionais (densidade de corrente, agitação mecânica e temperatura da solução);
- Caracterizar essas ligas quanto a sua resistência à corrosão;
- Eletrodepositar essas ligas sobre os materiais (dutos, reservatórios, etc) utilizados na indústria de petróleo e caracterizá-la quanto a sua resistência à corrosão.

Capítulo 2

2 - Revisão bibliográfica

2.1 - Eletroquímica

A eletroquímica tem como seu fundamental objetivo o estudo de sistemas capazes de entregar trabalho elétrico útil a partir de reações de oxirredução (células galvânicas) ou de sistemas nos quais ocorrem processos de oxirredução ao receberem trabalho útil elétrico (eletrólise).

Galvani realizou os primeiros estudos eletroquímicos a partir de 1786. Ele observou que uma perna de rã “movia-se” quando a ela se aplicava uma diferença de potencial elétrico. Um dos pólos do elemento de descarga elétrica era fixado no nervo e o outro no músculo. Galvani imaginava que o sistema formava um capacitor, descarregando a sua eletricidade na perna.

Volta verificou que o tecido da perna permitia a passagem da eletricidade, explicando o fenômeno. Nessa época, já eram conhecidos os condutores metálicos e, portanto, o novo condutor foi reconhecido como sendo um condutor eletrolítico. Entretanto, a maior descoberta de Volta foi a pilha em 1796, formada por chumbo e prata imersos em um eletrólito.

Logo em seguida foi descoberto a eletrólise da água, envolvendo a liberação de hidrogênio e oxigênio, a proposta do mecanismo de salto protônico para condução de eletricidade em solução ácidas etc. Finalmente, em 1935 surgiram as leis de Faraday, que continuam sendo válidas até hoje, visto sua estreita relação com a estrutura fundamental da matéria. Foi Faraday quem introduziu termos eletroquímicos como íon, cátion, ânion, eletrodo, eletrólito etc., que são utilizados até hoje.

Sendo a condição de eletricidade a característica intrínseca dos materiais participantes, é apropriado considerar um sistema eletroquímico (Fig. 01), composto por; no mínimo, dois condutores eletrônicos (chamados de eletrodos) separados por um condutor eletrolítico (Denaro, 1974).

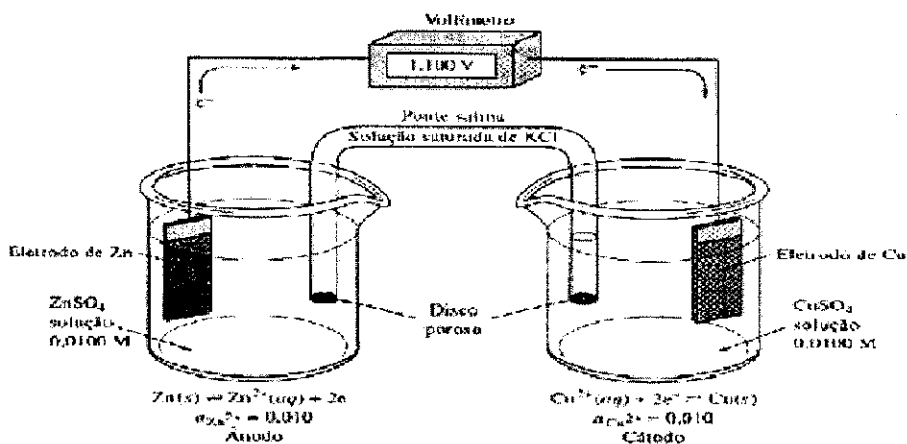


Fig. 01 – Esquema de um sistema eletroquímico galvânico com ponte salina.

2.2 - Potencial do eletrodo

Quando um metal é mergulhado numa solução aquosa, imediatamente se inicia uma reação de oxirredução, com formação dos íons dentro da solução e com a permanência dos elétrons dentro do metal. Após um certo tempo será atingido um equilíbrio entre estas reações de forma que a taxa de redução (reação catódica) se iguale à taxa de oxidação (reação anódica). Neste momento, pode-se representar, esquematicamente, a interface eletrodo/solução, descrito pelo círculo na Fig. 02, da seguinte forma:

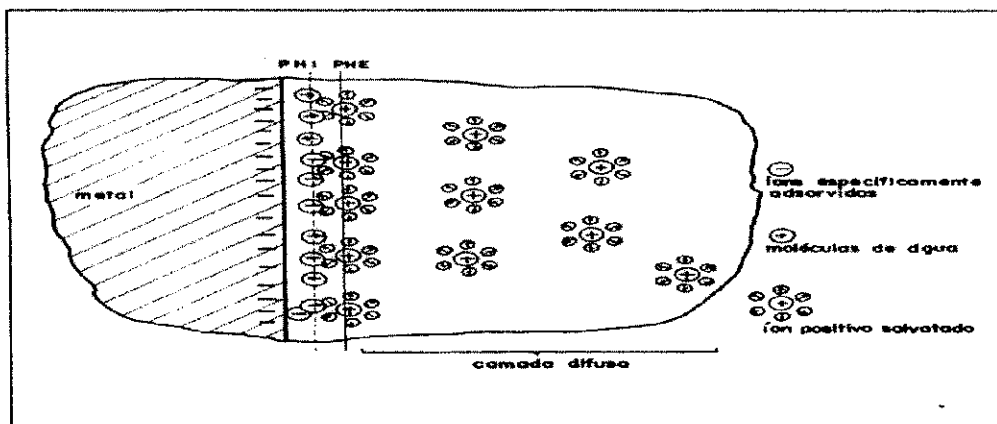


Fig. 02 - Representação esquemática da estrutura da dupla camada elétrica aceita atualmente.

onde se observam os dipolos (moléculas de água) adsorvidos na superfície do metal, bem como ânions especificamente adsorvidos, isto é, atraídos por interações químicas e não elétricas. Também estão representados os cátions metálicos que se encontram cercados por uma bainha de solvatação. Esta interface, caracterizada pela presença de um excesso de cargas negativas, em uma das fases, e de cargas positivas, na outra, é chamada de dupla camada elétrica (DCE).

Vale salientar que o equilíbrio estabelecido através da dupla camada elétrica, é dinâmico, isto é, ocorre contínua transferência de íons do metal para o eletrólito e vice-versa, ambos com a mesma velocidade, de modo a manter o excesso de cargas negativas no metal e de cargas positivas no eletrólito, inalterados com o tempo (Delahay, 1965).

O modelo mais aceita da dupla camada elétrica é a aperfeiçoada por Grahame em 1947, sua configuração esquemática pode ser observada na Fig. 02. Nota-se nesta configuração a presença da dupla camada de Helmholtz, a qual se assemelha a um condensador elétrico, e de uma camada difusa conhecida como camada de Gouy-Chapman, na qual os íons se espelham por uma distância de aproximadamente de um micro. A primeira linha, traçada paralelamente à superfície do metal, representa o plano que corta a região central das cargas dos dipolos. Este plano é denominado de Plano Interno de Helmholtz, PHI. A segunda linha traçada representa o plano que corta a região central das cargas dos cátions solvatados mais próximos da superfície do metal. Este plano é denominado de Plano Externo de Helmholtz, PHE. A região compreendida entre o PHE e a superfície do metal é denominada de Camada de Helmholtz ou simplesmente Camada Interna ou Compacta.

A região compreendida entre o PHE e a região em que a concentração de cátions solvatados passa a ser constante, isto é, no seio da solução, é denominada de Camada Difusa. A maior concentração dos cátions, nas proximidades da superfície do metal, deve-se ao fato da existência de forças de atração de origem eletrostática entre a sua carga e a da superfície do metal. Porém, devido à agitação térmica, quanto mais distante se está da superfície do metal, menor é a influência das forças de atração e, conseqüentemente, mais uniformemente estes cátions estarão distribuídos.

Observa-se, portanto, que se forma, como já comentado, uma estrutura semelhante à de um capacitor apresentando uma diferença de potencial entre a superfície do metal e a solução. Um metal que forma uma dupla camada elétrica é denominado de eletrodo.

O potencial de eletrodo é definido como potencial de célula, para uma célula que consiste do eletrodo em questão atuando como catodo e o eletrodo-padrão de hidrogênio atuando como anodo. Apesar do seu nome, um potencial de eletrodo é, na realidade, o potencial de uma célula eletroquímica que contém como anodo um eletrodo de referência cuidadosamente definido. Quando a energia do elétron do eletrodo em questão for maior do que a do eletrodo-padrão de hidrogênio, o potencial do eletrodo será negativo; quando a energia do elétron do eletrodo em questão for menor do que a do eletrodo-padrão de hidrogênio, o potencial do eletrodo será positivo (MacInnes, 1939). O potencial de eletrodo receberá denominações especiais, dependendo da natureza que ocorrem na interface metal/eletrólito (Shreir, 1977; Fontana, 1987). Tomashov (1966), dividiu o potencial de eletrodo em duas classes: os de equilíbrio e os de não equilíbrio, sendo que cada classe diferencia cinco situações dando um total de dez denominações.

2.3 – Polarização

Nas condições de equilíbrio estabelece-se, através da dupla camada, um potencial de equilíbrio que caracteriza a reação de dado eletrodo. O grau de polarização de um eletrodo é medido pela sobrevoltagem ou sobrepotencial η , que é a diferença entre o potencial de eletrodo real, E é o potencial termodinâmico ou de equilíbrio E_{eq} . Onde,

$$\eta = E - E_{eq}$$

Para η positivo tem-se uma polarização anódica e para η negativo tem-se uma polarização catódica.

Pode ocorrer que o potencial inicial seja diferente do potencial de equilíbrio termodinâmico, devido a reações e fenômenos que interferem no processo. É o caso mais comum em corrosão, sendo esse valor conhecido como potencial de corrosão ou

potencial misto. O potencial de corrosão também varia ao circular uma corrente pelo eletrodo, sendo esta variação conhecida como polarização (Akimov, 1957).

Quando dois metais diferentes são imersos em uma solução eletrolítica, surge uma diferença de potencial entre os eletrodos, ao fechar o circuito externo, foi observado uma diminuição na diferença do potencial com o passar do tempo. O potencial anódico tende a se aproximar do potencial catódico, o potencial catódico tende a se aproximar do potencial anódico. Esse comportamento é denominado de polarização dos eletrodos, ou melhor, polarização anódica e polarização catódica. A diferença de potencial entre os eletrodos vai nos informar quem atuará como catodo e quem atuará como anodo.

A relação entre a sobrevoltagem de um metal em corrosão e a densidade de corrente elétrica correspondente foi estabelecida empiricamente por Tafel (Vetter, 1967).

Basicamente, a polarização pode se dar de três formas:

- Polarização por concentração ($\eta_{conc.}$), é causada pela variação da concentração que ocorre entre a área do eletrólito que está em contato com o eletrodo e o resto da solução;
- Polarização por ativação ($\eta_{ativ.}$), é decorrente de uma barreira energética existente para que a transferência eletrônica possa ocorrer (energia de ativação);
- Polarização ôhmica (η_{Ω}), resulta de uma queda $I R$, onde I é a densidade de corrente que circula em uma célula eletroquímica e R representa qualquer resistência existente entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho.

2.4 - Transferência de massa em células com passagem de corrente

Em geral, num sistema eletroquímico, é necessário se considerar três modos de transporte de massa: difusão, convecção e migração.

2.4.1 – Difusão

É o movimento de íons ou espécies neutras devido a existência de gradientes de potencial químico ou gradiente de concentração. Em um sistema eletroquímico, o fenômeno de difusão pode aparecer como consequência da reação eletroquímicas. Como esta reação ocorre apenas na interface eletrodo/solução, consumindo o reagente nesta região, sua concentração torna-se menor quando comparada com aquela do interior da solução. Quanto maior é a corrente, maior será o consumo de reagente e, portanto, maior será o decréscimo da concentração até que, no limite, para corrente muito elevada, a concentração superficial tenderá a zero. Nestas condições, o fenômeno difusional, que é consequência dos gradientes de concentração controla o processo (Newman, 1991).

A difusão é definida pela 1ª Lei de Fick que relaciona o fluxo (corrente), à variação da concentração das espécies com a distância a partir da superfície do eletrodo. Pode-se também utilizar esta Lei de Fick, juntamente com a Lei de Faraday, para se relacionar à densidade de corrente à variação química no eletrodo, através do relacionamento do fluxo de oxidação e redução com o fluxo de elétrons.

2.4.2 – Convecção

A convecção é o movimento de íons ou espécies neutras na agitação da solução. Por exemplo, reações exotérmicas podem produzir gradientes de temperatura e, como consequência, gradientes de densidade no interior do sistema eletroquímico que, por ação da gravidade podem levar a circulação do eletrólito.

Outra forma de definir convecção é o movimento macroscópico de um fluido, sob o efeito de uma força mecânica ou gravitacional. O fluido adjacente à superfície sólida do eletrodo não sofre qualquer movimento de convecção. A espessura da camada de difusão δ e da densidade de corrente limite varia em função da convecção.

A convecção pode acontecer de duas formas:

- convecção forçada, devido a um gradiente de pressão, resultando de uma força mecânica.
- convecção natural, devido ao efeito da gravitação sobre um fluido cuja densidade não é homogênea.

2.4.3 - Migração

É o movimento de espécies iônicas devido à ação de campos elétricos ou de potencial elétrico. É o fenômeno responsável pela condução da eletricidade nos eletrólitos.

Freqüentemente, esse é o processo primário pelo qual ocorre a transferência de massa na solução em uma célula. A atração eletrostática de massa na solução em uma célula. A atração eletrostática (ou repulsão) entre uma espécie iônica particular e o eletrodo torna-se menor conforme a concentração de eletrólito total da solução aumenta. Ela pode se aproximar de zero, quando a espécie reativa for apenas uma pequena fração, digamos 1/100, da concentração total de íons com uma dada carga (Levich, 1962).

2.5 - Eletrodeposição

A deposição de metais pode ser feita por imersão à quente (*hot dipping*), condensação de vapor metálico, vaporização metálica (*metal spraying*) e eletrodeposição. Destas coberturas, interessam particularmente as obtidas por eletrodeposição, também chamadas de revestimentos galvânicos.

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 considerada o catodo de uma célula eletrolítica, que contém, geralmente, uma solução aquosa, utilizando sais simples ou complexos, ou em soluções de sais fundidos; na prática estes meios são, quase invariavelmente, soluções aquosas. O eletrólito da eletrodeposição, conhecido como banho eletrolítico, contém os íons a serem depositados associados a vários constituintes. Estes constituintes compreendem o meio

condutor necessário ao fluxo de corrente, funcionando, também, como agente tamponador do pH da solução do nível requerido.

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

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

No caso do anodo ser do tipo insolúvel, a reação eletroquímica neste eletrodo consistirá na descarga de íons negativos (oxidação) e, usualmente em meio aquoso, em desprendimento de oxigênio. Neste caso, o conteúdo em íon metálico do banho deve ser medido por adição periódica do metal sob a forma de óxido ou hidróxido que, ao mesmo tempo, neutraliza a acidez crescente que acompanha a eletrólise sob tais circunstâncias.

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. De acordo com a lei de Faraday para a eletrólise, a quantidade de todos os elementos liberados no catodo ou no anodo durante a eletrólise é proporcional à quantidade de eletricidade que passa através da solução. Desde que no catodo, íons hidrogênio sejam descarregados ao mesmo tempo em que os íons metálicos, a eficiência do processo pode ser, e geralmente é, menor que 100%. De qualquer modo, sob quaisquer condições, a espessura do depósito é proporcional ao tempo de deposição.

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.

Os banhos costumam ser classificados, de acordo com a composição, em vários tipos como: banhos de sulfetos, cloretos, cianetos, fosfato, perclorato etc. Além disso, é freqüente designar os banhos, conforme o pH, em banhos ácidos, neutros ou alcalinos.

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

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

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

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

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 & Gonzalez, 1998).

