



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE EDUCAÇÃO E SAÚDE
CAMPUS DE CUITÉ

**INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE SULFATO DE COBALTO E
MOLIBDATO DE SÓDIO SOBRE A LIGA Co-Fe-Mo UTILIZANDO UM
PLANEJAMENTO FATORIAL 2²**

CUITÉ - PB

2011

EMÍLIA LIMA DA COSTA

**INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE SULFATO DE COBALTO E
MOLIBDATO DE SÓDIO SOBRE A LIGA Co-Fe-Mo UTILIZANDO UM
PLANEJAMENTO FATORIAL 2²**

Monografia apresentada ao Curso de Licenciatura em Química da Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Educação e Saúde, como forma de obtenção do Grau de Licenciatura.

Orientadora: Prof^ª. Dra. Ana Regina Nascimento Campos

CUITÉ – PB

2011

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

C837i Costa, Emilia Lima da.

Influencia da concentração de sulfato de cobalto e molibdato de sódio sobre a liga Co-Fe-Mo utilizando um planejamento fatorial 2². / Emilia Lima da Costa. – Cuité: CES, 2011.

35 fl.

Monografia (Curso de Licenciatura em Química) – Centro de Educação e Saúde / UFCG, 2011.

Orientadora: Ana Regina Nascimento Campos.

Coorientador: Renato Alexandre Costa de Santana.

1. Ligas metálicas amorfas. 2. Eletrodeposição. 3. Co-Fe-Mo . I. Título.

Biblioteca do CES - UFCG

CDU 544.654.2

EMÍLIA LIMA DA COSTA

**INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE SULFATO DE COBALTO E
MOLIBDATO DE SÓDIO SOBRE A LIGA Co-Fe-Mo UTILIZANDO UM
PLANEJAMENTO FATORIAL 2²**

Monografia apresentada ao Curso de Química, para obtenção do grau de licenciatura plena em
Química.

Aprovada em ___/___/___

BANCA EXAMINADORA

Prof^ª. Dra. Ana Regina Nascimento Campos (Orientadora)

Prof.Dr. Renato Alexandre Costa de Santana (Co-orientador)

Prof^ª .Dra. Joana Maria de Farias Barros

Prof. Dr. Marciano Henrique de Lucena Neto

Dedicatória

Dedico este trabalho a Deus pela minha existência, a minha orientadora Ana Regina e ao seu esposo Renato Santana que estiveram sempre ao meu lado me ajudando e me auxiliando da melhor maneira possível, ao meu noivo Eraldo Almeida de Lima Junior, pela compreensão e companheirismo nos momentos mais difíceis. Aos meus pais Emídio e Sebastiana, a quem agradeço tudo o que sou. Aos meus irmãos Enilma e Enilson por tantas ajudas e apoio incondicional. A todos meus amigos da Residência Universitária que na ausência da minha família desempenharam este papel muito bem.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu Deus por ter permitido chegar até aqui, a minha orientadora pela paciência e dedicação, a coordenação do curso de Química, ao laboratório de eletroquímica e corrosão do CES. Ensinaaram-me que a única forma de conhecer é descobrir e que fazer descobrir é a única forma de ensinar. Muito obrigada.

A todas as pessoas e aos outros professores que, de uma forma ou de outra estiveram envolvidas na realização deste trabalho, manifesto aqui minha gratidão.

“O coração do homem traça o seu caminho,
mas o Senhor lhe dirige os passos”.

(Provérbios 16.9)

RESUMO

As ligas metálicas amorfas têm despertado grande interesse nos últimos anos e suas propriedades magnéticas, mecânicas e de resistência à corrosão têm sido amplamente divulgadas. O caráter amorfo e a homogeneidade química as tornam isentas dos defeitos associados ao estado cristalino, conferindo-lhes grande potencialidade em muitas aplicações tecnológicas. A eletrodeposição tem sido uma das técnicas mais destacadas na obtenção destes materiais e os parâmetros operacionais estão bem estabelecidos e divulgados na literatura. Tal fato se deve principalmente à capacidade que esta técnica oferece de obter depósitos com elevado teor de pureza, com as mais diferentes composições e espessuras, permitindo também revestir diferentes tipos de substratos e com variadas formas geométricas. No entanto, há certa dificuldade na produção de ligas amorfas de molibdênio pelos métodos térmicos tradicionais. A eletrodeposição torna-se, portanto, um método alternativo para produção de tais ligas. O termo “codeposição induzida” foi apresentado por Brenner para descrever uma situação em que um metal não pode ser eletrodepositado a partir de solução aquosa na sua forma pura e sim, codepositado na presença de outro metal, formando assim uma liga. De acordo com a classificação de Brenner, as ligas que contém molibdênio é considerado como uma codeposição do tipo induzida. Este trabalho tem como objetivo obter revestimentos de Co-Fe-Mo e avaliar a resistência a corrosão das ligas obtidas. Na obtenção desta liga foi utilizado um banho eletrolítico contendo citrato de sódio, molibdato de sódio, sulfato de cobalto e sulfato de ferro. Neste processo foi avaliada a influência da concentração de sulfato de cobalto e da concentração de molibdato de sódio na resistência a corrosão das ligas obtidas. Foi obtida com sucesso por meio da eletrodeposição uma liga ternária de Co-Fe-Mo. Foi observado que com o aumento da concentração de sulfato de cobalto e da concentração de molibdato de sódio foram obtidos os melhores valores de potencial de corrosão.

Palavras-Chaves: ligas metálicas amorfas, eletrodeposição, Co-Fe-Mo.

