

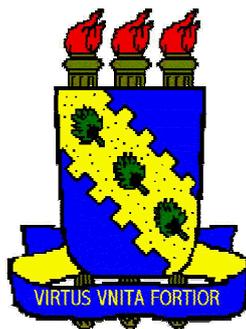
UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA INORGÂNICA

**ELETRODEPOSIÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E
ESTUDOS DE CORROSÃO DE CAMADAS DE
Ni-Mo-P**

Régis Lopes Melo

FORTALEZA – CEARÁ

2009



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA INORGÂNICA

Eletrodeposição, Caracterização e Estudos de Corrosão de Camadas de Ni-Mo-P

Régis Lopes Melo

Dissertação de Mestrado submetida à
Comissão Julgadora do Curso de Pós-
Graduação em Química Inorgânica da
Universidade Federal do Ceará, como
um dos requisitos para obtenção do
Título de Mestre em Química.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Pedro de Lima Neto

FORTALEZA – CEARÁ

2009

Régis Lopes Melo

**Eletrodeposição, Caracterização e Estudos de
Corrosão de Camadas de Ni-Mo-P**

Dissertação apresentada como exigência parcial
para a obtenção do grau de Mestre, na área de
QUÍMICA, à comissão julgadora do Curso de
Pós-Graduação em Química Inorgânica da
Universidade Federal do Ceará.

Aprovada em _____ / _____ / _____

Régis Lopes Melo

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Pedro de Lima Neto
Orientador, UFC

Prof. Dr. Auro Atsushi Tanaka
UFMA

Prof(a). Dr(a). Adriana Nunes Correia
UFC

Dedico este trabalho aos meus pais.

AGRADECIMENTOS

- A Deus, pelo prazer de viver na família maravilhosa que tenho.
- Aos meus pais José Regino Almeida Melo e Maria Nelda Lopes Melo pelo aprendizado concedido com muito esforço e por sempre me apoiarem nas minhas decisões.
- Agradecer a minha avó Antônia Almeida Melo “in memoriam”, que foi e continuará sendo muito importante na minha vida por todo seu carinho, amor e companheirismo. Ao meu avô João Amaral Melo “in memoriam” por todo auxílio e incentivo.
- Aos meus avós, Maria das Chagas Lopes e José das Chagas Lopes pelos votos de sucesso.
- A minha futura esposa, Patrícia Helena e Silva Saraiva, por todo companheirismo, esforço e compreensão.
- Ao meu irmão Rafael Lopes Melo pelo estímulo e ajuda.
- Aos meus grandes amigos Márcio, Ludmila, Rafael e Gustavo pela amizade e auxílio nos momentos de dificuldade.
- Ao Grupo de Eletroquímica e Corrosão pela colaboração neste trabalho.
- A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro concedido e ao FINEP, CNPq e FUNCAP pelo apoio para aquisição de material de consumo.
- Ao Prof. Dr. Pedro de Lima Neto, pela orientação, atenção e colaboração para a conclusão deste trabalho.
- E a todos que direta ou indiretamente contribuíram para que eu conseguisse concluir este trabalho.

O êxito não se obtém por combustão espontânea.
É preciso acender o fogo de si mesmo.

(Reggie Leach)

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	IX
LISTA DE TABELAS	X
RESUMO.....	XI
ABSTRACT	XII
CAPÍTULO 1	1
1.1. INTRODUÇÃO	1
1.2. OBJETIVOS	4
CAPÍTULO 2	5
2.1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.2. REVISÃO TEÓRICA	11
2.2.1) Lei de Nernst	11
2.2.2) Dupla Camada	12
2.2.3) Eletrodeposição: Cálculo da eficiência de corrente catódica.....	14
2.2.4) Curva de Polarização Potenciodinâmica (CPP).....	16
2.2.5) Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	18
CAPÍTULO 3	22
3.1. MATERIAIS E MÉTODOS.....	22
3.1.1) Confeção dos Eletrodos.....	22
3.1.2) Soluções Eletrolíticas Utilizadas na Eletrodeposição	22
3.1.3) Procedimento para Eletrodeposição.....	24
3.1.4) Caracterização Morfológica dos Revestimentos.....	25
3.1.5) Análise da Composição Química das Ligas.....	25
3.1.6) Tratamento Térmico	26
3.1.7) Determinação da Microdureza dos Revestimentos	26
3.1.8) Ensaio de Corrosão	27
3.1.8.1) Polarização Potenciodinâmica (PP).....	28
3.1.8.2) Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	29
3.1.9) Difração de Raios-X (DRX)	29
CAPÍTULO 4	30
4.1. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	30
4.1.1) Avaliação das camadas de Ni-Mo-P obtidas por eletrodeposição	30
4.1.2) Análise morfológica das ligas de Ni-Mo-P	34
4.1.3) Estudo da eficiência de corrente catódica das ligas.....	39