2.6 - Parâmetros do sistema

A obtenção de ligas amorfas de tungstênio é um processo muito complicado devido à grande quantidade de parâmetros existentes. As ligas de tungstênio pode ser uma alternativa para a substituição cromo, que tóxico e é um agente cancerígeno. As teorias e métodos utilizados para a confecção dessas ligas são totalmente baseadas 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, geometria do anodo e a densidade de corrente (Prasad, 1996).

2.6.1 - Composição do banho

A solução eletrolítica contém substâncias que servem como agentes quelantes, estabilizantes e niveladores. Entre eles estão 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 ou cobalto) e os sais de tungstênio, formando complexos estáveis que possuem potenciais de redução próximos, o que ajuda na eletrodeposição dos mesmos. A taxa de eletrodeposição de sais de tungstênio depende exclusivamente da concentração 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 tungstênio, causando sua eletrodeposição.

Prasad, 1996 realizou diversos experimentos, a fim de fixar uma composição, sal de níquel ou cobalto, necessária para que ocorra a eletrodeposição de íons complexos de tungstênio, pois o mesmo com concentração adequada, juntamente com o fosfato de boro atuam como inibidores, desorganizando os retículos cristalinos que eventualmente formam durante a eletrodeposição dos íons complexos de níquel. Dessa forma, a liga deixa de ser cristalina e passa a ser caracterizada como amorfa, pois a mesma não possui descontinuidade entre a camada depositada e o substrato, devido à ação de inibidores.

Além do mais, é necessário fixar a composição do indutor para que se mantenha uma qualidade de depósitos satisfatórios, já que o rendimento do processo depende da concentração dos sais metálicos presentes na solução eletrolítica.

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 (Santana et al., 2003).

2.6.3 – Efeito da temperatura

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

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

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 catodo e no anodo.

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

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 possui 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, poderá 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 & 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 catodo. A quantidade de hidrogênio reduzido é função da eficiência de corrente catódica ou de deposição, sendo tanto maior quanto menor for esta eficiência. Quando houver um apreciável desprendimento de hidrogênio, o depósito provavelmente será quebradiço e irregular, sob estas condições, os depósitos obtidos geralmente são esponjosos e pouco aderentes. Uma outra desvantagem da produção de hidrogênio no catodo é que contribui para a formação da corrosão localizada. De acordo com a literatura as moléculas de hidrogênio formadas na superfície do catodo 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 catodo. A redução do íon metálico para formação do revestimento não pode ocorrer no local de aderência da bolha. A deposição ocorre, então, em todo o restante da superfície catódica ficando um “buraco” na região de contato bolha/substrato obtendo-se, como resultado, revestimentos com pites circulares. Esta situação pode ser evitada com a adição de substâncias tensoativas no banho que abaixam a tensão interfacial, e facilitam o desprendimento das bolhas de hidrogênio. A adição de 1-dodecil sulfato de sódio ao banho é uma boa maneira de se reduzir o desprendimento de bolhas de hidrogênio no catodo (Prasad, 1996).

2.6.5 - Efeito da agitação mecânica

A agitação mecânica do banho eletrolítico neste projeto é implantada sob forma de rotação catódica, ela é um fator que pode influenciar a composição do depósito de modo similar a um aumento na concentração do metal no banho, visto que compensa a perda de cátions ao redor da placa do substrato (catodo), constituindo uma ação puramente mecânica; não acarretando nenhuma modificação nas propriedades eletroquímicas do banho ou do processo de deposição. Logo, a agitação tem uma influência mais efetiva sobre a composição do depósito que a densidade de corrente ou a temperatura.

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

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 - Corrosão

A corrosão dos metais é um processo espontâneo que ocorre freqüentemente na natureza por ação de diversos fatores. Dentre eles, podem ser mencionados os processos de desgaste por atrito, por erosão ou por outros fatores mecânicos. Entretanto, do ponto de vista eletroquímico, serão estudados apenas os fenômenos cuja origem são processos de oxidação de elementos metálicos. Define-se corrosão como sendo um conjunto de fenômenos de deterioração progressiva dos materiais, principalmente metálicos, em consequência de reações químicas ou eletrolíticas entre o material e o meio ambiente (Ticianelli & Gonzalez, 1998).

Sendo a corrosão, em geral, um processo espontâneo, está constantemente transformando os materiais metálicos de modo que a durabilidade e desempenho dos mesmos deixam de satisfazer os fins a que se destinam. Além das perdas diretas, a corrosão é também responsável por numerosas perdas indiretas, tais como paradas não programadas de equipamentos e sistemas, perdas de produtos por vazamentos e outras causas, perda de eficiência de equipamentos devido a incrustações que causam aumento de atrito e redução da transferência de calor, contaminação de produtos por resíduos da corrosão, etc. O custo global dessas perdas indiretas é muito difícil de estimar, mas é certamente igual ou maior do que das perdas diretas. No seu todo esse fenômeno assume uma importância transcendental na vida moderna, que não pode prescindir dos metais e suas ligas.

Algumas dessas ligas estão presentes nas estruturas metálicas enterradas ou submersas, tais como minerodutos, oleodutos, gasodutos, adutoras, cabos de comunicação e de energia elétrica, píeres de atracação de embarcações, tanques de armazenamento de combustíveis como gasolina, álcool e óleo diesel, emissários submarinos, etc (Guimarães, 1996).

No subsolo aparecem sempre correntes elétricas de fuga, em direção as tubulação ou reservatórios, em consequência das diferenças de potencial entre o tubo e o solo, e de um ponto para o outro do próprio solo. Embaixo d'água geram-se também correntes elétricas análogas pelos mesmos motivos. Dependendo da intensidade dessas correntes, a corrosão resultante é às vezes violenta, perfurando completamente em um certo ponto a parede metálica da tubulação em pouco tempo (Greene & Fontana, 1959).

2.8.1 - Tipos de corrosão

Os processos de corrosão são considerados reações químicas heterogêneas ou reações eletroquímicas que se passam geralmente na superfície de separação entre o metal e o meio corrosivo. A corrosão é um modo de destruição do metal, progredindo através de sua superfície.

A corrosão pode ocorrer sob diferentes formas, e o conhecimento da mesma é muito importante no estudo dos processos corrosivos.

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

Segundo Fontana (1987), a corrosão pode ser apresentada por oito tipos, amplamente conhecida pelos estudiosos deste assunto, quais sejam: corrosão generalizada, corrosão galvânica, corrosão em fresta, corrosão por pite, corrosão intergranular, corrosão seletiva, corrosão-erosão e corrosão sob tensão. Outros livros clássicos, como Corrosion Handbook (1948), preferem não classificar a corrosão quanto à morfologia ou forma de ataque, abordando apenas alguns tipos clássicos, como por exemplo, a corrosão por pite e corrosão sob tensão. Deve ser observado que na prática são comuns os casos de mais de uma desses tipos de corrosão simultaneamente na mesma peça metálica.

2.8.1.1 - Corrosão generalizada

A corrosão generalizada é caracterizada pela corrosão de toda a superfície do metal exposto a um determinado meio, resultando numa diminuição gradativa de espessura, ou seja, num afinamento da espessura do material.

Alguns exemplos em que ocorre corrosão generalizada: o zinco e o ferro em soluções ácidas; o alumínio em soluções alcalinas; a corrosão atmosférica do cobre e do aço carbono.

A corrosão generalizada de um metal, num meio específico, ocorre como consequência do estabelecimento de inúmeras células de ação local, aleatoriamente distribuídas pela superfície metálica, conforme Fig. 03. Nas áreas anódicas, o metal é removido, enquanto nas catódicas fica intacto, pois sobre estas ocorre a reação catódica. A

razão do surgimento de áreas anódicas e catódicas é a existência na superfície metálica de uma grande heterogeneidade, seja por razões estruturais, seja pela presença de impurezas, incrustações ou fases distintas.

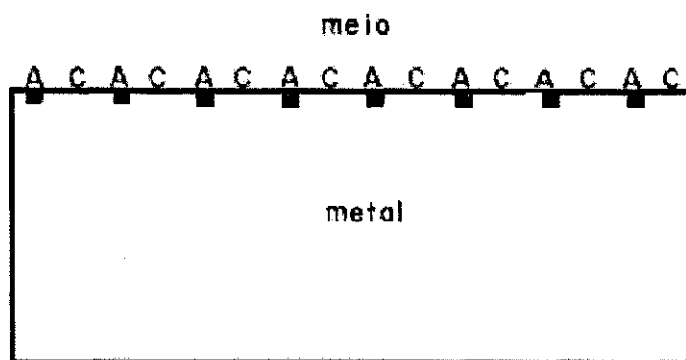


Fig. 03 – Esquema da corrosão generalizada mostrando o surgimento de áreas anódica e catódicas na superfície do metal exposto ao meio corrosivo.

Se o metal fosse um monocristal, perfeitamente homogêneo, com todos os átomos dispostos de maneira idêntica aos seus vizinhos, sem inclusões, fases, contornos, lacunas ou discordâncias emergentes, não haveria diferenças energéticas em pontos distintos, não existindo a possibilidade de surgimento de áreas anódicas e catódicas. No entanto, os metais ou ligas metálicas disponíveis, mesmo os puros, apresentam heterogeneidades com presença de fases distintas, inclusões, contornos de grão, discordâncias emergentes etc.

Nos locais de maior energia ou nas inclusões ou fases menos nobre, estabelecem-se as áreas anódicas, ocorrendo à oxidação do metal. Nos locais de menor energia, em inclusões ou fases mais nobres, estabelecendo as regiões catódicas, com a ocorrência da reação de redução de espécies presentes no meio. É por esta razão que quando coloca um metal polido num meio, após o ataque generalizado, observa-se que este perde o brilho, ficando rugoso. A rugosidade dependerá da intensidade do ataque, do tamanho e da distribuição das áreas anódicas e catódicas. Nos casos em que as áreas anódicas e catódicas são muito pequenas, com distribuição bastante aleatória e o ataque não é muito intenso, a rugosidade será pouca. No entanto, nos casos de áreas catódicas e anódicas de grandes dimensões e diferentes entre si que apresentam uma certa distribuição preferencial, com ataque intenso, a superfície metálica apresentará uma alta rugosidade, às vezes, com presença de alvéolos sem, no entanto, ser caracterizada como corrosão localizada.

Alguns autores denominam a corrosão generalizada de corrosão uniforme (Fontana, 1987). Apesar de ser a responsável pela destruição de grande parte dos metais, em termos de toneladas de metal corroído, é a menos problemática já que é um tipo de corrosão que pode ser previsível e fácil de ser identificada sendo, por esta razão, mais simples a sua prevenção.

Na Fig. 04 observa-se a forte corrosão de um dinamômetro de sustentação das tubulações de condução de vapor de uma das caldeiras da Usina Termoeletrica de Piratininga. Pode ser identificada a deterioração da carcaça do dinamômetro devido a um afinamento acentuado da espessura da chapa de aço, necessitando de substituição imediata.



Fig. 04 – Exemplo de corrosão generalizada em um dinamômetro de sustentação das tubulações de condução de vapor de uma das caldeiras da Usina Termoeletrica de Piratininga.

2.8.1.2 - Corrosão Galvânica

A corrosão do metal ocorre devido à reação de oxidação do metal e redução de um espécime presente no meio. Os elétrons caminham no metal das regiões anódicas para as catódicas, sendo impossível a medição das correntes, por estas serem internas.

Com o resultado da conexão elétrica, ter-se-á um aumento da taxa de corrosão do metal menos nobre e uma diminuição da taxa de corrosão do metal mais nobre. Este tipo de corrosão denomina-se corrosão galvânica, os dois metais conectados, par galvânico e a corrente que circula entre os metais corrente galvânica.

Ressalta-se que, se de um lado a corrosão galvânica é prejudicial ao metal menos nobre, de outro é benéfica ao metal mais nobre.

A conexão elétrica entre metais dissimilares constitui um método de proteção contra a corrosão muito efetiva, pois determina a diminuição da taxa de corrosão de corrosão do metal mais nobre (proteção catódica) podendo, em certas condições, até interromper completamente seu processo corrosivo.

A diferença entre os potenciais de corrosão dos metais constituintes do par não é fator determinante no comportamento de um par galvânico, é aconselhável, sempre que possível, a verificação desta diferenças, principalmente quando se necessita do uso de dois metais dissimilares em contato elétrico para a construção de uma estrutura ou equipamento, optando-se por metais com potenciais de corrosão próximos. Não se deve, porém, adotar regras gerais que estabeleçam limites para utilização ou não de metais em conexões galvânica.

Para a utilização deste critério, mesmo que preliminar, é preciso conhecer os potenciais de corrosão de cada um dos metais no meio considerado, para isso é utilizado a série galvânica. Nesta série os materiais são listados em ordem crescente de potencial de corrosão, porém, sem especificar o valor deste potencial. A utilidade desta série é apenas qualitativa e através dela é apenas possível afirmar qual dos dois componentes do, par galvânico terá sua corrosão aumentada e qual dos dois terá a sua corrosão diminuída ou mesmo eliminada, como na proteção catódica (Fontana, 1987).

2.8.1.3 - Corrosão em frestas

A corrosão em frestas (crevice corrosion), também chamada de corrosão cavernosa, ocorre devido à formação de uma pilha de aeração diferencial. Forma-se quando uma peça metálica fica em contato com uma parte do eletrólito que não é renovado, como por exemplo, nos interstícios, fendas, entre o material e depósitos diversos. Nesses lugares, a solução se enriquece em produtos de corrosão e o seu pH pode diminuir rapidamente. Para um certo valor de pH, chamado de pH de despassivação, a corrosão se manifesta. A corrosão em frestas pode se manifestar em materiais ativos, mas é nos materiais passivos ou passiváveis que o fenômeno é mais marcante, principalmente em

meios que contenham cloretos e que facilitam a ativação espontânea dos lugares inacessíveis.

O mecanismo de crescimento da corrosão em frestas não é fundamentalmente diferente daquele da corrosão por pites. Entretanto, a cinética e a morfologia do ataque são diferentes. A corrosão em frestas avança preferencialmente em largura na superfície do interstício ou sob o depósito, e não em profundidade, como a corrosão por pites (Bernard et al., 1991).

2.8.1.4 – Corrosão por pite

A corrosão por pite (pitting corrosion) é um tipo de corrosão localizada que se caracteriza pelo ataque de pequenas áreas de uma superfície metálica que se mantém praticamente intacta. Ocorre em metais que se passivam e/ou mantêm em sua superfície uma camada uniforme de produtos de corrosão de caráter protetor. A célula de corrosão responsável por este tipo de ataque é constituída por pequenos anodos (áreas atacadas) e catodos com grande área. Por esta razão, as velocidades de corrosão são, via de regra, muito elevadas, ocasionando a danificação dos componentes metálicos mais rapidamente, quando comparada às danificações determinadas por corrosão generalizada.

A formação dos pites, isto é, a sua nucleação ainda não está totalmente esclarecida, existindo modelos teóricos, sem que nenhum deles apresente uma explicação satisfatória para todos os casos de corrosão por pite observados. O fenômeno é eletroquímico pois depende do potencial de eletrodo: a corrosão por pite somente ocorre acima de um determinado potencial, denominado de potencial de pite (E_{pite}).

O fato da corrosão por pite ocorrer somente acima de um determinado potencial implica que ela é altamente dependente do tipo de reação catódica, visto que é esta que defini o potencial de corrosão do metal.

2.8.1.5 -Corrosão intergranular

Os materiais metálicos apresentam defeitos cristalinos (lacunas, discordâncias, contornos de grãos) e heterogeneidades químicas (impurezas, inclusões, microsegregações). Geralmente as heterogeneidades químicas são encontradas com mais facilidades nos defeitos cristalinos por apresentarem maior energia livre. Dependendo do potencial dos defeitos cristalinos e/ou da heterogeneidade química, o material pode ser atacado através do grão ou nos seus contornos. Este fenômeno é conhecido como corrosão transgranular ou intergranular, respectivamente.