ABSTRACT

The amorphous alloys have attracted great interest in recent years and their magnetic properties, mechanical and corrosion resistance have been widely disseminated. The amorphous character and chemical homogeneity makes them free of defects associated with the crystalline state, giving them great potential in many technological applications. The electrodeposition has been one of the most prominent in obtaining these materials and operational parameters are well established and reported in the literature. This is due mainly to the ability of this technique offers to obtain deposits with high levels of purity, with very different compositions and thicknesses, allowing also take different kinds of substrates and with various geometric shapes. However, there is some difficulty in the production of amorphous alloys of molybdenum by traditional thermal methods. The electrodeposition becomes therefore an alternative method for producing such alloys. The term "induced codeposition" was presented by Brenner to describe a situation in which a metal cannot be electrodeposited from aqueous solution in its pure form and yes, codeposition in the presence of another metal, forming a league. According to Brenner's classification, the alloys containing molybdenum is regarded as a type of codeposition induced. This study aims to obtain coatings of Co-Fe-Mo and evaluate the corrosion resistance of the alloys obtained. In obtaining this alloy was used an electrolytic bath containing sodium citrate, sodium molybdate, cobalt sulphate and iron sulphate. In this process we evaluated the influence of the concentration of cobalt sulphate and the concentration of sodium molybdate on the corrosion resistance of the alloys obtained. Was successfully obtained by electrodeposition of a ternary alloy Co-Fe-Mo. It was observed that with increasing concentration of cobalt sulphate and the concentration of sodium molybdate were the best values of corrosion potential.

Keywords: amorphous alloys, electrodeposition, Co-Fe-Mo.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação gráfica da lei de Tafel	16
Figura 2 – Curva de polarização esquemática em escala linear	17
Figura 3- Diagrama de Nyquist, com o seu circuito equivalente	18
Figura 4 - Representação esquemática da célula eletrolítica.....	26
Figura 5 - Superfície de resposta do efeito da concentração de sulfato de cobalto e da concentração de molibdato de sódio sobre o potencial de corrosão	29

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição do banho eletrolítico da liga Co-Fe-Mo	23
Tabela 2 - Níveis reais e codificados das variáveis do planejamento fatorial 22	24
Tabela 3 - Matriz do planejamento fatorial 22	28

LISTA DE SIGLAS/ LISTA DE SÍMBOLOS

I – Corrente Elétrica

E – Campo Elétrico

E_e – Potencial de Equilíbrio

η – Sobreensão

R_p – Resistência de Polarização

E_{corr} – Potencial de Corrosão

EIE – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

R – Resistência

X – Reatância

Z – Impedância

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

EDX – Energia Dispersiva de Raios-X

PLP – Polarização Potenciodinâmica Linear

a e b são as constantes de Tafel;

R - constantes dos gases;

β - coeficiente de transferência;

N - número de oxidação da espécie eletroativa;

F - constante de Faraday;

i_{corr} - corrente de corrosão;

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	9
LISTA DE TABELAS.....	9
LISTA DE SIGLAS/ LISTA DE SÍMBOLOS	11
1. Introdução	16
2. Revisão Bibliográfica	13
2.1 Corrosão.....	13
2.2 Técnicas eletroquímicas para o estudo do processo corrosivo	13
2.3 Extrapolação das retas de Tafel.....	14
2.4 Resistência de polarização	16
2.5 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).....	17
2.6 Planejamento experimental.....	19
2.7 Eletrodeposição do molibdênio	20
3. Material e Métodos.....	22
3.1 – Preparação do Banho Eletrolítico	22
3.2 - Preparação do substrato	23
3.3 - Planejamento experimental.....	23
3.4-Eletrodeposição	24
3.5 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	26
3.6 – Microdureza.....	26
3.7 - Energia Dispersiva de Raios-X (EDX).....	26
3.8 - Potencial de Circuito Aberto (PCA) e Polarização Potenciodinâmica Linear (PPL)	27
4. Resultados e discussões	27

4.1– Planejamento Experimental	27
4.2 – Efeito da concentração de sulfato de cobalto.....	29
4.3 - Efeito da concentração de molibdato de sódio	29
5. Conclusão.....	31
6. Referências.....	32

1. Introdução

Os metais e suas correspondentes ligas são muito utilizados nos diversos setores industriais como revestimentos para amenizar os efeitos da corrosão. Dentre os vários revestimentos um dos mais utilizados comercialmente é o cromo duro. Entretanto, estes apresentam sérias limitações em aplicações quando expostos a elevadas temperaturas, pois, nestas situações, podem desenvolver sérios defeitos estruturais, como elevada porosidade e micro-fissuras, comprometendo seriamente suas propriedades mecânicas. Outros sérios problemas são os riscos à saúde humana, envolvidos na preparação dos banhos eletrolíticos de obtenção destas camadas, onde são utilizadas elevadas concentrações de cromo hexavalente que tem sido reconhecido como tóxico e cancerígeno, podendo causar irritação à pele e ao pulmão (HAMID 2003). Adicionalmente, sérios prejuízos sócio-ambientais são causados pelo o descarte dos resíduos resultantes dos processos industriais de obtenção destas camadas.

Estes revestimentos protetores podem ser obtidos por diversos métodos tais como; cladização, imersão a quente, aspersão térmica (metalização), cimentação, deposição em fase gasosa (GENTIL 2003). Dentre as técnicas, uma das mais utilizadas é a eletrodeposição que permite a obtenção de revestimentos muito finos, com elevado grau de pureza, relativamente livre de poros e, portanto, economicamente viáveis. Esses revestimentos podem apresentar importantes propriedades físicas e químicas e encontram inúmeras aplicações tecnológicas porque se consegue proteção adequada com uma camada bem fina, evitando-se excesso do metal eletrodepositado, que pode ser caro (GENTIL 2003).

Estudos realizados sobre a resistência à corrosão da liga Ni-Mo realizados por SANTANA et al. (2010) mostraram que a liga em meio básico apresentou uma boa resistência a corrosão. Os banhos eletrolíticos para obtenção das ligas de Ni-Mo não são tóxicos e estas ligas podem ser submetidas a altas temperaturas. Desta forma as ligas de molibdênio pode ser uma alternativa na substituição dos revestimentos de cromo comercial, devido as suas propriedades incomuns (dureza elevada, alta condutividade térmica e resistência à corrosão).

Este trabalho tem como objetivo obter revestimentos de Co-Fe-Mo e avaliar a resistência a corrosão das ligas obtidas.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Corrosão

Define-se corrosão como sendo a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos. A deterioração causada pela interação físico-química entre o material e o seu meio operacional representa alterações prejudiciais indesejáveis, sofridas pelo o material, tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, tornando-o inadequado para o uso (GENTIL 2003). A corrosão pode ocorrer sob diferentes formas, e o conhecimento das mesmas é muito importante no estudo dos processos corrosivos.