4.1.4) Estudo da presença ou ausência de amorficidade das ligas de Ni-Mo-P	40
4.1.5) Medidas de microdureza e determinação de fases	43
4.1.6) Ensaio de Corrosão	50
4.1.6.1) Polarização Potenciodinâmica	50
4.1.6.2) Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	55
CAPÍTULO 5	66
5.1. CONCLUSÕES	66
CAPÍTULO 6	68
6.1. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Curva de polarização esquemática mostrando extrapolação de Tafel ²	17
Figura 2 – Reposta de corrente a partir de uma perturbação senoidal em um sistema linear.	19
Figura 3 – Representação de um diagrama de Nyquist para as medidas de impedância.	21
Figura 4 – Desenho esquemático da célula eletroquímica usada na eletrodeposição....	24
Figura 5 – Esquema para cálculo da microdureza pela metodologia de Vickers.....	27
Figura 6 – Célula Eletroquímica usada nos ensaios de corrosão.....	28
Figura 7 – Influência da densidade de corrente e da temperatura: no teor de molibdênio na camada obtida do banho 1 (A); no teor de fósforo na camada obtida do banho 1 (B); no teor de molibdênio na camada obtida do banho 2 (C); no teor de fósforo na camada obtida do banho 2 (D); no teor de molibdênio na camada obtida do banho 3 (E); no teor de fósforo na camada obtida do banho 3 (F).....	33
Figura 8 - Micrografias dos eletrodepósitos de Ni-Mo-P obtidas por MEV: Ni ₈₁ Mo ₁₈ P ₁ (A), Ni ₉₀ Mo ₅ P ₅ (B), Ni ₇₃ Mo ₂₁ P ₆ (C), Ni ₈₃ Mo ₁₀ P ₇ (D), Ni ₈₂ Mo ₆ P ₁₂ (E), Ni ₇₈ Mo ₁₀ P ₁₂ (F) e Cromo Duro (G).....	36
Figura 9 - Micrografias das seções transversais, obtidas por MEV com aumento de 2000X: Ni ₈₁ Mo ₁₈ P ₁ (A), Ni ₉₀ Mo ₅ P ₅ (B), Ni ₇₃ Mo ₂₁ P ₆ (C), Ni ₈₃ Mo ₁₀ P ₇ (D), Ni ₈₂ Mo ₆ P ₁₂ (E), Ni ₇₈ Mo ₁₀ P ₁₂ (F) e Cromo Duro (G).	38
Figura 10 - Difratomogramas obtidos para as ligas de Ni-Mo-P: Ni ₉₀ Mo ₅ P ₅ (A) Ni ₈₃ Mo ₁₀ P ₇ (B) e Ni ₈₁ Mo ₁₈ P ₁ (C).	41
Figura 11 - Difratomogramas obtidos para as ligas de Ni-Mo-P: Ni ₇₃ Mo ₂₁ P ₆ (A) Ni ₈₂ Mo ₆ P ₁₂ (B) e Ni ₇₈ Mo ₁₀ P ₁₂ (C).....	42
Figura 12 – Medida de microdureza para as amostras de Ni-Mo-P com diferentes composições e sem tratamento térmico.....	43
Figura 13 – Medida de microdureza para as amostras de Ni ₇₈ -Mo ₁₀ -P ₁₂ e Cromo Duro sem tratamento e tratadas termicamente.....	44
Figura 14 - Evolução dos difratogramas da liga amorfa de Ni ₇₈ Mo ₁₀ P ₁₂ com a temperatura de tratamento térmico a 100, 200, 400 e 600 °C.....	46
Figura 15 - Micrografia superficial da amostra de Ni ₇₈ Mo ₁₀ P ₁₂ tratada termicamente nas temperaturas de: 100°C (A), 200°C (B), 400°C (C) e 600°C (D).	48

Figura 16 – Secção transversal da amostra de $Ni_{78}Mo_{10}P_{12}$ tratada termicamente e a composição da faixas da camada: 100°C (A), 200°C (B), 400°C (C) e 600°C (D).	49
Figura 17 – Curva de polarização para os revestimentos de Ni-Mo-P: em função do potencial aplicado (A) e (B); em função do sobrepotencial aplicado (C).....	52
Figura 18 – Influência do teor de Fósforo: (A) no Potencial de Corrosão (B) na Resistência à Polarização.	54
Figura 19 – Diagramas de Nyquist com o tempo de imersão das amostras de $Ni_{78}Mo_{10}P_{12}$	57
Figura 20 – Diagramas de Nyquist com o tempo de imersão das amostras de $Ni_{83}Mo_{10}P_7$	58
Figura 21 – Diagramas de Nyquist com o tempo de imersão das amostras de $Ni_{82}Mo_6P_{12}$	59
Figura 22 – Diagramas de Nyquist com o tempo de imersão das amostras de $Ni_{73}Mo_{21}P_6$	60
Figura 23 – Diagramas de Nyquist com o tempo de imersão das amostras de Cromo Duro.	61
Figura 24 – Monitoramento do potencial de circuito aberto das camadas seleccionadas durante 25 dias de imersão.	63
Figura 25 – Monitoramento da impedância total das camadas estudadas durante 25 dias de imersão.....	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição dos banhos utilizados na eletrodeposição de Ni-Mo-P.	23
Tabela 2 – Composição do banho de cromo duro industrial.	23
Tabela 3 - Eficiência de Corrente catódica das ligas de Ni-Mo-P e Cromo.	39