A corrosão intergranular ou transgranular é um tipo de corrosão particularmente perigosa, pois a quantidade de metal oxidado é pequena, mas as características mecânicas do material são alteradas pelas fissuras produzidas em profundidade. A carga de ruptura e o alongamento dos corpos de prova corroídos diminuem com relação ao mesmo material não atacado. Esse tipo de corrosão localizada constitui o modo de ataque preferencial de certas ligas como os aços inoxidáveis e algumas ligas de alumínio após tratamento térmico de envelhecimento.

2.8.1.6 - Corrosão seletiva

Este tipo de corrosão manifesta-se quando um dos elementos ou uma das fases da liga corrói preferencialmente. A corrosão intergranular, é um caso de corrosão seletiva. Além da corrosão intergranular, os mais comuns são os de corrosão gráfitica e o de dezincificação, que ocorrem em ferros fundidos e no latão, respectivamente.

A corrosão gráfitica é a corrosão que se processa no ferro fundido cinzento em temperatura ambiente e o ferro metálico é convertido em produtos de corrosão, resultando a grafite intacta. Observa-se que a área corroída fica com aspecto escuro, característico da grafite, e esta pode ser facilmente retirada com espátula.

A corrosão por dezincificação ocorre em ligas de cobre zinco (latões), observa-se o aparecimento de regiões com coloração avermelhada contrastando com a característica coloração amarela dos latões.

A dezineificação e a corrosão gráfrica são exemplos de corrosão seletiva, pois se tem a corrosão preferencial de zinco e ferro, respectivamente.

2.8.1.7 - Corrosão-erosão

A corrosão-erosão é um processo de desgaste que ocorre quando o eletrólito está em movimento relativo com relação ao metal. Neste caso tem-se normalmente um aumento na taxa de corrosão, uma vez que o ataque é determinado por uma ação combinada dos efeitos de desgaste mecânico ou abrasão com os de corrosão. A erosão mecânica pode danificar a película passiva, expondo o metal base e, desse modo, favorecer o desenvolvimento da corrosão.

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

2.8.1.8 - Corrosão sob tensão

A corrosão sob tensão é um processo destrutivo de metal ou liga, resultante da ação simultânea de um meio agressivo e de tensão de tração estáticas residuais ou aplicadas sobre o metal ou liga.

A corrosão sob tensão é uma fissuração provocada pela corrosão associada a tensões residuais ou a tensões externas constantes. Por ser localizada, a perda de massa do material corroído é, em geral, muito pequena. Entretanto, esse tipo de corrosão traz conseqüências práticas importantes, tendo em vista o grande número de materiais metálicos utilizados e por ser um fenômeno difícil de ser previsto. A fissuração dos materiais induzida pelo meio não se restringe aos materiais dúcteis. Observou-se também

que, quando expostos a certos meios corrosivos, alguns materiais como vidros, plásticos e cerâmicas mostraram uma grave degradação de suas propriedades mecânicas (Shreir, 1977).

2.9 - Ensaio de corrosão eletroquímico

Os ensaios eletroquímicos fornecem 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.

2.9.1 - Extrapolação das retas de Tafel

Sendo a corrente anódica igual a corrente de corrosão que circula no metal no potencial de corrosão (E_{corr}), não poderá ser medida diretamente, porque no potencial de corrosão circula também, pelo metal, uma corrente catódica que, tem valor igual ao da corrente anódica, porém, de sentido oposto. De modo que, se for ligado um amperímetro ao metal, o valor da corrente será sempre zero, embora esteja se corroendo e, portanto, nele circule uma corrente anódica. 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). Nos casos de corrosão, utiliza-se uma analogia às equações de Butler-Volmer, verificada por Tafel,

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

Para o domínio de Tafel anódico tem-se:

$$\eta_a = a_a + b_a \log i_a \quad \text{onde;} \quad (02)$$

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

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

Para o domínio de Tafel catódico tem-se:

$$\eta_c = a_c + b_c \log i_c \quad \text{onde;} \quad (03)$$

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

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

Assim temos que:

- a e b são as constantes de Tafel;
- R é a constante dos gases;
- β é o coeficiente de transferência;
- N é o número de oxidação da espécie eletroativa;
- F é a constante de Faraday;
- i é a densidade de corrente medida;
- i_{corr} é a corrente de corrosão;
- η é o sobre potencial em relação ao potencial de corrosão ($E - E_{corr}$).

Pode-se representar graficamente a lei de Tafel em um diagrama E vs. log i (Fig. 05).

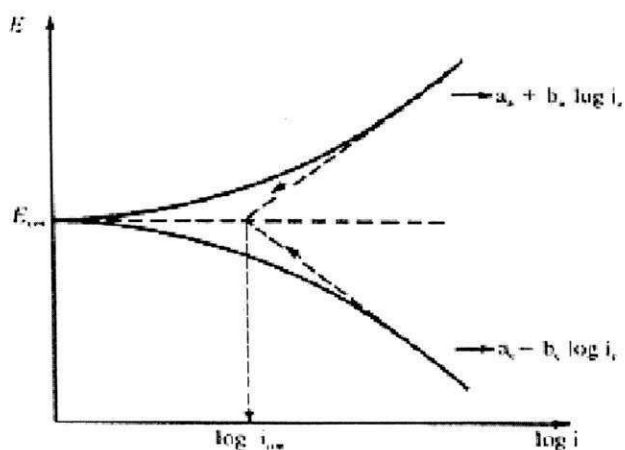


Fig. 05 – Representação gráfica da lei de Tafel.

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 obtido a corrente de corrosão.

Uma observação importante é que a maioria dos metais e ligas de importância não exibe o comportamento descrito por Tafel. No entanto, dificilmente este método poderá ser aplicado para a obtenção da velocidade de corrosão.

Os coeficientes a e b são chamados de declives de Tafel. Estes parâmetros podem ser determinados experimentalmente, sendo de grande valia nos estudos fundamentais para elucidação dos mecanismos 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 sobretensão que aparece nessas equações é chamada de sobretensão de ativação e a polarização de ativação. Existem outras formas de polarização, porém, as equações de Butler-Volmer e de Tafel não se aplicam.

2.9.2 Resistência de polarização

Este método possui a vantagem de determinar a velocidade de corrosão através da realização da polarização anódica ou catódica de alguns milivolts em torno do potencial de corrosão do metal ou liga metálica. Este método evita algumas dificuldades praticas quando comparado com o método anterior, ou seja, a influência da queda ôhmica e dos fenômenos de transporte pode ser minimizada, uma vez que a densidade de corrente utilizada é baixa.

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

A Fig. 06 mostra de forma esquemática a linearidade nas proximidades do potencial de corrosão quando as curvas de polarização são realizadas em escala linear. A resistência de polarização (R_p), é definida como o inverso da inclinação da reta da Fig. 06, é independente do grau de linearidade. O método de polarização linear, inicialmente assim chamado, foi popularizado por Stern e Geary em 1957 e recebe ultimamente o nome de método da resistência de polarização, por apresentar unidades de uma resistência (Ωm^2).

A resistência de polarização pode ser medida experimentalmente por um galvanostato ou um potenciostato. Os equipamentos disponíveis funcionam basicamente com um circuito semelhante. O método galvanostático é experimentalmente mais simples e comercialmente mais usado devido à existência de dispositivos de monitoramento da resistência de polarização. O método potenciostático ou potenciodinâmico é mais favorável para uso em laboratório, pois os procedimentos de ensaios podem ser bem controlados.

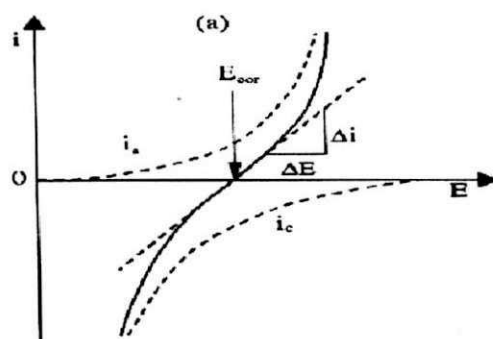


Fig. 06 – Curva de polarização esquemática em escala linear.

2.9.3 - Impedância eletroquímica

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 técnica para determinar a impedância um sistema eletroquímico é a espectroscopia de impedância.

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, de acordo com o diagrama de Argand.

Uma forma de representar a variação da impedância com a frequência, é o diagrama de Nyquist, o qual é uma extensão do diagrama de Argand, utilizando a frequência como uma variável.

O diagrama de Nyquist é a forma mais usada para expressar os resultados obtidos através da técnica de impedância. Este consiste de uma série de pontos, cada um representando a grandeza e a direção do vetor de impedância para uma frequência particular. Este diagrama é um plano complexo (real-imaginário) de coordenadas cartesianas, onde se tem nas abscissas a parte real (termos resistivos) e nas ordenadas a parte imaginária (termos capacitivos ou indutivos).

Tanto a mudança de fase quanto a amplitude são dependentes da frequência e os dados de impedância para uma determinada amostra são, obtidos sob uma larga variação de frequência (100 kHz a 10 MHz) dessa forma produzindo o diagrama de Nyquist.

Quanto maior for a impedância do sistema tanto mais passivo será este sistema, ou seja, maior será a restrição do referido sistema à condução de corrente, significando que a taxa de corrosão ou densidade de corrente de corrosão ao longo do sistema de análise, será a mais baixa possível. No processo inverso, igualmente, quando menor a impedância tanto menor será a restrição à passagem corrente, corrente esta que está associada ao processo eletroquímico de corrosão.

2.10 - Propriedades do molibdênio e do tungstênio

De todos os metais, o tungstênio possui o mais alto ponto de fusão (3410 °C), o que torna impossível depositá-lo termicamente sobre outro metal. Além disso, este metal possui o menor coeficiente de dilatação linear térmica, a maior resistência mecânica, alta condutividade térmica e é um dos metais mais densos. Ele retém a dureza até temperaturas elevadas e possui elevada resistência à corrosão. As propriedades mecânicas do molibdênio são semelhantes às do tungstênio, mas não tão notáveis. Para aplicações práticas, o

molibdênio tem maior importância, pois possui elevado ponto de fusão (2610 °C) e tem resistência mecânica relativamente alta até temperaturas elevadas. Além disso, é mais dúctil que o tungstênio; e como é mais barato que o tungstênio, muitas vezes é a alternativa mais viável economicamente.

Infelizmente, o tungstênio e o molibdênio não podem ser eletrodepositados a partir de soluções aquosas (Castellan, 1986). Entretanto, a codeposição eletrolítica pode ser induzida com metais do grupo do ferro. Os trabalhos mais importantes sobre eletrodeposição de ligas destes metais foram publicados pelos pesquisadores russos (Vaaler & Holt, 1946). Eles usavam soluções amoniacais, que produziam depósitos porosos e frágeis. O próximo avanço foi o uso de soluções orgânicas, que promovem maior estabilidade do banho em soluções muito concentradas. Com isto, as ligas eletrodepositadas tornaram-se cristalinas. Mais recentemente, Watanabe (1985), relatou obtenção de ligas severamente amorfas. O caráter amorfo pode ser conseguido com a adição de boro ou fósforo aos componentes das ligas.

Na tentativa de substituir o cromo, metal mais usado em revestimentos contra a corrosão, estudaram-se ligas de Mo e W, que também apresenta alta resistência a corrosão, e ao contrário do cromo não oferece riscos a saúde e ao meio ambiente. Na preparação do banho eletroquímico do cromo são utilizados cromatos que são tóxicos e cancerígenos, podendo causar irritação à pele e ao pulmão. Como as legislações ambientais estão cada vez mais rigorosas em relação à utilização do cromo, as indústrias estão procurando materiais alternativos para substituí-lo (Hamid, 2003).

Gómez et al. (2001), estudaram a eletrodeposição da liga de Co-Mo para avaliar suas propriedades magnéticas. Habazaki et al. (2002), estudaram as características da eletrodeposição de filmes de óxido de tungstênio para o tratamento eletroquímico de água. Nasu et al. (2002), estudaram a estrutura amorfa e a formação de nanocristais das camadas eletrodepositadas das ligas de Fe-W e Ni-W. Graef et al. (1996), estudaram a evolução de fases no processo de eletrodeposição da liga de Ni-W-B e sua resistência a corrosão. Younes-Metzler et al. (2003), fizeram um estudo detalhado do efeito da concentração do tungstênio, efeito do oxigênio, efeito do pH e efeito da temperatura no processo de eletrodeposição das ligas de Ni-W. Donten et al. (2000), estudaram a eletrodeposição e as propriedades das ligas de Ni-W, Fe-W e Fe-Ni-W das camadas amorfas, além disso, fizeram uma comparação das propriedades das ligas trabalhadas. Foi

ainda estudado a formação de micro rachaduras na superfície das ligas eletrodepositadas. Delphine et al. (2003), estudaram as características do tungstênio no processo de eletrodeposição na preparação de filmes semicondutores.

2.11 - Dutos industriais

Existe uma grande variedade dos materiais atualmente utilizados para a fabricação de dutos. A ASTM (American Society for Testing and Materials) especifica mais de 500 tipos de tipos de diferentes materiais.

Entre todos os materiais industriais existentes, o aço carbono é o que apresenta menor relação custo/resistência mecânica, além de ser um material fácil de soldar e de moldar, e também fácil de ser encontrado no comércio. Por todos esses motivos, o aço carbono é chamado “material de uso geral” em tubulações industriais. Em uma refinaria de petróleo, mais de 90% de toda a tubulação são de aço-carbono. Emprega-se aço carbono para água doce, vapor de baixa pressão, condensado, ar comprimido, óleos, gases muitos outros fluidos pouco corrosivos, em temperatura desde -45 °C, e a qualquer pressão.

As propriedades do aço-carbono são diretamente influenciadas por sua composição química e pela temperatura.

O aumento na quantidade de carbono no aço produz basicamente um aumento nos limites de resistência e de escoamento e na dureza e temperabilidade do aço: em compensação, esse aumento prejudica bastante a ductibilidade e a soldabilidade do aço. Por esse motivo, em aços para dutos limita-se a quantidade de carbono até 0,35%, sendo que até 0,30% de C a soldagem é bastante fácil, até 0,25% de C os dutos podem ser facilmente dobrados a frio.

A resistência mecânica do aço-carbono começa a sofrer uma forte redução em temperaturas superiores a 400 °C, em função do tempo, devido principalmente ao fenômeno de deformações permanentes, que começa a ser observado a partir de 370 °C, e que deve ser obrigatoriamente considerado para qualquer serviço em temperatura acima de 400 °C.

Em temperaturas superiores a 530 °C o aço-carbono sofre uma intensa oxidação superficial, quando exposto ao ar, com formação de grossas crostas de óxidos, o que o

torna inaceitável para qualquer serviço contínuo. A exposição prolongada do aço-carbono a temperaturas superiores a 420 °C pode causar ainda uma precipitação de carbono (grafitização), que faz o material ficar quebradiço.

O aço-carbono é um material de baixa resistência à corrosão, sendo muito raros os serviços para os quais não haja nenhuma corrosão. Por essa razão, é quase sempre necessário o acréscimo de alguma sobresspessura para corrosão em todas as partes de aço-carbono em contato com os fluidos de processo ou com a atmosfera, exceto se houver uma pintura ou outro revestimento protetor adequado. Mesmo assim, o aço-carbono pode ser usado, com uma vida útil aceitável, para a maioria dos processos industriais.

O contato direto com o solo causa não só a ferrugem como uma corrosão alveolar penetrante, que é mais grave em solos úmidos ou ácidos; esse contato deve por isso ser sempre evitado. O aço-carbono é violentamente atacado pelos ácidos minerais, principalmente quando diluídos ou quentes. O serviço com os álcalis, mesmo quando fortes, é possível até 70 °C, devendo, entretanto, para temperaturas acima de 40 °C, pode ser feito um tratamento térmico de alívio de tensões; temperaturas mais elevadas causam um grave problema de corrosão sob-tensão no aço-carbono, não são tóxicos, mas podem afetar a cor e o gosto do fluido contido.