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

A lista de tipos e formas com que a corrosão se manifesta é bastante extensa e os mecanismos envolvidos são bastante complexos e, em muitos casos, ainda pouco conhecidos. A corrosão sob tensão, apesar de ser um dos fenômenos mais intensamente investigados em corrosão, ainda está à espera de um modelo que explique a sua ocorrência. Do mesmo modo, apesar dos grandes avanços na tecnologia de controle da corrosão, ainda se tem muitas formas de ataque de difícil diagnóstico e combate (PRASAD 1996).

2.2 Técnicas eletroquímicas para o estudo do processo corrosivo

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

2.3 Extrapolação das retas de Tafel

Nas condições de equilíbrio de um eletrodo se estabelece, através da dupla camada elétrica, um potencial de equilíbrio que caracteriza a reação que ocorre na interface eletrodo/eletrólito. No equilíbrio, a velocidade da reação de oxidação é igual à de redução tendo a denominação especial densidade de corrente de troca, sendo este também um parâmetro que caracteriza a reação. Quando o sistema está em equilíbrio e, por exemplo, é imposto um potencial externo, a diferença de potencial através da dupla camada é alterada, diz-se que o eletrodo sofreu polarização. A extensão da polarização, medida em relação ao potencial de equilíbrio é chamada de sobretensão ou sobrepotencial e é normalmente designada por η . Assim, se o potencial resultante da polarização for E_x e o potencial de equilíbrio for E_e , tem-se então:

$$\eta = E_x - E_e \quad (01)$$

Se η for positivo tem-se polarização anódica e se η for negativo, polarização catódica, sendo as correspondentes sobretensões designadas por sobretensão anódica (η_a) e sobretensão catódica (η_c), respectivamente. Sendo a corrente anódica igual a corrente de corrosão que circula no metal, não poderá ser medida diretamente, porque uma corrente catódica 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 (KONOSU 1995). A equação de Butler-Volmer constitui a equação da cinética de eletrodo, esta é bastante complexa e não permite que η seja expresso em função de i . No entanto, ela pode ser simplificada para valores de sobretensões, em valores absolutos, superiores a 0,03 V, situação em que um dos termos exponenciais da equação se torne desprezível com relação ao primeiro, assim à equação de Butler-Volmer reduz-se a Equação 02. Nos casos de corrosão, utiliza-se uma analogia às equações de Butler-Volmer, verificada por Tafel,

$$\eta = a + b \log i \text{ (Lei de Tafel)} \quad (02)$$

Para o domínio de Tafel anódico tem-se:

$$\eta_a = a_a + b_a \log i_a \quad (03)$$

onde;

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

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

Para o domínio de Tafel catódico tem-se:

$$\eta_c = a_c + b_c \log i_c \quad (04)$$

onde;

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

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

Assim temos que:

- a e b são as constantes de Tafel;
- R é a constantes 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 à resistência de polarização (E - E_{corr}).

Pode-se representar graficamente a lei de Tafel em um diagrama E vs. log i (Figura 01).

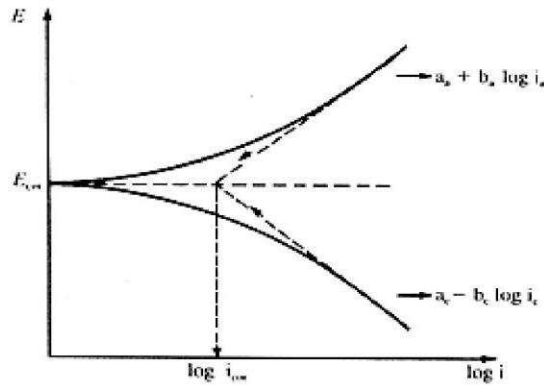


Figura 1 – Representação gráfica da lei de Tafel.
Fonte: Tese de doutorado: Santana, 2007.

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 aproximados das retas de Tafel. Extrapolando as retas de Tafel à resistência de polarização será obtida a corrente de corrosão.

Uma observação importante é que a maioria dos metais e ligas de importância não exhibe 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. Existem outras formas de polarização, porém, as equações de Butler-Volmer e de Tafel não se aplicam.

2.4 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 da resistência de polarização do metal ou liga metálica (AHLQUIST 2003). Este método evita algumas dificuldades práticas quando comparado com o método anterior, ou seja, a influência da queda

ômica 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 Figura 02 mostra de forma esquemática a linearidade nas proximidades da resistência de polarização 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 Figura 02, 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.

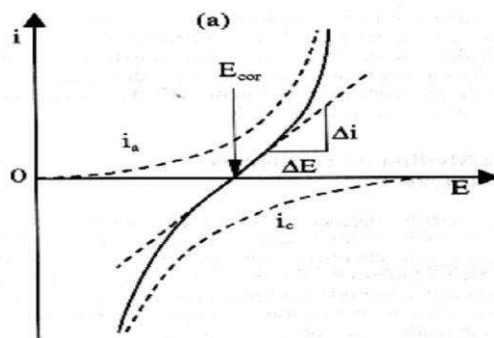


Figura 2 – Curva de polarização esquemática em escala linear.
Fonte: Tese de doutorado: Santana, 2007.

2.5 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

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 de 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 (Figura 03), o qual é uma extensão do diagrama de Argand, utilizando a frequência como uma variável.

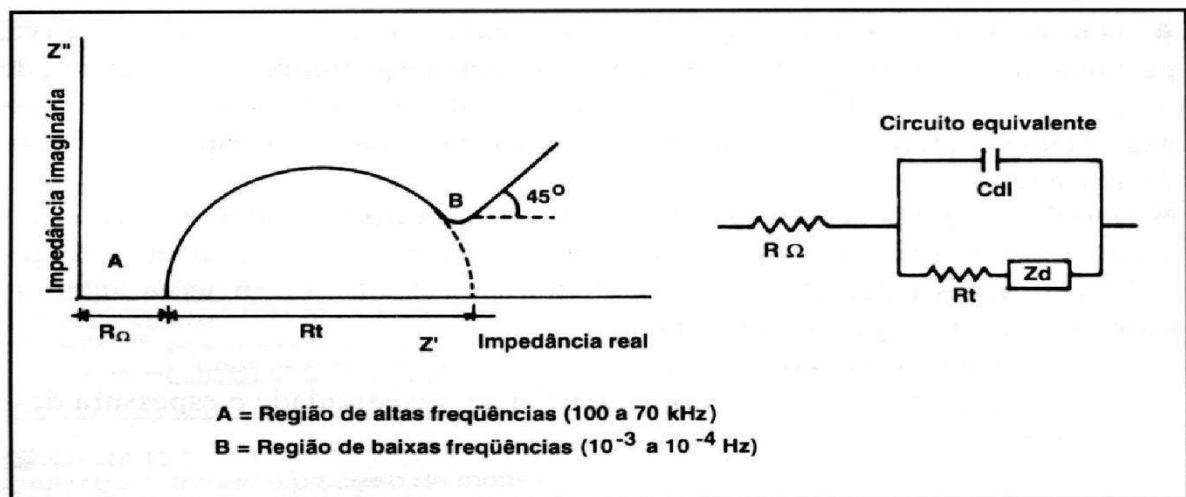


Figura 3- Diagrama de Nyquist, com o seu circuito equivalente.