RESUMO

O presente trabalho descreve a síntese, a caracterização e o estudo de corrosão em meio de NaCl 0,1 mol L⁻¹ das ligas de Ni-Mo-P. Todas as ligas foram obtidas por eletrodeposição sobre uma superfície de cobre a temperatura ambiente, a 50°C e a 70°C, essas camadas foram caracterizadas em termos de microestrutura, composição química, estrutura cristalográfica, microdureza e resistência à corrosão. O eletrólito utilizado, para eletrodeposição dos revestimentos de Ni-Mo-P, foi uma solução de Na₂MoO₄.2H₂O 0,02 mol L⁻¹; NiSO₄.6H₂O 0,20 mol L⁻¹; NaPH₂O₂ 0,02 mol L⁻¹ e 0,04 mol L⁻¹; Na₃C₆H₅O₇.2H₂O 0,10 mol L⁻¹ e o pH ajustado para 9,0 com hidróxido de amônia. A caracterização física e química das camadas foram feitas por MEV, EDX, DRX e medidas de microdureza. Os testes eletroquímicos de corrosão foram feitos por polarização potenciodinâmica linear (PPL) e pela espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). As medidas de microdureza foram feitas em amostras não tratadas e tratadas termicamente nas temperaturas de 100, 200, 400 e 600°C. Os resultados de DRX mostram uma mudança de estrutura cristalina para amorfa com o aumento do teor de fósforo na camada. Observa-se o aumento da microdureza dos revestimentos de Ni-Mo-P com o aumento da temperatura de tratamento térmico, as análises de DRX feitas nas amostras tratadas termicamente mostraram que com o aumento da temperatura de tratamento há a precipitação de fases duras Ni₃P, Ni e Ni-Mo. Na avaliação do estudo de corrosão observa-se uma tendência de deslocamento dos potenciais de corrosão para valores mais positivos, com o aumento do teor de fósforo na camada. Analisando os resultados de ensaios de corrosão pode-se determinar que o revestimento de Ni₁₇₈Mo₁₀P₁₂ apresentou-se como o mais resistivo dentre as camadas de Ni-Mo-P.

Palavras-chave: Ni-Mo-P, corrosão, revestimentos amorfos, microdureza, tratamento térmico.

ABSTRACT

The present work describes the electrodeposition and characterization of the Ni-Mo-P coatings as well their corrosion behavior in 0.1 mol L⁻¹ NaCl solution. The coatings were obtained by under galvanostatic control in the range of 25 mA cm⁻² to 100 mA cm⁻² and at the following plating solutions temperatures: room temperature (\cong 27 °C), 50 °C and 70 °C. As-electrodeposited and as-annealed Ni-Mo-P coatings were characterized using Scanning Electron Microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), Energy Dispersive X-ray (EDX) techniques and by microhardness measurements. The Ni-Mo-P coatings were electrodeposited on a copper surface using a plating solution contain 0.02 mol L⁻¹ Na₂MoO₄·2H₂O; 0.20 mol L⁻¹ NiSO₄·6H₂O; 0.02 mol L⁻¹, 0.04 mol L⁻¹ NaPH₂O₂ and 0.10 mol L⁻¹ Na₃C₆H₅O₇·2H₂O, with the pH adjusted to 9.0 with ammonia solution. The corrosion tests were carried out by Potentiodynamic Linear Polarization (PLP) and by Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) techniques. The microhardness measurements were made in samples as-electrodeposited and as-annealed at 100, 200, 400 and 600°C. XRD diffractograms showed a change from crystalline structure for amorphous with the increase of P content in the coating. The increase of the microhardness of the coatings is observed with the increase of the annealing temperature which was related to the precipitation of Ni₃P, Ni and Ni-Mo phases. The corrosion study shows a tendency of shift of the corrosion potentials for more positive values with the increase of P in the layer. Analyzing the corrosion results it can determine that Ni₇₈Mo₁₀P₁₂ is the more resistive coating among the layers of studied.

Keyword: Ni-Mo-P, corrosion, amorphous coatings, microhardness, heat treatment.