É importante lembrar que os materiais de todos os componentes de qualquer tubulação industrial devem obrigatoriamente obedecer a alguma Especificação de Material, porque com os materiais sem especificação não se tem nenhuma garantia quanto à sua qualidade. Essa exigência se aplica não só aos dutos como também a todos os outros componentes de uma tubulação (válvulas, acessórios diversos, flanges, parafusos, etc.)

As principais Especificações de Materiais de origem norte-americana para dutos de aço-carbono são ASTM e o API (American Petroleum Institute) (TELLES, 1994).

Na indústria de petróleo a especificação utilizada é a API essa pode ser apresentada da seguinte forma:

- API 5L – Especificação para dutos de qualidade média, com ou sem costura, de 1/8” a 64” de diâmetro nominal, em dois graus de material, A e B estes graus são apresentados quanto à sua resistência mecânica e para seu teor de carbono no aço;
- API 5LX – Especificação para dutos com ou sem costura, de aço-carbono de alta resistência, especiais para oleodutos e gasodutos.

Capítulo 3

3 - Materiais e métodos

3.1 - Preparação do banho eletrolítico

Na preparação do banho eletroquímico, utilizado nestes experimentos, foram empregados reagentes com elevado grau de pureza analítica, que foram preparados com água bidestilada e deionizada.

Os banhos inicialmente utilizados foram otimizados em trabalhos anteriores realizados em nosso laboratório. Foram preparados dois banhos eletrolíticos: um para liga de Ni-W-B (Tabelas 01) (Prasad, 1993) e outro para a liga de Co-W-B (Prasad, 1996) (Tabelas 02).

3.1.1 - Preparação do banho eletrolítico da liga de Ni-W-B

O banho eletroquímico utilizado na eletrodeposição da liga de Ni-W-B é constituído dos seguintes reagentes: sulfato de níquel, tungstato de sódio, fosfato de boro, citrato de sódio e 1-dodecilsulfato de sódio. O sulfato de níquel foi adicionado ao banho como fonte de níquel, além de servir como indutor para o tungstênio. O tungstato de sódio foi adicionado como fonte de tungstênio (W). O fosfato de boro foi acrescentado como fonte de boro, que é utilizado como agente amorfisante, impedindo a formação de estrutura cristalina. Sabe-se que a presença dos metalóides (como P, B etc), pode provocar distorções na rede cristalina, conferindo o caráter amorfo ao depósito. O citrato de sódio foi utilizado como agente complexante, para melhorar a estabilidade do banho. O dodecilsulfato de sódio foi adicionado para diminuir a evolução o hidrogênio no catodo.

A Tabela 01 apresenta a concentração de cada reagente utilizado na preparação do banho.

O pH do banho foi ajustado adicionando-se hidróxido de amônio ou ácido sulfúrico.

Tabela 01- Composição do banho eletrolítico da liga Ni-W-B

Reagente	Concentração
NiSO ₄ .5H ₂ O	0,037 M
Na ₂ WO ₄ . 2H ₂ O	0,031 M
BPO ₄	0,0728 M
Na ₂ C ₆ H ₅ O ₇ .2H ₂ O	0,0323 M
1-Dodecilsulfato-Na	0,035 g/l

3.1.2 - Preparação do banho eletrolítico da liga de Co-W-B

O banho eletroquímico utilizado na eletrodeposição da liga de Co-W-B é constituído dos seguintes reagentes: sulfato de cobalto, tungstato de sódio, fosfato de boro, citrato de sódio e 1-dodecilsulfato de sódio. O sulfato de cobalto foi adicionado ao banho como fonte de cobalto, além de servir como indutor para o tungstênio. O tungstato de sódio foi adicionado como fonte de tungstênio (W). O fosfato de boro foi acrescentado como fonte de boro que é utilizado como agente amorfisante, impedindo a formação de estrutura cristalina. O citrato de sódio foi utilizado como agente complexante, melhorando a estabilidade do banho. O dodecilsulfato de sódio foi adicionado para diminuir a evolução de hidrogênio no catodo.

A Tabela 02 apresenta a concentração de cada reagente utilizado na preparação do banho da liga de Co-W-B.

O pH do banho foi ajustado adicionando-se hidróxido de amônio ou ácido sulfúrico.

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

Reagente	Concentração
CoSO ₄ .7H ₂ O	0,0130 M
Na ₂ WO ₄ . 2H ₂ O	0,2492 M
BPO ₄	0,1654 M
Na ₂ C ₆ H ₅ O ₇ .2H ₂ O	0,2006 M
1-Dodecilsulfato-Na	0,0350 g/l

3.2 - Preparação do substrato para eletrodeposição

Foi utilizado como eletrodo de trabalho um substrato de cobre, cortadas na forma de um quadrado por 2 x 2 cm que possuía uma área superficial de 8 cm².

O eletrodo de cobre foi lixado, inicialmente, com uma lixa 400 e em seguida polido com uma lixa 600. Posteriormente o eletrodo foi lavado com água bidestilada e posto para secar em estufa a 60 °C. Depois de seco o eletrodo foi mergulhado em uma solução de 10% de hidróxido de sódio, para desengraxar a superfície do material, e lavado novamente com água bidestilada e logo depois mergulhado em uma solução de 10% de ácido sulfúrico para ativar a superfície do eletrodo para o processo de eletrodeposição.

Como eletrodo inerte foi utilizada uma malha de cilíndrica oca de platina. O catodo, ou substrato foi centralizado no interior do anodo de platina.

Depois da otimização dos parâmetros operacionais para cada liga estudada, foi utilizada amostra de dutos de petróleo de aço-carbono API 5L cortadas na forma de um quadrado por 2 x 2 cm com uma área superficial de 11,8 cm², responsável pelo transporte de hidrocarboneto, estas foram cortadas, lixadas e em seguidas foi realizado o revestimento protetor com as ligas de Ni-W-B e Co-W-B e comparadas com as eletrodeposidas sobre a superfície de cobre. Dessa forma comparou-se o comportamento da eficiência de deposição do substrato de cobre com o a eficiência de deposição do material utilizado pela indústria de petróleo (duto de aço-carbono API 5L).

3.3 - Planejamento Experimental

Para a otimização do processo de eletrodeposição das ligas de Ni-W-B e Co-W-B, foi realizado um planejamento fatorial completo 2^4 , com 3 experimentos no ponto central, totalizando 19 experimentos, apresentados na Tabela 03. Avaliou-se quantitativamente a influência das variáveis de entrada (densidade de corrente, temperatura do banho, pH e agitação mecânica), sobre a eficiência de deposição do sistema, bem como suas possíveis interações, com a realização mínima de experimentos. Na Tabela 04 são mostrados os valores codificados e reais das variáveis de entrada. Os experimentos foram realizados ordem aleatória, para evitar o erro sistemático, variando-se simultaneamente a densidade de corrente, a temperatura do banho, pH e a agitação. Para a análise da regressão dos dados experimentais foi utilizado o Software Statistica 5.0.

Variáveis de entrada (Fatores): Fator 1 - Densidade de corrente
Fator 2 - Temperatura do banho
Fator 3 - pH
Fator 4 - Agitação mecânica

Variável de saída (Resposta): Eficiência de deposição do sistema

Tabela 03 - Matriz de planejamento fatorial completo 2⁴.

Exp.	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4
1	-	-	-	-
2	+	-	-	-
3	-	+	-	-
4	+	+	-	-
5	-	-	+	-
6	+	-	+	-
7	-	+	+	-
8	+	+	+	-
9	-	-	-	+
10	+	-	-	+
11	-	+	-	+
12	+	+	-	+
13	-	-	+	+
14	+	-	+	+
15	-	+	+	+
16	+	+	+	+
17	0	0	0	0
18	0	0	0	0
19	0	0	0	0

Tabela 04 - Valores codificados e reais das variáveis de entrada.

Variável	Nível -1	Nível 0	Nível +1
Fator 1 (mA/cm ²)	10	55	100
Fator 2 (°C)	30	50	70
Fator 3 pH	6	7,5	9
Fator 4 (rpm)	10	50	90

3.4 - Eletrodeposição

Durante a eletrodeposição foi utilizado para o controle da densidade de corrente, um potenciostato/galvanostato Sycopel Scientific MINISTAT 251; a temperatura do sistema foi controlada por um termostato MTA KUTESZ MD2; a agitação mecânica foi conferida na forma de rotação catódica, mediante o uso de um eletrodo rotatório EG&G PARC 616. O esquema dos equipamentos pode ser observado na Fig. 07.

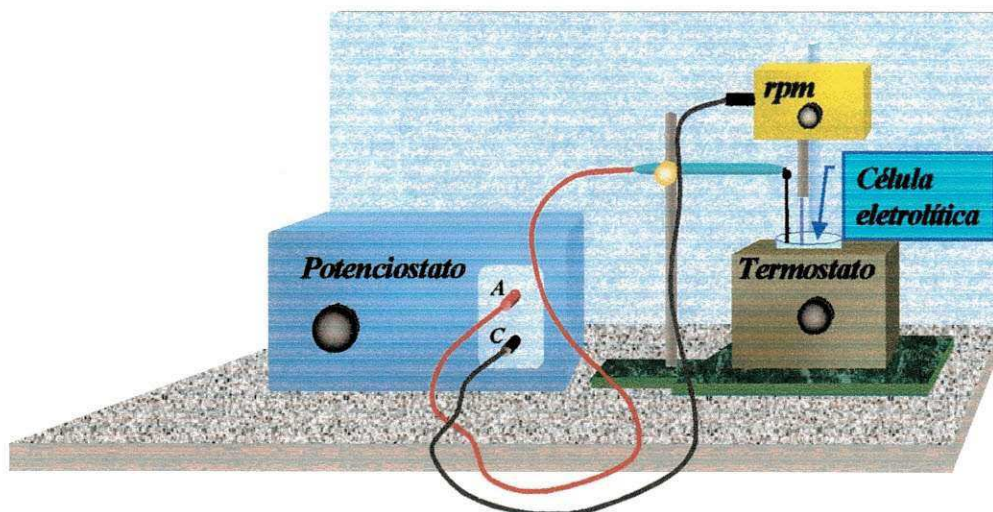


Fig. 07 - Representação esquemática dos equipamentos utilizados na eletrodeposição.

3.5 - Cálculo da eficiência de deposição

Para que qualquer reação eletroquímica ocorra numa célula que conduza corrente elétrica através de uma interface metal/eletrólito, ocorrem reações químicas de oxidação ou de redução nas quais o metal pode, ou não, participar.

A passagem de uma corrente elétrica de um condutor metálico para um condutor eletrolítico, ou vice-versa, é sempre acompanhada por uma reação eletroquímica. Essa é a forma genérica do enunciado da lei de Faraday.

Faraday também propôs: A magnitude do efeito químico, em equivalentes químicos, é a mesma tanto na superfície metálica quanto na solução eletrolítica e está determinada somente pela quantidade de eletricidade que passa. Pode-se dizer que, se

um equivalente de elétrons flui através de uma interface, um equivalente-grama da espécie envolvido no processo eletroquímico deverá ser oxidado ou reduzido. A carga correspondente a um equivalente de elétrons é conhecida como lei de Faraday e corresponde matematicamente, a

$$F = N \cdot e \quad (04)$$

onde F é Faraday, N é o número de Avogadro e e é a carga do elétron. Substituindo-se os valores de N e de e , obtém-se com boa aproximação $F = 96.500 \text{ C}$.

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

$$m = \frac{E_q \cdot i \cdot t}{F}, \quad (05)$$

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

$$E_q = \frac{mol}{n}, \quad (06)$$

sendo n o número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica.

Baseando-se nas leis de Faraday, calcula-se as quantidades de cargas práticas e teóricas obtendo assim as eficiências catódicas. Para tal finalidade, utilizamos o seguinte procedimento:

Primeira parte é calculada o valor da carga prática

A equação 07 faz-se o cálculo da carga do indutor (Ni ou Co)

$$Q_{ind} = \frac{m_t \times 96498}{E_{ind}} \cdot x \quad (07)$$

A equação 08 é calculada a carga do tungstênio

$$Q_w = \frac{m_t \times 96498}{E_w} \cdot y \quad (08)$$

Onde:

m_t = massa total do depósito

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

E_w = equivalente grama do tungstênio

x = é a percentagem em peso do indutor presente no depósito obtida por análise química

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

O cálculo da carga prática é realizado utilizando a equação 09

$$Q_{prática} = Q_{ind} + Q_w \quad (09)$$

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

Para a carga teórica, temos:

$$Q_T = i \times t \quad (10)$$

Onde:

i : corrente elétrica aplicada

t : tempo de eletrodeposição

Temos, então, para o cálculo da eficiência catódica:

$$E = \frac{Q_p}{Q_T} \times 100\% \quad (11)$$

3.6 - Caracterização das ligas

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

A caracterização da liga foi realizada com os parâmetros operacionais já otimizados.

3.6.1 - Difractometria de raio-X

A caracterização da estrutura amorfa foi realizada através da difração de raio (DRX), utilizando o equipamento Siemens D500, com a radiação K-alfa do Cobre, com um passo de 0.02° e um tempo de parada de 1s.

3.6.2 - Energia dispersiva de raio-X

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

3.6.3 - Microscopia eletrônica de varredura

Para a análise da superfície foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV), Philips XL30. Esta técnica é um ensaio não destrutivo, que mostra o comportamento da superfície do eletrodo em forma de imagem. Este ensaio teve como principal objetivo de avaliar se os depósitos possuem ou não micro rachaduras além, de medir a espessura do depósito.

3.6.4 - Ensaio de corrosão

Na análise de corrosão foi utilizado um potentiostato/galvanostato Autolab PG STATE 30, para as medidas de polarização potenciodinâmica. Foi usado como eletrodo de referência um eletrodo de calomelano saturado ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$). Esta técnica de análise é um ensaio destrutivo, que apresenta como resposta o potencial de corrosão e a resistência a polarização. O meio corrosivo utilizado nestes experimentos foi o cloreto de sódio com

concentração de 1M. Os estudos de impedância foram realizados utilizando potenciostat, Autolab PG STATE 30, foi executado em solução de 1M de NaCl com um intervalo de frequência de 100 kHz a 0.004 Hz

Capítulo 4

4 - Resultados e discussão

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados realizados através do MEV, EDX, DRX e dos ensaios de corrosão sobre o substrato de cobre, além de avaliar o comportamento do depósito sobre a superfície de amostra de dutos cedida pela Petrobrás.

O estudo dos efeitos principais e de interação sobre a eficiência de deposição do sistema foi realizado por meio da metodologia de superfícies de respostas. Através das superfícies de respostas, fez-se uma busca por inspeção para encontrar o ponto de melhor eficiência de deposição das ligas estudadas.

4.1 – Otimização e caracterização da liga de Ni-W-B

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados da otimização dos parâmetros operacionais da eletrodeposição da liga de Ni-W-B sobre o substrato de cobre e a caracterização do depósito otimizado.

4.1.1 - Efeito da densidade de corrente

O efeito da densidade corrente sobre a eficiência de processo foi estudado utilizando-se uma faixa de densidade corrente de 10 a 100 mA/cm². Por meio de análise estatística de regressão de dados experimental, usando um planejamento experimental, pode-se afirmar, com 95% de confiança, que a densidade corrente é a variável operacional mais significativa neste processo de eletrodeposição.