Fonte: Tese de doutorado: Santana, 2007.

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 (WOLYNEC 2003).

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 (WEST 1970). No processo inverso, igualmente, quanto menor a impedância tanto menor será a restrição à passagem corrente, corrente esta que está associada ao processo eletroquímico de corrosão.

2.6 Planejamento experimental

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

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

Esta técnica permite eficiência e economia no processo experimental e o uso de métodos estatísticos na análise dos dados obtidos resultando em objetividade científica nas conclusões. Desta forma, é obtido um modelo matemático apropriado para descrever um certo fenômeno, utilizando o mínimo possível de experimentos (LEE 2000).

O planejamento fatorial é uma técnica bastante utilizada quando se tem duas ou mais variáveis independentes (fatores). Ele permite uma combinação de todas as variáveis, sujeita a todas as combinações das demais.

Planejamentos fatoriais são extremamente úteis para medir os efeitos (ou influências) de uma ou mais variáveis na resposta de um processo. O usual é realizar um planejamento com dois níveis, no máximo três. O uso de mais níveis aumentaria sobremaneira o número de pontos experimentais, fato esse que se quer evitar quando se propõe um planejamento. Segundo (ALTUBE 2003) o planejamento fatorial é a única maneira de prever interação entre os fatores.

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

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

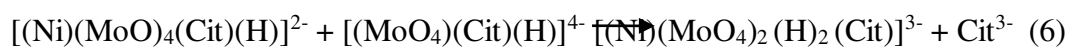
A Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) é uma coleção de técnicas matemáticas e estatísticas usada para desenvolvimento, melhoramento e otimização de processos, e pode ser usada para avaliar a significância relativa de muitos fatores que são afetados por interações complexas. O objetivo principal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

2.7 Eletrodeposição do molibdênio

O molibdênio tem como símbolo químico Mo, é um elemento de transição metálico, duro e prateado. Número atômico 42; configuração eletrônica: [Kr] $4d^5 5s^1$; peso atômico 95,94; densidade $10,22\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$; energia de ionização 684,3 kJ/mol; eletronegatividade 2,16; ponto de fusão $2610\text{ }^\circ\text{C}$ e ponto de ebulição $5560\text{ }^\circ\text{C}$. É encontrado na molibdenita (MoS_2). Oxida em altas temperaturas e pode ser dissolvido em álcalis fundidos dando vários molibdatos e

polimolibdatos. O elemento é usado em ligas à base de níquel, cobalto e ferro, resistentes a altas temperaturas e à corrosão (ARAVINDA; MURALIDHARAN; MAYANNA; 2000); como agente catalisador no refino do petróleo (ZHOU 1999); em eletrodos para geração de hidrogênio em solução aquosa (CRNKOVIC 2004); em reatores nucleares e partes de aviões e mísseis (MISHRA 1990); (KONOSU 1995); quase todos os aços de elevada resistência têm molibdênio em proporções de 0,25 a 8%; em filamentos para componentes elétricos e eletrônicos (DELPHINE 2003). Sulfeto de molibdênio é um lubrificante para altas temperaturas (WYPYCH 2002).

A literatura relata que a eletrodeposição do molibdênio no estado puro a partir de soluções aquosas ou orgânicas, não tem sido conseguida com êxito. Mas a deposição conjunta com metais do grupo do ferro tem sido realizada com sucesso, tanto em meio alcalino como em meio ácido (HAMID 2003); (PRASAD 2000). Os eletrólitos usualmente contém o molibdênio na forma de molibdato, ao lado de metais do grupo do ferro e de agentes complexantes. Diferentes mecanismos têm sido propostos para explicar a codeposição induzida do molibdênio nestas ligas, sendo o mais aceito o que presume a formação de complexos mistos do molibdênio com metal do grupo do ferro como precursores para a codeposição MARINHO et al.(2002) estudaram a codeposição de molibdênio e níquel sobre eletrodo de disco rotatório, em meio de sulfato e utilizando citrato de sódio como complexante. Segundo estes autores, a velocidade de deposição do molibdênio é profundamente influenciada pelo transporte de massa, indicando que as espécies eletroativas em solução encontram-se realmente na forma de complexos precursores do tipo $[(\text{Ni})(\text{MoO}_4)(\text{Cit})(\text{H})]^{2-}$ ou $[(\text{Ni})(\text{MoO}_4)_2(\text{H})_2(\text{Cit})]^{3-}$ em baixas concentrações, tendo em vista a elevada repulsão eletrostática entre as cargas dos íons reagentes. Assim, a obtenção destas ligas requer um cuidadoso controle sobre o pH do eletrólito, uma vez que a estabilidade dos complexos em geral está associada a este parâmetro. As Equações 5 e 6 mostram os mecanismos de formação dos complexos precursores mistos de Ni e Mo a partir de um eletrólito contendo citrato de sódio.



Outro mecanismo para redução das ligas de molibdênio foi relatado nos estudo de Ahlqvist (SANTANA 2006). Neste modelo é levada em conta a formação de um complexo de níquel-citrato extra, além do complexo já mencionado por Metzler. Este complexo extra de níquel-citrato possui o seguinte formato NiCit_2^{4-} . Segundo relatos do autor este complexo possui comportamento eletroquímico inativo ou reduz muito lentamente. Este tipo de mecanismo não é muito aceito.

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

3. Material e Métodos

3.1 – Preparação do Banho Eletrolítico

O banho eletroquímico utilizado para a obtenção da liga ternária de Co-Fe-Mo foi desenvolvido no LEC/UFMG, especialmente para o estudo.

Na preparação das soluções foram empregados reagentes com elevado grau de pureza analítico, que foram preparados com água bidestilada e em seguida deionizada. O banho eletroquímico empregado na eletrodeposição da liga Co-Fe-Mo foi constituído dos seguintes reagentes: sulfato de cobalto, sulfato de ferro, molibdato de sódio, citrato de sódio. A Tabela 1 mostra as concentrações utilizadas dos reagentes. O sulfato de cobalto é adicionado ao banho como fonte de cobalto, além de servir como agente indutor para a deposição do molibdênio. O sulfato de ferro é adicionado como fonte de ferro. O molibdato de sódio é acrescentado como fonte de molibdênio. O hidróxido de sódio é utilizado como agente complexante para garantir a estabilidade do banho, assim como o hidróxido de amônio é empregado para aumentar a condutividade elétrica dos íons do banho, melhorando a estabilidade deste.

Tabela 1 - Composição do banho eletrolítico da liga Co-Fe-Mo

Componente	Concentração (M)
Citrato de sódio	0,3 M
Sulfato de Ferro II	0,01 M
Sulfato de Cobalto	0,02 M - 0,2 M

3.2 - Preparação do substrato

O eletrodo de trabalho utilizado foi um substrato de cobre, cortado na forma de um quadrado 2 x 2 cm com área superficial de 8 cm².

A preparação do eletrodo de cobre foi dividida em duas etapas: tratamento químico e polimento com lixas de diferentes granulagens.

O tratamento químico consistiu em mergulhar o eletrodo numa solução de 10 % de hidróxido de sódio, para a retirada de graxas e superfícies orgânicas solúveis, lavá-lo com água destilada e logo depois mergulhá-lo em uma solução de 1 % de ácido sulfúrico para ativar a superfície do eletrodo para o processo de eletrodeposição. Para o acabamento final, foi realizado um polimento com três tipos de lixas: 400, 600 e 1200 mesh, lavando em seguida com água destilada e secando em estufa.

3.3 - Planejamento experimental

Para a otimização do processo de eletrodeposição da liga de Co-Fe-Mo, foi utilizado um planejamento fatorial completo 2^2 , com 2 experimentos no ponto central totalizando 6 experimentos, em duplicata. Estes experimentos foram avaliados quantitativamente quanto à influência das variáveis de entrada (concentração de sulfato de cobalto e concentração de molibdato de sódio) e para obter a variável resposta potencial de corrosão, bem como suas possíveis interações com a realização mínima de experimentos²⁸⁻³⁰. Os experimentos foram realizados em ordem aleatória, para evitar o erro sistemático, variando-se simultaneamente concentrações do banho eletrolítico. A Tabela 2 mostra as variáveis utilizadas no planejamento fatorial e suas codificações. Cada variável independente foi investigada para um nível alto (+1) e um baixo (-1). Os experimentos do ponto central (0) foram incluídos na matriz e na análise estatística, para identificar o efeito de cada variável em função do potencial de corrosão. Para a análise da regressão dos dados experimentais foi utilizado o software estatístico.

Tabela 2 - Níveis reais e codificados das variáveis do planejamento fatorial 2^2

Variáveis	Níveis		
	-1	0	+1
Sulfato de Cobalto (M)	0,02	0,11	0,2
Molibdato de Sódio (M)	0,02	0,015	0,01

3.4-Eletrodeposição

Antes de se iniciar o processo de eletrodeposição, o substrato de cobre foi pesado e anotada sua massa inicial.

A eletrodeposição, conduzida sob controle galvanostático, foi realizada sobre a superfície do substrato de cobre. O sistema de eletrodeposição utilizado consistiu em colocar o catodo (substrato de cobre) centralizado no interior do anodo (malha cilíndrica oca de platina com diâmetro 2 cm e altura de 5 cm), sem que houvesse contato entre ambos, e depois disso, mergulhá-lo no banho eletrolítico a pH 8,5. Então, colocou-se o catodo para rotacionar a 60 rpm. A agitação mecânica foi conferida na forma de rotação catódica, mediante o uso de um eletrodo rotatório EG&G PARC 616. A densidade de corrente foi controlada durante a eletrodeposição através de um potenciostato MQPG-01 da MicroQuímica. A (Figura 04) mostra o esquema experimental utilizado na eletrodeposição das ligas.

Depois de terminado o processo de eletrodeposição, o substrato de cobre foi seco em estufa, resfriado em dessecador e pesado. Dessa forma, a massa depositada sobre o substrato foi calculada.

Utilizando um potenciostato/galvanostato (PGSTAT30) da AUTOLAB, aplicou-se uma corrente ao catodo. A temperatura do sistema era controlada por um termostato MTA KUTESZ MD2. A agitação mecânica, sob forma de rotação catódica, era conferida mediante o uso de um eletrodo rotativo EG&PARC616 (Figura 04).

Após a eletrodeposição, os depósitos foram caracterizados quanto à resistência à corrosão. O material foi analisado inicialmente observando a qualidade do depósito e a eficiência de deposição. Os ensaios de corrosão foram realizados com o potenciostato/galvanostato da AUTOLAB (PGSTAT30) conectado aos softwares GPES e FRA2. Para as medidas de corrosão foram utilizadas as medidas de polarização potenciodinâmicas linear com velocidade de varredura de 1mV/s e espectroscopia de impedância eletroquímica em 0,1M de NaCl. O contra-eletrodo foi uma folha de platina e o eletrodo de referência foi de prata cloreto de prata.

A análise da morfologia da superfície das camadas depositadas foi realizada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) usando o Philips XL-30. As

composições das ligas eletrodepositadas foram determinadas por energia dispersiva de raios X (EDX) usando o Analytical QX-2000 acoplado ao MEV.

O pH das soluções foi ajustado adicionando-se hidróxido de amônio ou ácido sulfúrico de acordo com o desejado.