O valor mais alto encontrado da eficiência de depósito foi, aproximadamente, 50%, que foi conseguido utilizando-se densidade de corrente de 20 mA/cm². O comportamento obtido pode estar associado à facilidade de redução do níquel, em relação ao tungstênio, em baixas densidades de correntes, fazendo com que ocorra um aumento na eficiência de

deposição da liga de Ni-W-B. Foi observado que em densidades de correntes mais altas, há um aumento na redução de tungstênio, embora uma parte da densidade de corrente é desperdiçada em reações paralelas, uma dessas reações é a liberação de hidrogênio no catodo. Nestas condições ocorre a diminuindo da eficiência do processo, além da diminuição da quantidade de níquel no depósito, apresentando comportamento semelhante encontrado por Donten et al. (2000). Valores acima de 80 mA/cm^2 conduzem a ligas de baixa qualidade, com formação de depósitos escuros e sem aderência. Através dos gráficos de superfície de resposta podemos observar, em relação à eficiência de deposição, o comportamento da densidade de corrente com a temperatura (Fig. 08) e da densidade de corrente com a agitação mecânica (Fig. 09). A análise estatística revelou que a temperatura e a agitação mecânica não apresentaram influência estatística significativa no processo de eletrodeposição da liga de Ni-W-B.

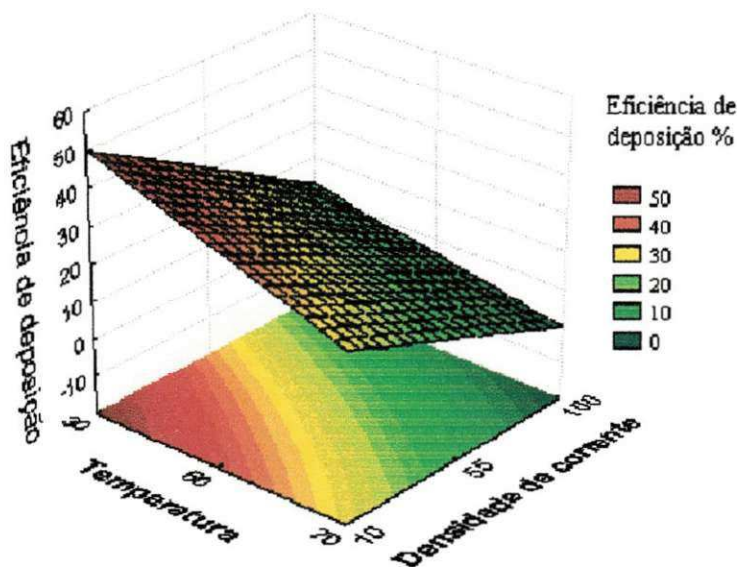


Fig. 08 - Superfície de resposta da eficiência de deposição do sistema em função da densidade de corrente e da temperatura com pH 9,0 e agitação de 15 rpm.

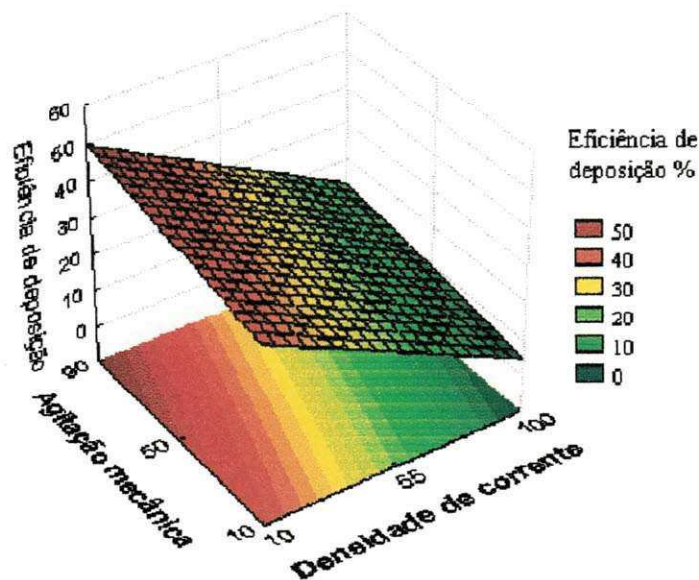


Fig. 09 - Superfície de resposta da eficiência de deposição do sistema em função da densidade de corrente e da agitação mecânica com temperatura de 70 °C e pH 9,0.

4.1.2 - Efeito da temperatura

O estudo do efeito da temperatura sobre a eficiência de deposição, foi realizado utilizando-se um intervalo entre 30-70 °C. Observou-se, com 95% de confiança, que esta faixa de temperatura estudada não apresentou influência significativa (Fig. 08). De acordo com o comportamento apresentado no gráfico de superfície de resposta, valores altos de temperatura favorecem o aumento da eficiência de deposição, este comportamento pode estar associado a diminuição da resistência da solução ou mesmo com a evolução da taxa de difusão. Segundo Younes-Metzler et al. (2003), a concentração de tungstênio no depósito independe da temperatura que se está trabalhando, isso significa que a concentração de tungstênio na liga nem aumenta, nem diminui, com a variação da temperatura do banho eletroquímico.

O valor ótimo encontrado foi de 70°C, nesta temperatura foram obtidos os melhores depósitos e com uma eficiência de deposição de 50%. Valores em torno de 30°C apresentaram um depósito de baixa qualidade, com formação de uma película escura de pouca aderência sobre a placa de cobre.

4.1.3 - Efeito da agitação mecânica

A agitação mecânica, aqui implementada sob forma de rotação catódica, pode afetar diretamente a composição da liga pela redução da camada de difusão no catodo e por manter a concentração do metal ao redor do catodo relativamente igual à concentração no seio da solução. A concentração dos complexantes livres na camada de difusão do catodo é também reduzida pela agitação, que pode promover um efeito poderoso sobre o potencial de um, ou ambos os metais. Também, há a possibilidade da tendência da composição da liga resultar de uma redução na concentração de agente complexante livre, podendo ser oposta no sentido de que resulta de um aumento na concentração de íon de metal na camada de difusão de catodo. Tal possibilidade pode acontecer em um sistema de deposição da liga onde apenas o metal menos nobre forma complexo sozinho com o agente complexante. Isto significa que, em banhos contendo íons complexos, o efeito da agitação não é tão previsível quanto nos casos de banhos constituídos por íons simples.

O efeito da agitação mecânica foi observado estatisticamente num intervalo entre 10 a 90 rpm, não apresentando influência estatística significativa, de acordo com o comportamento do gráfico de superfície de resposta. O melhor depósito foi obtido com uma agitação mecânica de 15 rpm.

4.1.4 - Efeito do pH

Para o pH foi estudado um intervalo entre 6 a 10. Através de uma análise estatística de regressão dos dados experimentais, utilizando o planejamento experimental, podemos afirmar, com 95% de confiança, que o pH e sua interação com a densidade de corrente apresentaram influência significativa no processo de eletrodeposição da liga Ni-W-B. Com a diminuição da densidade de corrente e o aumento do pH é obtido os melhores valores de eficiência de deposição (Fig. 10), aproximadamente 50%. A influência do pH com a temperatura pode ser vista na Fig. 11, observou-se que a temperatura não possui influência significativa quando variamos o pH; valores altos de pH favorecem a um pequeno aumento da eficiência de deposição.

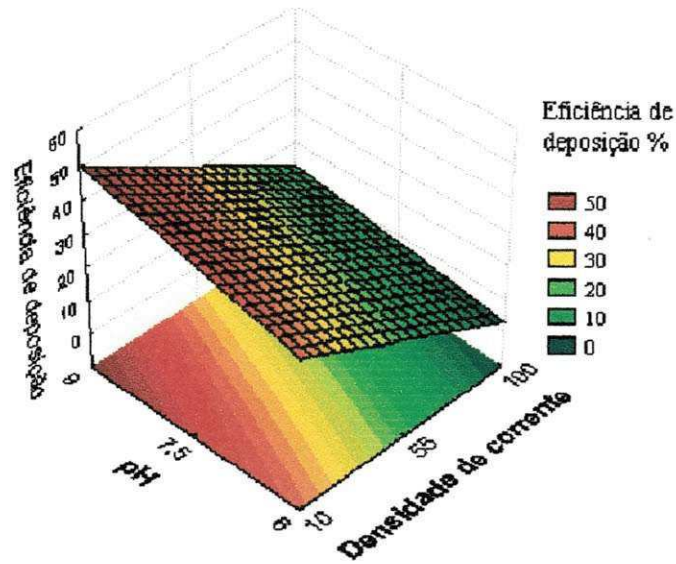


Fig. 10 - Superfície de resposta da eficiência de deposição do sistema em função da densidade de corrente e do pH com temperatura de 70 °C e agitação de 15 rpm.

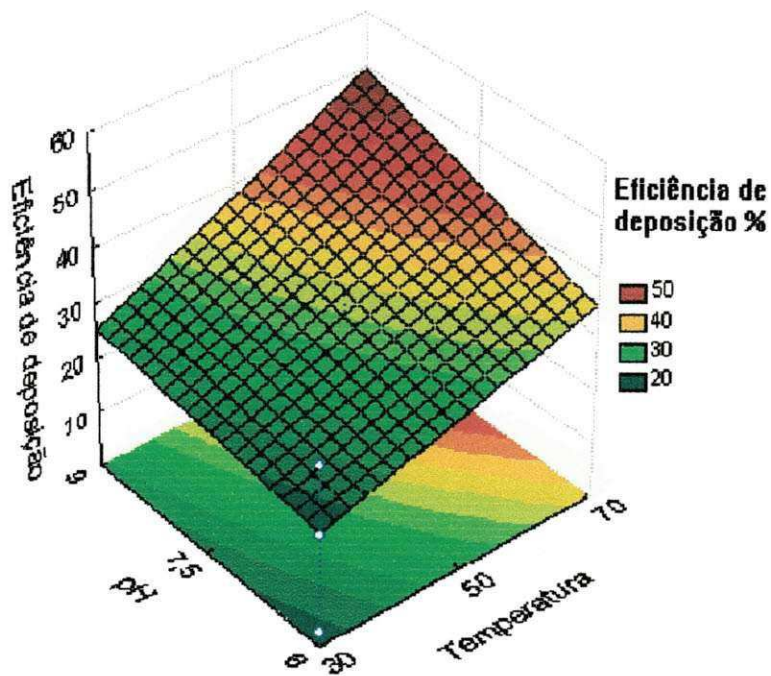


Fig. 11 - Superfície de resposta da eficiência de deposição do sistema em função da temperatura e do pH com densidade de corrente de 20 mA/cm² e agitação de 15 rpm.

Experimentalmente, o melhor pH avaliado para o banho amoniacal foi o de 9,5, que apresentou um depósito de boa qualidade, com aderência e brilho. Um pH abaixo de 7,5 apresentou depósito de baixa qualidade, obtendo-se assim uma baixa eficiência catódica.

O aumento na eficiência de deposição, quando o pH é aumentado, poderá estar relacionado à influência da presença de amônio no banho, que poderia causar o complexação de íons tungstatos, fazendo com que fiquem predominantemente em solução. Estes íons em solução ficam impedidos de formar uma mistura de metais (liga), $[(Ni)(WO_4)(Cit)(H)]^{2-}$, precursor para depósito da liga de Ni-W, como proposto por Younes & Gileadi (2003), por conseguinte a taxa de depósito de tungstênio é reduzida, considerando que o depósito de níquel não sofre tal influência.

4.1.5 - Aparência do depósito

As análises da microscopia eletrônica de varredura (MEV), foram realizadas com os parâmetros operacionais otimizados densidade de corrente de 20 mA/cm², pH de 9,0, temperatura de 70 °C e agitação mecânica de 15 rpm. Pode-se observar que a superfície da liga amorfa de Ni-W-B (Fig. 12), depositada sobre o substrato de cobre, apresentou micro rachaduras. Na Fig. 13, imagem da seção transversal da liga de Ni-W-B, observa-se que a trinca atinge o substrato de cobre. Estas micro rachaduras são devido a alta tensão interna do material. Com esses resultados faz-se necessário uma maior investigação para tentar eliminar as micro rachaduras da superfície da liga de Ni-W-B, para torná-la mais resistente, principalmente à corrosão.

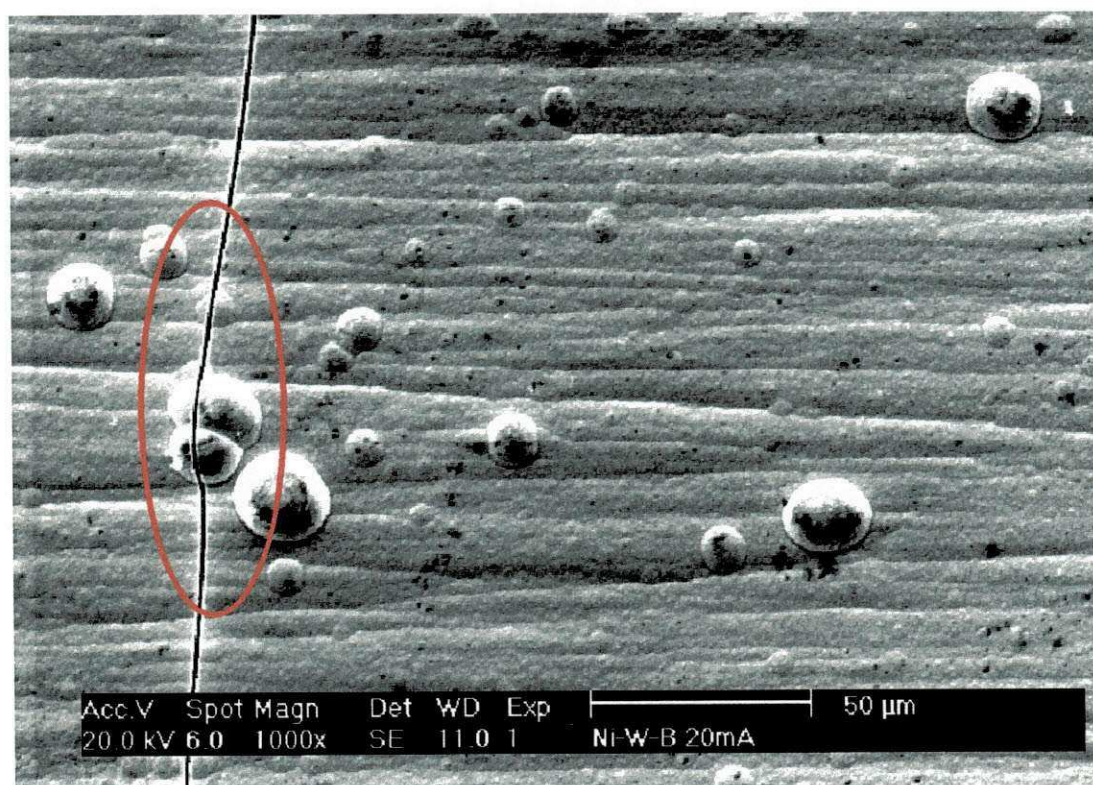
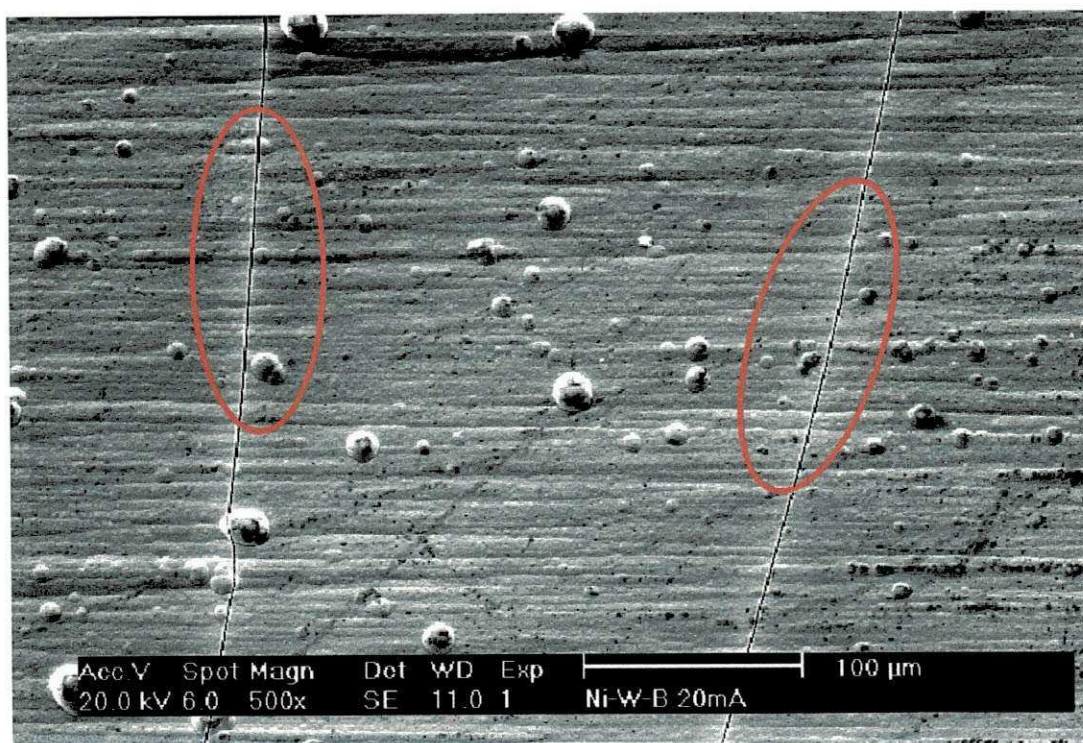


Fig. 12 - MEV da superfície da liga de Ni-W-B com ampliação de 500x e 1000x.