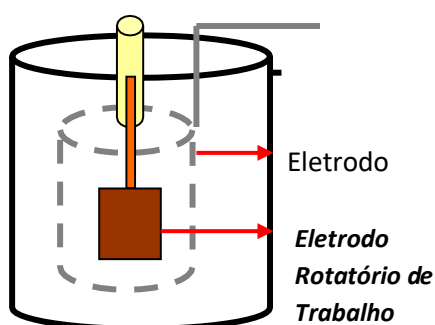


Figura 4 - Representação esquemática da célula eletrolítica

3.5 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

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

3.6 – Microdureza

Os ensaios de microdureza Vivkers serão realizados com um microdurômetro digital FM-700 Future Tech. Foi utilizado uma carga de 10 gF por um tempo de 30s.

3.7 - Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)

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

3.8 - Potencial de Circuito Aberto (PCA) e Polarização Potenciodinâmica Linear (PPL)

Para realização dos ensaios eletroquímicos, utilizou-se uma célula eletroquímica composta de três eletrodos empregando uma solução de cloreto de sódio de concentração 0,1 M. O eletrodo de calomelano saturado ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$) foi utilizado como eletrodo de referência, um eletrodo de folha de platina como contra eletrodo e um eletrodo de cobre revestido com a liga Co-Fe-Mo como eletrodo de trabalho.

A técnica de polarização potenciodinâmica linear foi utilizada para determinar os potenciais de corrosão e resistência de polarização dos revestimentos de Co-Fe-Mo, em meio NaCl 0,1 M. As curvas de polarização foram obtidas com uma taxa de varredura de 1 mV s^{-1} através de um postentiosstato/galvanostato Autolab PG STATE 30 conectado a um computador pelo software GPES-4 (General Purpose Electrochemical System).

4. Resultados e discussões

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

O estudo dos efeitos principais lineares 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 potencial de corrosão da liga de Co-Fe-Mo.

4.1– Planejamento Experimental

Com o intuito de otimizar os parâmetros operacionais (concentração de sulfato de cobalto e concentração de molibdato de sódio), realizou-se um planejamento fatorial completo 2^2 com 2 elementos no ponto central.

A Tabela 2 mostra as variáveis utilizadas no planejamento fatorial, suas codificações e os níveis reais para cada variável e na Tabela 3 é apresentado a matriz do planejamento utilizado no processo de otimização dos parâmetros operacionais do sistema de eletrodeposição.

Foi avaliado o comportamento da influência da concentração de sulfato de cobalto e a concentração de molibdato de sódio nos revestimentos de Co-Fe-Mo. Para o processo de otimização foi utilizado um planejamento fatorial completo. Os resultados foram submetidos à análise de regressão não-linear múltipla para obter os coeficientes para cada um dos parâmetros. Estimativas dos coeficientes com níveis mais alto que 90% ($p < 0,10$) foram incluídos no modelo final. O potencial de corrosão e micro dureza pode ser expressas na forma de uma função dos fatores independentes por um modelo matemático de 1º ordem representada pelas Equações 5 e 6 onde (X) é a concentração de sulfato de cobalto, (Y) a concentração de molibdato de sódio e (X·Y) interação entre concentração de sulfato de cobalto e a concentração de molibdato de sódio. Os valores em negrito nesta equação correspondem aos valores significativos.

$$E_{\text{Corr}} = -0,742 + 0,037 \cdot X + 0,008 \cdot Y + 0,026 \cdot X \cdot Y \quad (05)$$

$$\text{Dureza} = 387 + 81 \cdot X + 18 \cdot Y + 20 \cdot X \cdot Y \quad (06)$$

A análise de variância e de regressão dos dados demonstrou a significância estatística do modelo, justificando desta forma o uso do modelo de 1º ordem para o estudo estatístico.

Tabela 3 - Matriz do planejamento fatorial 2²

Exp.	Conc. sulfato de cobalto	Conc. de molibdato de sódio	E _{Corr} (V)	Dureza (HV)
1	-1	-1	-0.785	265
2	-1	1	-0.814	267
3	1	-1	-0.761	396
4	1	1	-0.687	477
5	0	0	-0.71	465
6	0	0	-0.73	461
7	-1	-1	-0.745	275
8	-1	1	-0.819	266
9	1	-1	-0.726	386
10	1	1	-0.69	460
11	0	0	-0.74	463
12	0	0	-0.698	462

A análise de variância e de regressão demonstrou a significância estatística do modelo, justificando o emprego do modelo linear para análise estatística. A análise estatística mostrou que o modelo matemático adotado é preditivo além de apresentar um bom coeficiente de

correlação. Os valores em negrito da Equação 05 correspondem aos efeitos significativos das variáveis estudadas.

4.2 – Efeito da concentração de sulfato de cobalto

Foi avaliado o efeito da concentração de sulfato de cobalto no intervalo de 0,02 a 0,2 M. Foi observado que os melhores valores de potencial de corrosão foi obtido com o aumento da concentração de sulfato de cobalto. Com o aumento da concentração de cobalto foi obtido depósitos de boa qualidade e brilho. A Figura 5 mostra o comportamento da concentração de sulfato de cobalto com relação ao potencial de corrosão.

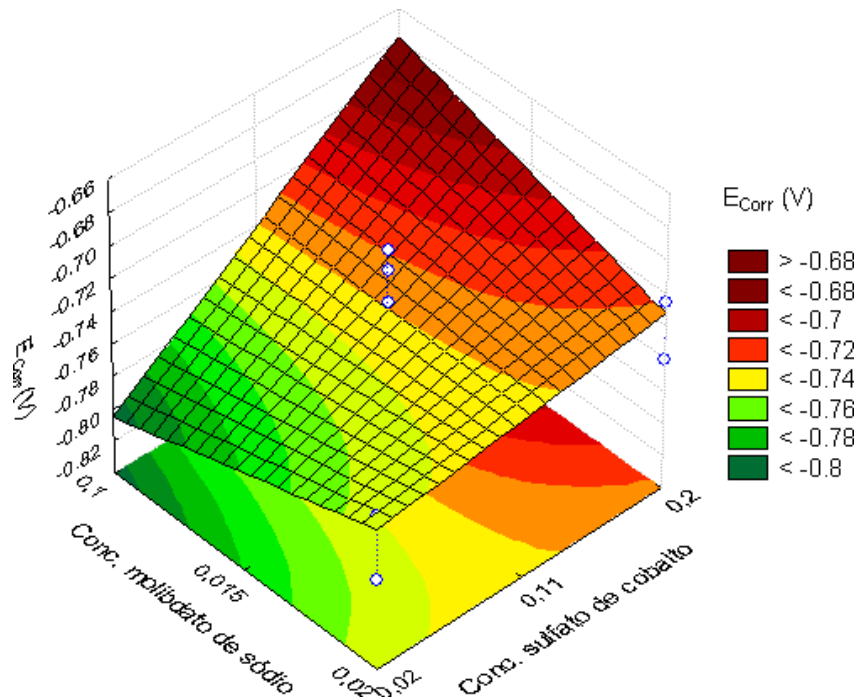


Figura 5 - Superfície de resposta do efeito da concentração de sulfato de cobalto e da concentração de molibdato de sódio sobre o potencial de corrosão.

4.3 - Efeito da concentração de molibdato de sódio

Para a deposição da liga de Co-Fe-Mo variou-se a concentração de molibdato de sódio numa faixa de 0,02 a 0,1 M. A rotação catódica utilizada em todos os ensaios foi de 60 rpm.

Foi observado que o aumento da concentração de molibdato de sódio ocorreu o deslocamento do potencial de corrosão para potenciais mais positivos.

A Figura 5 mostra a superfície de resposta da concentração de sulfato de cobalto vs. a concentração de molibdato de sódio tendo como resposta o potencial de corrosão. O valor ótimo obtido foi de concentrações de 0,1 M. Foi observado que valores muito elevados de molibdato de sódio no banho acarretam depósitos com pouca aderência e quebradiços.

4.4 - Morfologia dos depósitos

As medidas de microdureza mostrou que os depósitos obtidos com as maiores concentrações de sulfato de cobalto e molibdato de sódio obtiveram maiores valores de microdureza (Figura 6). Este comportamento pode estar associado a maior concentração de molibdênio nos depósitos. A morfologia dos depósitos foi feita por microscopia óptica com ampliação de 500x e 1000x. A Figura 7 mostra que os depósitos apresentaram microtrincas e nódulos em sua superfície. As medidas de EDX mostraram a presença dos três metais na constituição da liga.

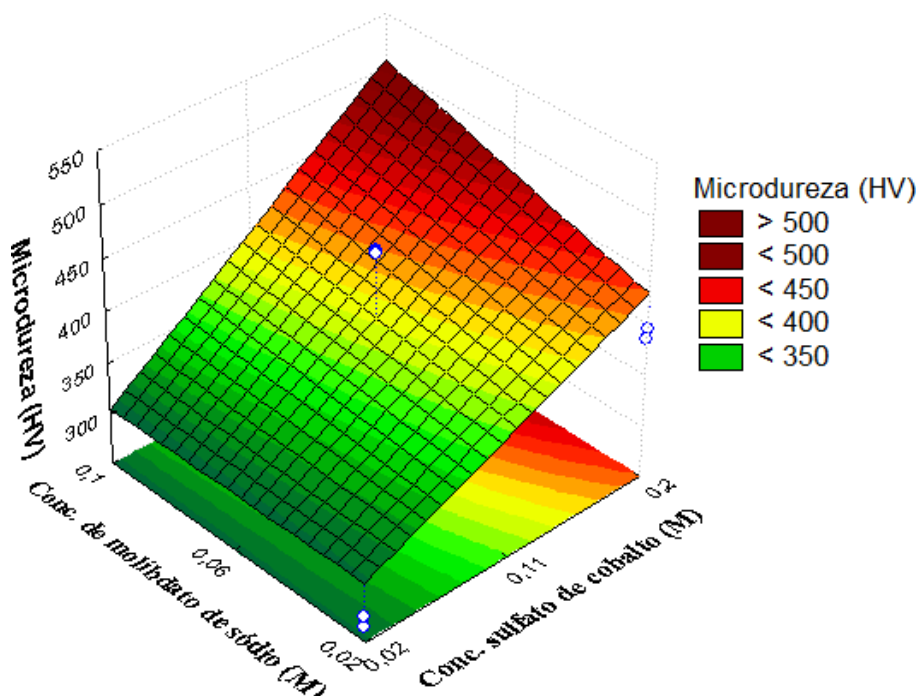


Figura 6 - Superfície de resposta do efeito da concentração de sulfato de cobalto e da concentração de molibdato de sódio tendo como resposta à microdureza.