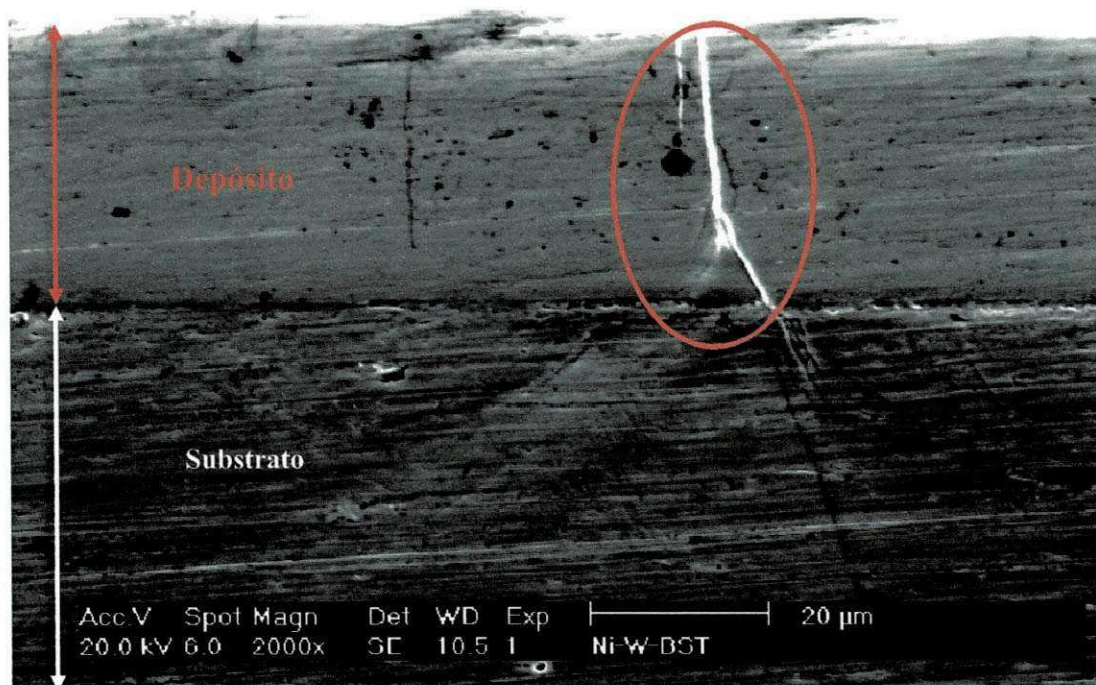
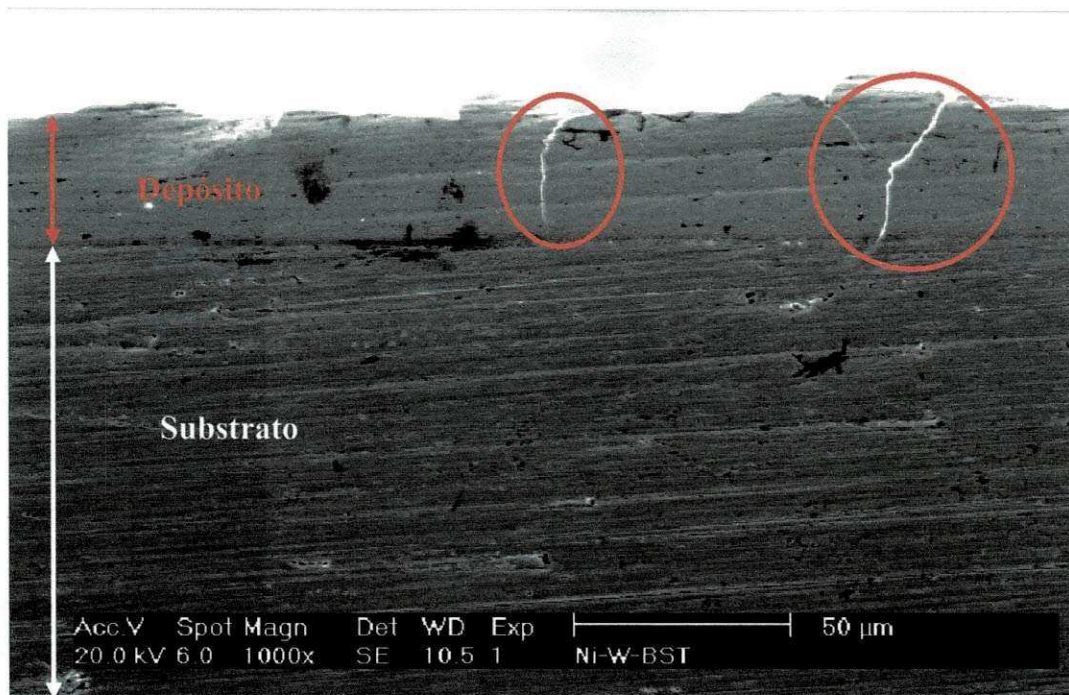


Fig. 13 - MEV da secção transversal da superfície da liga de Ni-W-B, com ampliação de 1000x e 2000x.

O espectro de EDX (Fig. 14) apresentou a seguinte composição média da liga eletrodepositada que apresentou boa aderência, brilho no depósito e espessura média de 32 μ m. A composição média obtida pode ser conferida na Tabela 05.

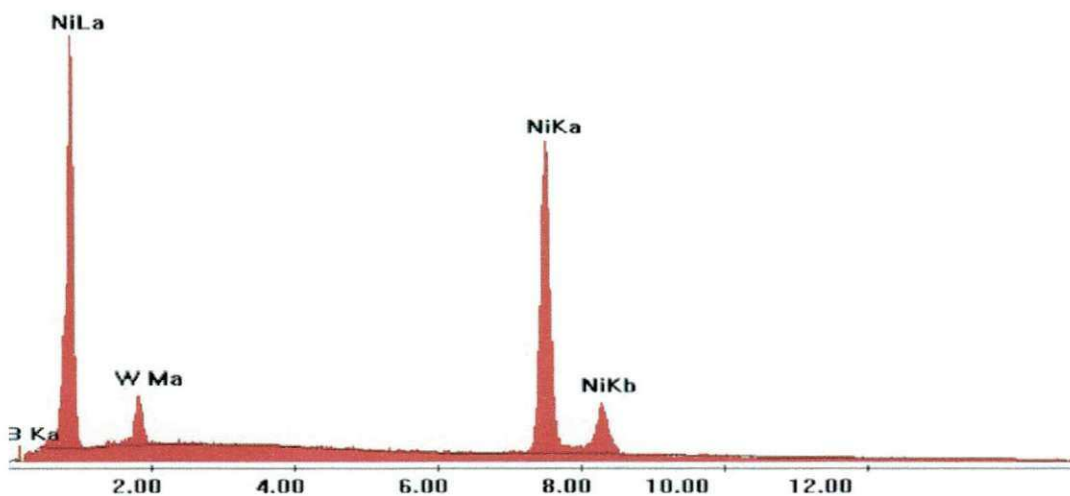


Fig. 14 - Espectro de EDX da liga de Ni-W-B.

Tabela 05 – Composição do depósito da liga de Ni-W-B

ELEMENTOS	PERCENTAGEM EM PESO (w%)
Níquel	83
Tungstênio	16
Boro	1

A característica amorfa da liga foi comprovada através da análise de difração de raioX (DRX), um pico largo e estendido confirma a amorfidade da liga (Fig. 15). O boro foi adicionado ao banho em pequenas proporções na forma de fosfato de boro, que é codepositado com a liga de Ni-W, promovendo uma estrutura amorfa, e conseqüentemente propriedades interessantes, como alta dureza.

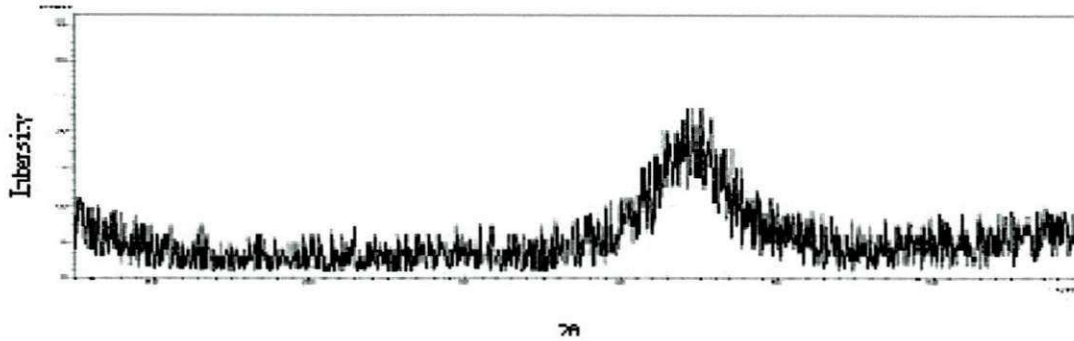


Fig. 15 - Difração de raios X de uma liga amorfa de Ni-W-B, com 35.2 μ m de espessura, depositada sobre um substrato de cobre, com o banho eletrolítico e os parâmetros operacionais otimizados.

4.1.6 – Comparação da eficiência de deposição entre o substrato de cobre e o duto de aço-carbono

Comparados à eficiência de deposição para o substrato de cobre e o de dutos pode-se observar que ambos tiveram o mesmo comportamento (Fig. 16). O aço carbono apresentou uma eficiência de deposição melhor do que o substrato de cobre isso pode ser atribuído a uma diminuição na evolução de hidrogênio no aço carbono em relação ao cobre proporcionando um aumento na eficiência de deposição. Foi observado que o depósito tanto sobre material do aço carbono quanto sobre o substrato do cobre mostrou comportamento da eficiência de deposição parecidos.

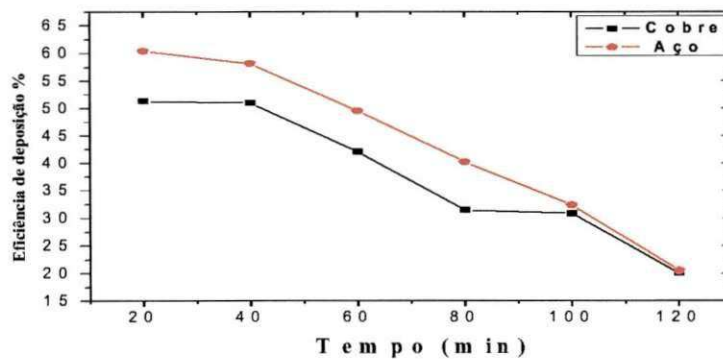


Fig. 16 – Comparação da eficiência de deposição da liga de Ni-W-B entre o substrato de cobre e o duto de aço carbono.

4.2 – Otimização e caracterização da liga de Co-W-B

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados da otimização dos parâmetros operacionais da eletrodeposição da liga de Co-W-B sobre o substrato de cobre e a caracterização do depósito otimizado.

4.2.1 - Efeito da densidade de corrente

O efeito da densidade corrente sobre a eficiência de processo foi estudado um intervalo de densidade corrente entre 10 a 100 mA/cm². Por meio da análise estatística de regressão de dados experimental, pode-se afirmar, com 95% de confiança, que a densidade corrente é a variável operacional mais significativa no processo de eletrodeposição.

O valor mais alto da eficiência de depósito encontrado foi, aproximadamente, 35%, utilizando-se uma densidade corrente de 20 mA/cm². Este comportamento foi semelhante ao encontrado no estudo da liga de Ni-W-B, considerando as mesmas condições de operação.

Através dos gráficos de superfície de resposta podemos observar, em relação à eficiência de deposição, o comportamento da densidade de corrente com a temperatura (Fig. 17) e da densidade de corrente com agitação mecânica (Fig. 18). Os gráficos mostram que a temperatura possui influência no processo de deposição e a agitação mecânica ficou constante com a variação da densidade de corrente no processo.

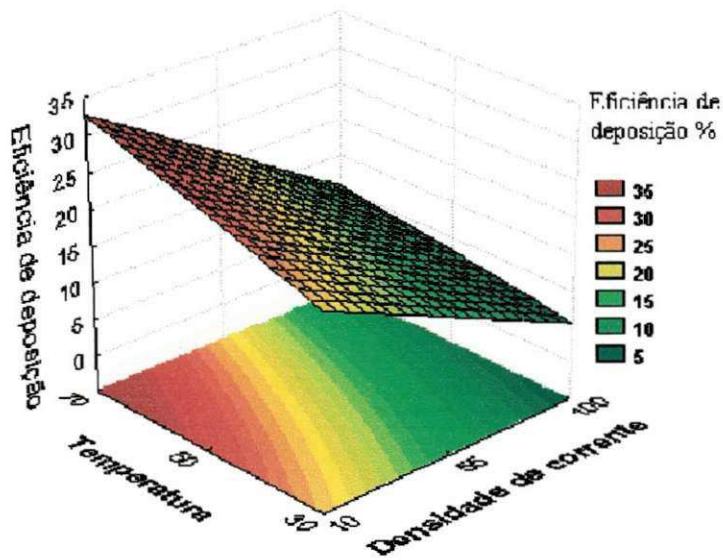


Fig. 17 - Superfície de resposta da eficiência de deposição do sistema em função da densidade de corrente e da temperatura com pH 9.0 e agitação de 15 rpm.

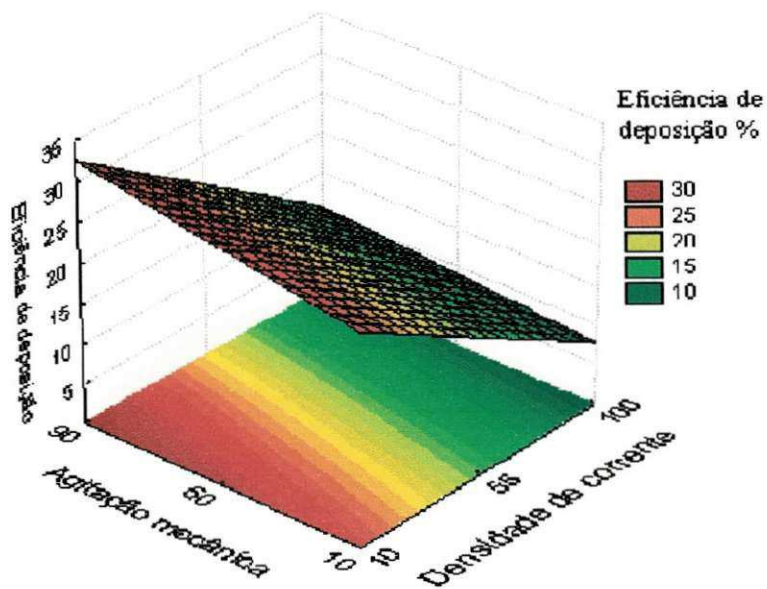


Fig. 18 - Superfície de resposta da eficiência de deposição do sistema em função da densidade de corrente e da agitação mecânica com temperatura de 70 °C e pH 9.0.