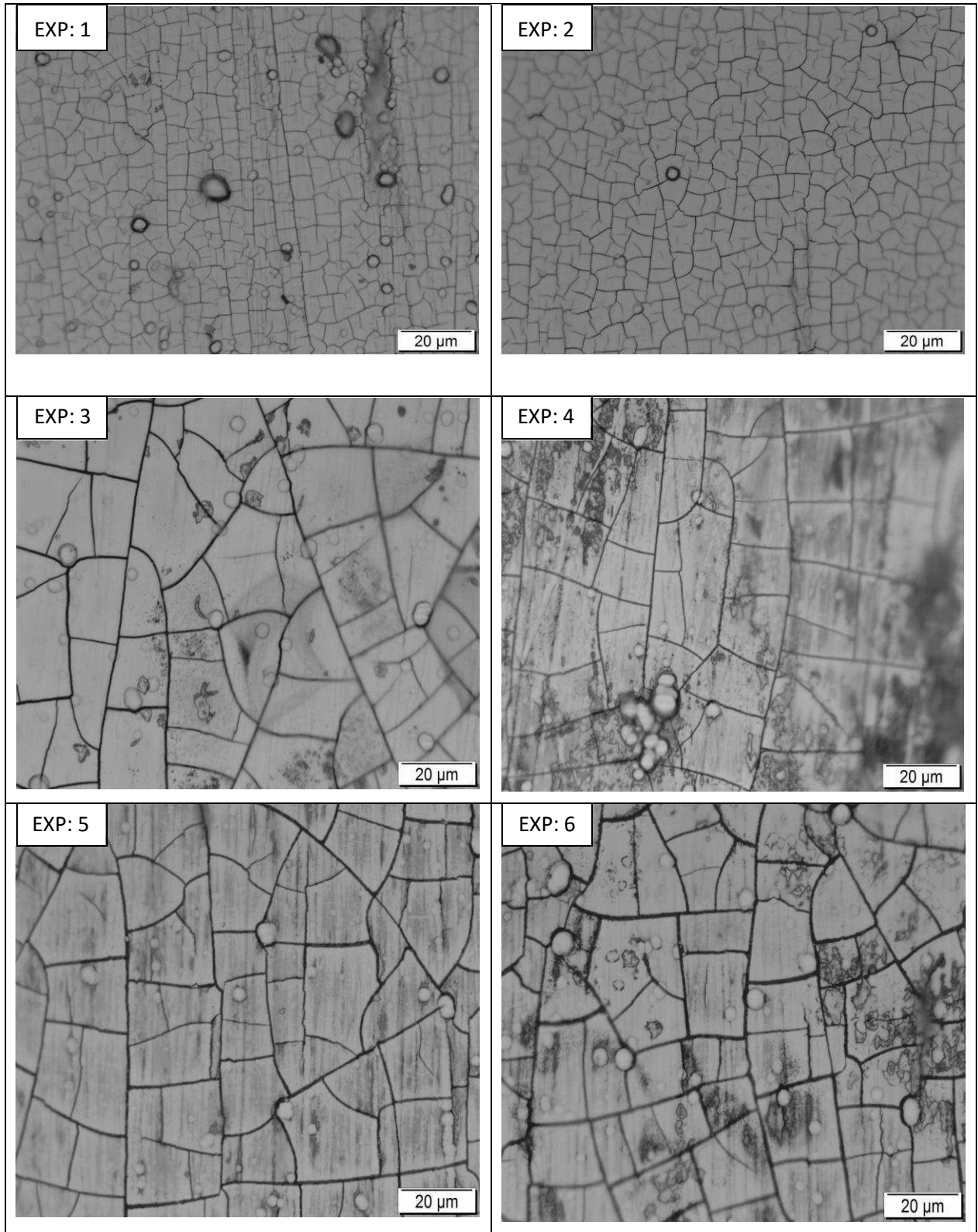


Figura 7- Microscopia ótica das ligas Co-Fe-Mo com ampliação de 1000X.

5. Conclusão

Foi obtida com sucesso por meio da eletrodeposição uma liga ternária de Co-Fe-Mo.

Para o estudo realizado, dentro da faixa de variáveis propostas, os valores ótimos encontrados foram concentração de sulfato de cobalto de 0,2 M e concentração de molibdato de sódio de 0,1 M, alcançando um potencial de corrosão de -0,687 V e uma microdureza de 477 HV. As micrografias mostraram a presença de microtrincas e de nódulos.

6. Referências

AHLQUIST, H. Tese para obtenção do título de doutor. Laboratório de metalurgia e química, A Faculdade de Ciências e Tecnologia de Lincéniur, Suíça, 2003.

ALTUBE, A.; Takenouti, H.; Beaunier, L.; Keddab, M.; JOiret, S.; BOrensztajn, S.; Pillier, F.; Pierna, A.R. *Corrosion Science*, 2003, 45, 685.

ARAVINDA, C.L.; MURALIDHARAN, V.S.; MAYANNA, S.M. Electrodeposition and dissolution of Co-W alloy films. *Journal of Applied Electrochem.*, 30(2000), p. 601-606.

BARROS, Neto, B.; Scarminio, J.S.; Bruns, R.E.. Planejamento e otimização de experimentos. São Paulo: Editora Unicamp, 1995.

CALADO, V; Montgomery, D.C. Planejamento de experimentos usando o estatística. Rio de Janeiro: Editora e-papers, 2003.

CRNKOVIC, F.C.; MACHADO, S.A.S.; AVACA, L.A.. Electrochemical and morphological studies of electrodeposited Ni-Fe-Mo-Zn alloys tailored for water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29(2004), p. 249 – 254.

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

ES-SALAH, K.; KEDDAMB, M.; RAHMOUNIA, K.; SRHIRI, A.; TAKENOUTI, H. Aminotriazole as corrosion inhibitor of Cu-30Ni alloy in 3% NaCl in presence of ammoniac. *Electrochimica Acta*, 2004, 49, p. 2771-2778

GENTIL, Vicente. *Corrosão*, 3.ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A, 1996.

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

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

KONOSU, S. Effect of heat history on initial toughness of carbon-0.5% Molybdenum Steel. *Engineering Failure Analysis*, 2(1995), p. 151-158.

LEE, C.R.; Kang, S.G. *J. Power Sources*, 2000, **87**.

MARINHO, F.A.; Santana, F.S.M.; Vasconcelos, A.L.S.; Santana, R.A.C.; Prasad, S.; *J. Braz. Chem. Soc.*, 2002, **13**, 522.

MISHRA, N.; GHOSH, A.; MISHRA, R.K.; PATEL, K.S.. Extraction-Spectrophotometric determination of molybdenum, tungsten and rhenium with thiocyanate and thiocetanilide. *Journal Anal. Sci.*, 6(1990), 407-410.

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. *Brazilian Journal Chemical Engineering*, 2000, **17**, p. 423-432.

SANTANA, R.A.C.. *Desenvolvimento de ligas especiais resistentes à corrosão para o revestimento de dutos, reservatórios e equipamentos ligados ao petróleo e derivados*. Dissertação de Mestrado. Departamento de engenharia química, Universidade Federal de Campina Grande: Brasil, 2003.

SANTANA, R.A.C.. *Otimização do processo de eletrodeposição das ligas Co-Mo e Ni-Co-Mo para mistigar o efeito da corrosão*. Tese. Departamento de engenharia de processos, Universidade Federal de Campina Grande: Brasil, 2007.

SANTANA R. A. C.; CASCIANO P. N. S.; OLIVEIRA, A. L. M.; NASCIMENTO, I. O.; SILVA, T. F. T.; CAMPOS, A. R. N.; PRASAD, S.; Otimização dos Constituintes do Banho Eletrolítico da Liga Ni-Mo Obtida por Eletrodeposição. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, 2010, **5.2**, 01.

SANTANA, R. A. C.; Prasad, S.; Campos, A. R. N.; Araújo, F. O.; Silva, G. P.; Lima - Neto P.; *J. Appl. Electrochem.*, 2006, 36, 105.

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

WOLYNEC, S. *Técnicas eletroquímicas em corrosão*. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2003.

WYPYCH, F. Dissulfeto de molibdênio, um material multifuncional e surpreendente. *Quim. Nova*, 25(2002), p. 83-88.

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

ZHOU, Z.R.; VINCENT, L.. Lubrification in fretting-a review. *Wear*, 1999, **225**, p. 962-967.