4.2.2 - Efeito da temperatura

O estudo da temperatura foi realizado em um intervalo entre de 30-70 °C. Observou-se, com 95% de confiança, que esta faixa de temperatura estudada não apresentou influência significativa (Fig. 17). De acordo com o comportamento apresentado no gráfico de superfície de resposta, observou-se que valores altos de temperatura favorecem o aumento da eficiência de deposição, comportamento semelhante foi encontrado para a liga de Ni-W-B.

O valor ótimo encontrado foi de 70°C, nesta temperatura foram obtidos os melhores depósitos e com uma eficiência de deposição de 35%. Valores em torno de 30°C apresentaram um depósito de baixa qualidade, com formação de uma película escura de pouca aderência sobre a placa de cobre.

4.2.3 - Efeito da agitação mecânica

O efeito da agitação mecânica foi estudado um intervalo entre 10 a 90 rpm. De acordo com o comportamento apresentado no gráfico de superfície de resposta (Fig. 18), a agitação mecânica não apresentou influência significativa ao processo de eletrodeposição, pois a medida que é variada a densidade de corrente a agitação se mantém constante. O melhor depósito foi obtido com uma agitação mecânica de 15 rpm.

4.2.4 - Efeito do pH

Para as medidas do pH foi estudado um intervalo entre 6 a 10. Através de uma análise estatística de regressão dos dados experimentais, podemos afirmar, com 95% de confiança, que o pH e sua interação com a densidade de corrente não apresentaram influência significativa no processo de eletrodeposição para a liga Co-W-B. A Fig. 19 mostra a influência da densidade de corrente com o pH; à medida que diminuimos a densidade de corrente e aumentamos o valor do pH, obtivemos a melhor eficiência de deposição, aproximadamente, 35%. A influência do pH com a temperatura, pode ser vista na Fig. 20,

Experimentalmente, o melhor valor de pH avaliado para o banho amoniacoal foi o de 9,5, apresentando um depósito de boa qualidade com aderência e brilho. Um pH abaixo de 7.5 apresentou depósito de baixa qualidade, obtendo-se assim uma baixa eficiência Farádica.

A otimização do pH da liga de Co-W-B apresentou o mesmo comportamento da liga de Ni-W-B.

4.2.5 - Aparência do depósito

Através da análise da microscopia eletrônica de varredura (MEV), pode-se observar que a superfície da liga amorfa de Co-W-B (Fig. 21), depositada sobre o substrato de cobre, apresentou micro físsuras. Na Fig. 22, imagem da secção transversal da liga de Co-W-B, pode-se observar que a trinca atinge o substrato de cobre. Estas micro rachaduras são devido a alta tensão interna do material, que aparece com o aumento da densidade de corrente, provocando um aumento significativo no número de micro rachaduras. Com esses resultados faz-se necessário uma maior investigação para tentar eliminar as micro rachaduras da superfície da liga de Co-W-B, para torná-la mais resistente, principalmente, à corrosão.

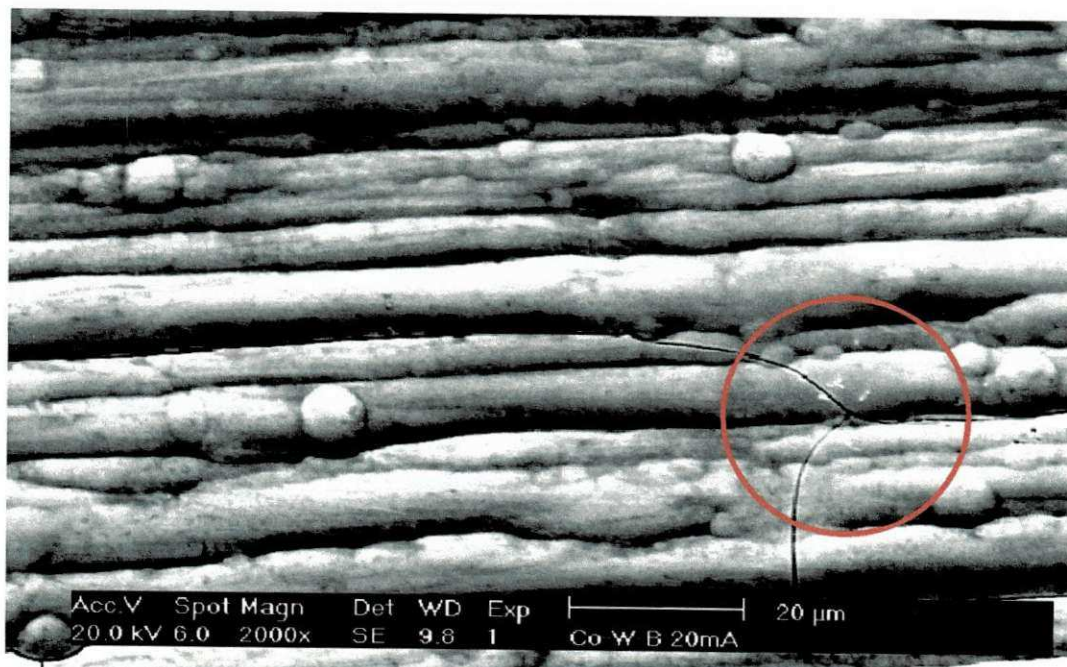
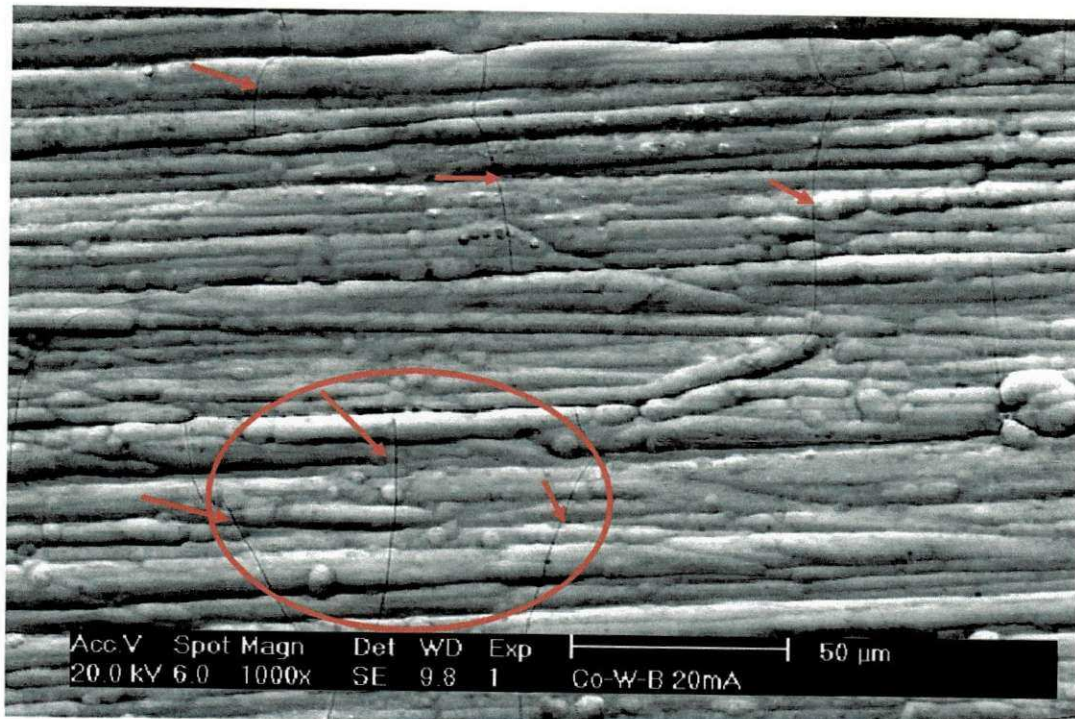


Fig. 21 - MEV da superfície da liga de Co-W-B com ampliação de 1000x e 2000x.

O espectro de EDX (Fig. 23) determinou uma composição média para a liga eletrodepositada de Co-W-B que é apresentada na Tabela 06. Esta liga apresentou boa aderência, brilho no depósito e espessura média de 15,5 μm .

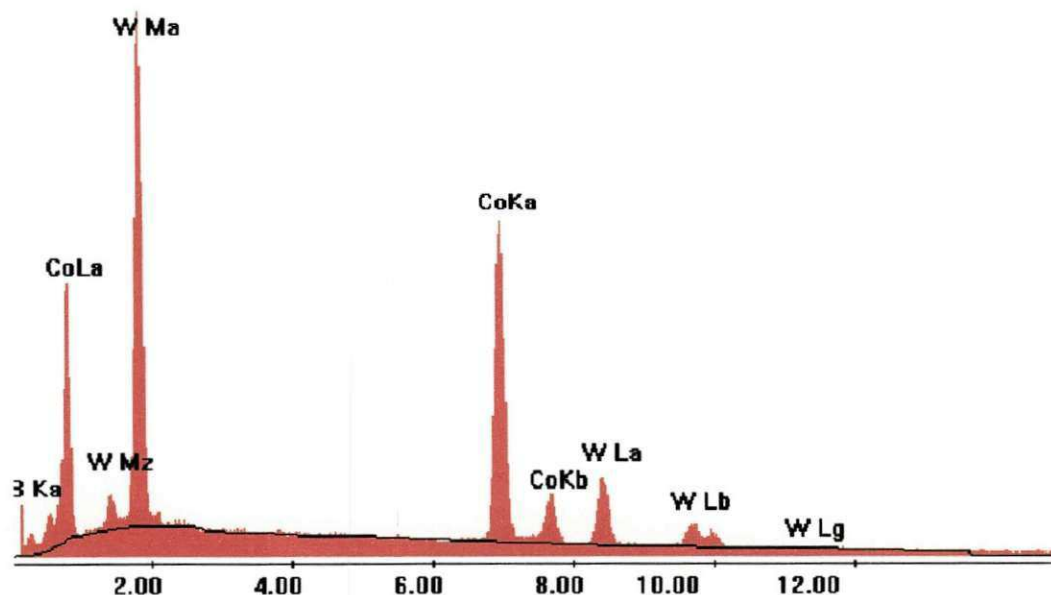


Fig. 23 - Espectro de EDX da liga de Co-W-B

Tabela 06 – Composição do depósito da liga de Co-W-B

ELEMENTOS	PERCENTAGEM EM PESO (w%)
Cobalto	46
Tungstênio	53
Boro	1

A característica amorfa da liga foi comprovada através da análise de difração de raioX (DRX), um pico largo e estendido confirma a amorfidade da liga (Fig. 24). O boro foi adicionado ao banho em pequenas proporções na forma de fosfato de boro, que é codepositado com a liga de Co-W, promovendo uma estrutura amorfa, e conseqüentemente propriedades interessantes, como alta dureza.

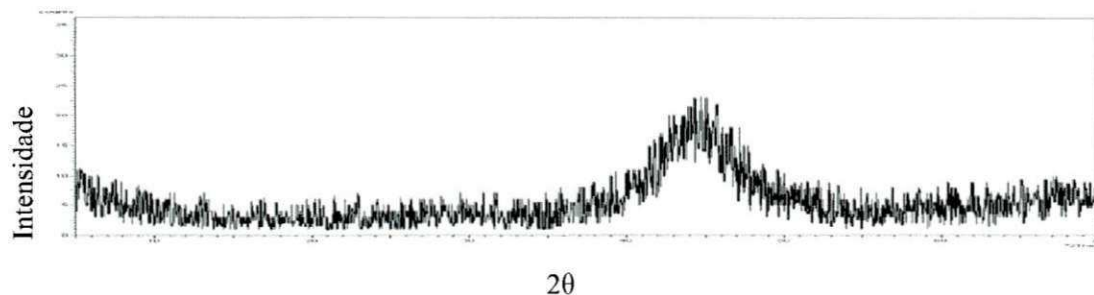


Fig. 24 - Difração de raios X de uma liga amorfa de Co-W-B, com 15,5 μm de espessura, depositada sobre um substrato de cobre, com o banho eletrolítico e os parâmetros operacionais otimizados.

4.2.6 – Comparação da eficiência de deposição entre o substrato de cobre e o duto de aço-carbono

Comparados à eficiência de deposição para o substrato de cobre e o de dutos pode-se observar que ambos tiveram o mesmo comportamento (Fig. 25). O cobre apresentou uma eficiência de deposição melhor do que o substrato de aço-carbono. Mostrando comportamento diferente do que a liga de Co-W-B. Foi observado que o depósito tanto sobre material do duto quanto sobre o substrato do cobre mostrou eficiência de deposição semelhante.

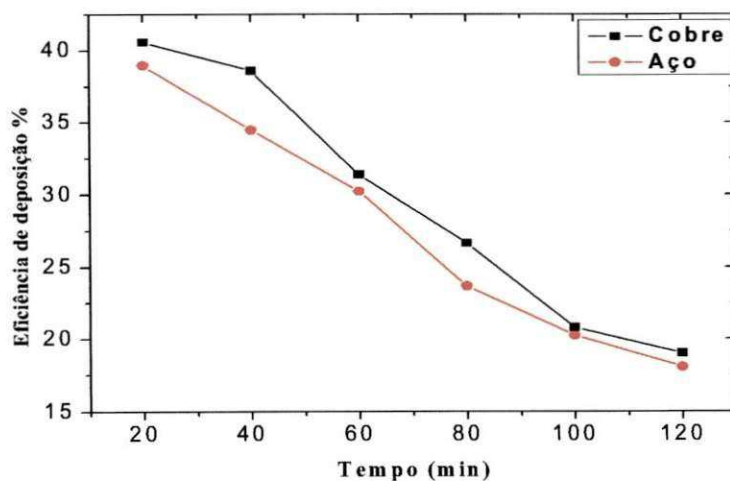


Fig. 25 – Comparação da eficiência de deposição da liga de Co-W-B entre o substrato de cobre e o duto de aço carbono.

4.3 - Resistência à corrosão

As curvas de polarização e os diagramas de impedância foram obtidos utilizando uma solução de NaCl 1M, estes estudos foram realizados para a liga de Ni-W-B e comparada com as ligas de Co-W-B eletrodepositadas sobre a superfície de cobre.

As Fig. 26 e 27 mostram as curvas de polarização potenciodinâmicas obtidas para as ligas de Ni-W-B e Co-W-B, utilizando como meio corrosivo o NaCl 1 M. Como pode ser observado nestas figuras, o eletrodepósito contendo Ni apresenta um potencial de corrosão de aproximadamente 450 mV mais positivo que o do eletrodepósito contendo Co. Este resultado mostra o caráter mais nobre da liga de Ni-W-B em relação à liga de Co-W-B. A forma das curvas é bem parecido para ambas as ligas, sugerindo que as reações principais na interface do metal-solução podem ser idêntica. Adicionalmente, o ramo anódico das curvas de polarização para as duas ligas estudadas são semelhantes, mostrando decréscimo de corrente (ponto c) que sugere a formação de uma filme de passivação na superfície das ligas, mas que não é estável neste meio, por a corrente rapidamente volta a crescer com o aumento de potencial. No ponto d apresenta um comportamento de dissolução do filme protetor isso para ambas as ligas. A análise (Tab. 7) também revela que a liga de Ni-W-B é mais resistente à corrosão do que a liga Co-W-B.

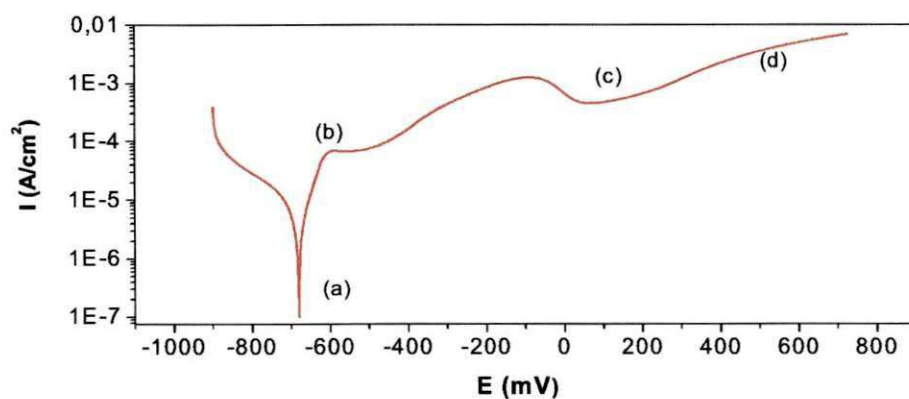


Fig. 26 – Curva de polarização anódica para a liga de Co-W-B sobre o substrato de cobre.

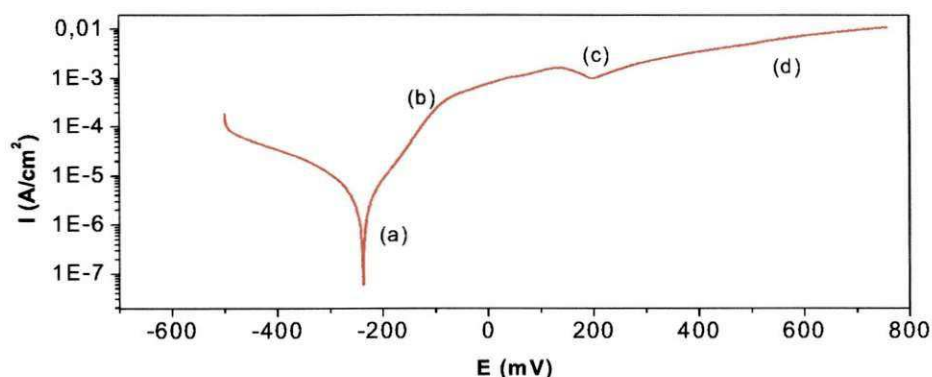


Fig. 27– Curva de polarização anódica para a liga de Ni-W-B sobre o substrato de cobre.

Tabela 07 - Dados de corrosão de polarização de potenciodinâmicas

Dados de corrosão	Co-W-B	Ni-W-B
E _{corr}	-0.68 V	-0.238 V
R _p (resistência a polarização)	3.357 x 10 ³ Ohm	5.569 x 10 ³ Ohm

Fez-se um estudo, utilizando os ensaios de impedância eletroquímica, para se obter informações detalhadas sobre o comportamento da passivação das ligas de Ni-W-B e Co-W-B, obtidas pela polarização anódica. Foram executadas medidas de impedância nas regiões (a-d) marcadas nas curvas de polarização (Fig.26 e Fig. 27).

A Fig. 28 corresponde ao diagrama de impedância que representa o potencial de corrosão correlacionado com o ponto (a). As Figuras 29, 30 e 31 estão correlacionadas aos potenciais representados pelas letras b, c e d respectivamente.

Os diagramas de impedância das ligas de Ni-W-B apresentaram, em todos os casos estudados, valores de impedância superiores aos da ligas de Co-W-B, comprovando assim a maior resistência à corrosão da primeira liga em relação à segunda. Adicionalmente, a Figura 28 mostra um diagrama típico de um processo de transferência de carga na interface, indicando que reações superficiais já ocorrem no potencial de corrosão. As figuras 29 e 30 apresentam diagramas típicos de processo de passivação e dissolução (Keddam, 1981), confirmando as curvas de polarização, que permitiu sugerir a presença de um filme passivação instável na superfície. A Fig 31, apresenta os diagramas de impedância que estão associados a transpassivação, podendo ser atribuído ao processo de dissolução do filme de passivação (Keddam, 1984). No final dos ensaios de impedância da liga de Co-W-B, observou-se que houve a dissolução quase que completa do filme

eletrodepositado, devido a este acontecimento observou-se à superfície do substrato de cobre. Para a liga de Ni-W-B que foi exposto ao mesmo meio corrosivo durante o mesmo tempo de ensaio, não foi observado a superfície do substrato de cobre. Este desempenho está associado ao processo de dissolução apresentado na Fig. 31.

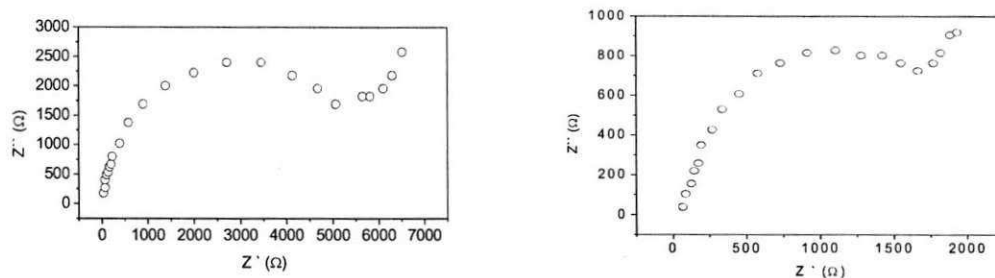


Fig. 28 – Diagrama de impedância referente ao ponto (a) da curva de polarização anódica da liga de Ni-W-B e Co-W-B respectivamente.

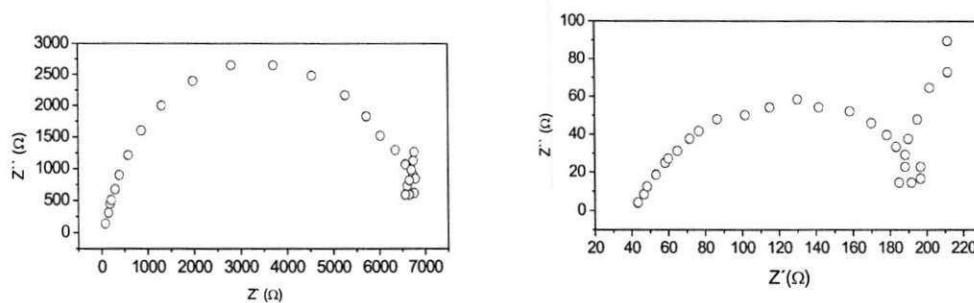


Fig. 29 – Diagrama de impedância referente ao ponto (b) da curva de polarização anódica da liga de Ni-W-B e Co-W-B respectivamente.

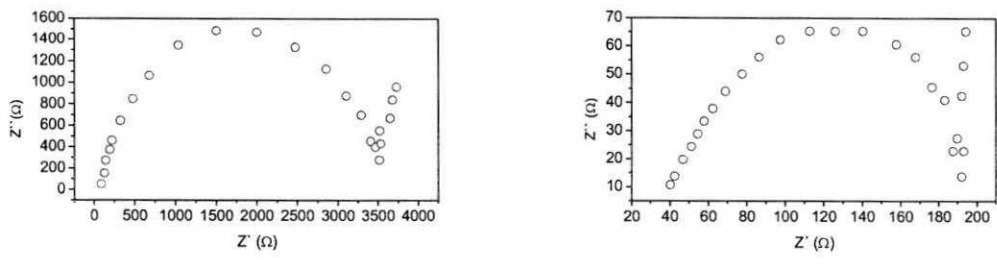


Fig. 30 – Diagrama de impedância referente ao ponto (c) da curva de polarização anódica da liga de Ni-W-B e Co-W-B respectivamente.

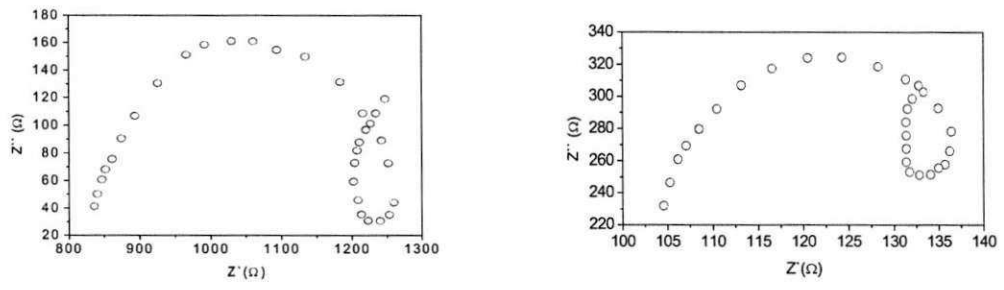


Fig. 31 – Diagrama de impedância referente ao ponto (d) da curva de polarização anódica da liga de Ni-W-B e Co-W-B respectivamente.

Capítulo 5

5 – Conclusões

Dentro das faixas utilizadas para o estudo das variáveis operacionais, podemos afirmar que:

- Para a liga de Ni-W-B os valores ótimos foram densidade de corrente 20 mA/cm^2 , temperatura de 70 °C e agitação mecânica de 15 rpm , utilizando um pH de $9,5$, obtendo-se uma eficiência de deposição de 50% .
- Para a liga de Co-W-B os valores ótimos para densidade de corrente foi de 20 mA/cm^2 , temperatura de 70 °C e agitação mecânica de 15 rpm , utilizando um pH de $9,5$, obtendo-se uma eficiência de deposição de 35% .
- A liga de Ni-W-B apresentou características superiores à liga de Co-W-B, principalmente relacionados à resistência à corrosão em 1M de NaCl ;
- As ligas depositadas sobre os materiais de dutos de aço-carbono apresentaram propriedades semelhantes ao dos depósitos sobre o substrato de cobre.
- Faz necessário uma nova investigação para minimizar as microrachaduras, presentes tanto na liga de Ni-W-B, quanto na liga de Co-W-B.

Capítulo 6

6 - Perspectivas

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

1. Utilização dessas ligas em forma de eletrodos para serem empregados no tratamento de efluentes;
2. Utilização dessas ligas em forma de eletrodos para serem utilizados como eletrocatalizador para a geração de hidrogênio;
3. A otimização e o controle de banhos eletrolíticos para a obtenção da liga de Ni-Co-W-B ou outras combinações;
4. Realizar estudo semelhante sobre ligas com molibdênio.

Capítulo 7

7 – Referências Bibliográficas

AKIMOV, G. V. Théorie et methods d'essai de la corrosion des métaux. Dunod London, 1957, p. 50.

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

BRENEER, A., COUCH, D. E., WILLIAMS, E. K. Electrodeposition of alloy of phosphorus with nickel or cobalt. J. Res. Natl. Bur. Standards, 1950, 44, p. 109-122.

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

BRENNER, A. Electrodeposition of Alloys, Academic Press, NY, 1963, 2, p.417.

BURNS, R. M., BRANDEY, W. W. Protective coatings for metals. Reinhold Publishing Corporation, New York, 1995, 1p.

CASTELLAN, G. Fundamentos de físico-química. Rio de Janeiro, Livros Técnicos 1986, p.527.

DAVIS G.L. e GENTRY C. H. R. The Electrodeposition of Tungsten. Metallurgia, 1956, 53, p.3-17.

DELAHAY, P. Double layer and electrode kinetics. New York, Wiley Interscience, 1965.

DELPHINE, S. M., JAYACHANDRAN, M., SANJEEVIRAJA, C. Pulsed electrodeposition and characterization of tungsten diselenide thin films. Materials Chemistry and Physics, 2003, no prelo.

DENARO, A R. Fundamentos da eletroquímica. São Paulo, Edgar Blucher, 1974.

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

DUWEZ, P. Rapidly chilled amorphous alloy films. U.S. Patent 3,297,436, jan. 1967. *Trans. Am. Soc. Metals*. v. 60 p. 607-616, 1967.

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

GENTIL, V. Corrosão. Rio de Janeiro, LTC , 1996. 1p.

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

GRAEF, G., ANDERSON, K., GROZA, J., PALAZOGLU, A. Phase evolution in electrodeposited Ni-W-B alloy. *Materials Science & Engineering B*, 1996, B41, p.253-257.

GREENE, N.D., FONTANA, M.G. A critical analysis of pitting corrosion. *Corrosion*, Houston. 1959, 15, p.25t-31t.

GUIMARÃES, T. L. M. Dissertação. Departamento de engenharia química, A Universidade Federal de Campina Grande, Brasil, 1996.

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

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

KASIMOTO, Z. P., ALMEIDA, N.L., SIQUEIRA, F. J.S. Corrosão atmosférica de metais no Estado de São Paulo. São Paulo, IPT, 1991. 86p.

KEDDAM, M., MATTOS, O. R., TAKENOURI, H. J. Determination of the reaction model. *J. Electrochem. Soc.* 128 (1981) 257.

KEDDAM, M., LIZEE, J. F., PALLOTTA, C., TAKENOURI, H. J. Electrochemical behavior of passive iron in acid medium. *J. Electrochem. Soc.* 131 (1984) 2016.

KRAMER, J. On conducting mechanisms of metals. *J. Annln. Phy.* v. 19, p. 37-64, 1934.

LANDAU, U. Plating – New prospects for an Old art, In: *Electrochemistry in Industry – New Directions*. U. Landau, E. Yeager and D.Kortan (eds.). Plenum Press. New York, 1980, 215-245p.

LEVICH, V. G. *Physicochemical hydrodynamics*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1962.

LOWENHEIM, F. A. *Modern electroplating*. 3. ed. New York: JohnWiley, 1974 801p.

MACINNES, d. A. *The principles of electrochemistry*. New York: Reinhold, 1939 p.

METAL handbook. 9. ed. Metals Park: ASM, 1987. 17v.v.5: surface cleaning, finishing and coating. 715p.

NACE. *Basic corrosion course*. Houston: NACE, 1975. 15p.

NAGEL, S. R. Advanced Chemical Physics. I (eds. Prigogne and S. A. Rice). Vol. 5, Wiley, New York. 1982, 227-275p.

NASU, T., SAKURAI, M., KAMIYAMA, T., USUKI, T., UEMURA, O., YAMASAKI, T. EXAFS study on amorphous and nanocrystalline M-W (M = Fe, Ni) alloys produced by electrodeposition. Journal of Non- crystalline Solids, 2002, p.319-322.

NEWMAN, J. S. Electrochemical systems, 2nd edition, Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1991, p.339.

PRASAD, S. Electrodeposition of Co-W-B Amorphous Alloys and their Corrosion Resistance, 49^o Cong. Internacional Tecnologia. Metal. Mat., 1994, 11 p.249-259.

PRASAD, S. Electrodeposition of Tungsten Alloys with Cobalt, Nickel and Iron. Proc. Interfinish. Latino-america., São Paulo, 1997, p.107.

PRASAD, S. Eletrodeposição de Camadas de Liga Níquel-Tungstênio e Determinação de Níquel por Voltametria de Onda Quadrada, Tratamento de Superfície, 1993, 58 p.23-28.

PRASAD, S. Tese do concurso para professor titular. Departamento de engenharia química, A Universidade Federal de Campina Grande, Brasil, 1996.

PRASAD, S., SANTANA F. S. M., Marinho F. A. Control and Optimization of Baths for Electrodeposition of Co-Mo-B Amorphous Alloys. Braz. J. Chem. Eng., 2000, 17 p.423-432.

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. Eclética Química, 2003, 28, p.69-72.

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

SHREIR, L. L. Corrosion 2. ed. Lindon: Newness-Butterworths, 1997 p. 3-87.

TELLES, P. C. S. Tubulações industriais. 8ª ed. LCT, Rio de Janeiro, 1994, p. 2-21.

TICIANELLI, E. A., GONZALEZ E. R. Eletroquímica. 1 ed. São Paulo, 1998 p. 190-202.

TOMASHOV, N. D. Theory of corrosion and protection of metals. 1st.ed. New York: Macmillan, 1966. p. 138-139.

VAALER, L.E., HOLT, M.L. Trans. Electrochem. Soc. 1946, 90, p.43-53.

VETTER, K. J. Electrochemical kinetics. Academic Press, New York, 1967, p. 22.

WATANABLE, T. New Materials and New Processes. 1985, 3. p.307-312.

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

WOLYNEC, S. Corrosão de metais: definição e principais tipos. Em: SIMPÓSIO DE MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO: durabilidade dos materiais e componentes de construção civil, 2., São Paulo, 1988. São Paulo: EP/USP. 15-31p.

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