CAPÍTULO 1

1.1. INTRODUÇÃO

Um dos principais métodos de proteção à corrosão de metais é a utilização de revestimentos protetores. Estes se constituem em películas interpostas entre o metal e o meio corrosivo, ampliando a resistência à corrosão do material metálico. Dentre estes revestimentos, os metálicos são de uma grande importância industrial. Esta película pode proteger o material galvanicamente, como é o caso das películas metálicas mais anódicas que o metal base, por exemplo, zinco depositado sobre ferro, ou protegê-lo por barreira, impedindo a interação entre o metal e o meio corrosivo. Nas indústrias do setor metal-mecânico, vem crescendo o interesse no desenvolvimento de novos revestimentos metálicos que apresentem boas propriedades mecânicas e físicas, como: alta dureza, resistência ao impacto, ductibilidade e resistência à corrosão.

Adicionalmente, o desenvolvimento de revestimentos metálicos mais resistentes à corrosão e ao desgaste mecânico, bem como a substituição de processos poluentes por processos menos agressivos ao meio ambiente, tem originado inúmeros estudos na área de eletrodeposição de metais e ligas. A eletrodeposição constitui-se em um dos métodos mais utilizados para a obtenção de revestimentos metálicos, pois permite o controle de parâmetros importantes dos depósitos, como: composição química, composição de fases, microestrutura e espessura da camada¹⁻⁵.

Um dos materiais de maior aplicação no setor metal-mecânico é a camada de cromo. Entretanto, estes revestimentos apresentam sérias limitações de uso quando expostos a elevadas temperaturas, pois nestas situações podem desenvolver sérios defeitos estruturais, como elevada porosidade e micro-fissuras, comprometendo seriamente suas propriedades mecânicas⁶. Adicionalmente, deve-se levar em

consideração o aspecto ambiental, uma vez que estes tipos de revestimentos são obtidos a partir de banhos contendo íons Cr^{6+} , conhecidos pelas suas elevadas toxidades em ambientes aquáticos, além de serem agentes mutagênicos e carcinogênicos ⁷. Assim, buscam-se hoje alternativas ao uso dessas camadas de cromo obtidas por eletrodeposição.

Adicionalmente, sérios prejuízos sócio-ambientais são causados pelo descarte dos resíduos resultantes dos processos industriais de obtenção destas camadas. Como as legislações ambientais a nível mundial estão cada vez mais rigorosas em relação à utilização do cromo, as indústrias estão procurando substituí-lo por materiais alternativos, como por exemplo, materiais cerâmicos, poliméricos e ligas metálicas.

Assim, são crescentes as investigações de camadas metálicas com boa resistência à corrosão, que gere rejeitos industriais ecologicamente mais aceitáveis e que sejam alternativas às camadas de cromo. BROOMAN^{8, 9} apresenta uma revisão de camadas alternativas ao cromo e ambientalmente mais aceitáveis. Dentre as possíveis alternativas citadas por este autor, destacam-se os revestimentos contendo Mo ou W, que pertencem ao mesmo grupo do cromo na tabela periódica, esperando-se, assim, produzir revestimentos com propriedades químicas semelhantes as deste e com a vantagem de serem atóxicos. Entretanto, estes metais não são depositados sozinhos em meio aquoso, mas na presença de elementos do grupo do Fe (Fe, Co e Ni), sendo esta eletrodeposição classificada por BRENNER¹⁰ como induzida.

Por outro lado, o níquel já é bastante conhecido e utilizado na indústria metal-mecânica, principalmente na melhoria de resistência mecânica a altas temperaturas, resistência à corrosão e outras propriedades, para uma ampla faixa de ligas ferrosas e não-ferrosas. Assim, o Ni é um potencial candidato a ser codepositado com o Mo ou W para produzir camadas com: elevada dureza, boa resistência mecânica, boa ductilidade e elevada resistência à corrosão ¹¹⁻¹³.

Dentre as várias alternativas em desenvolvimento, vêm se estudando nos últimos anos as ligas metálicas amorfas^{14, 15}, também denominadas ligas vítreas ou não cristalinas, como sendo os materiais mais promissores para esta finalidade. Estes materiais apresentam como característica marcante, uma ordenação atômica de curto alcance, podendo exibir excelentes propriedades mecânicas, magnéticas, elétricas e de resistência à corrosão¹⁶. Estas ligas podem ser obtidas por meio de diferentes técnicas (deposição por resfriamento rápido de vapor metálico, resfriamento rápido do material fundido e deposição química, autocatalítica ou “electroless”), sendo a eletrodeposição a mais comumente utilizada.

Dentre os vários sistemas de ligas conhecidas têm se atenuado nos últimos anos a eletrodeposição de ligas ternárias através da adição de elementos do grupo VI B da tabela periódica em camadas de Ni-P^{17, 18}.

1.2. OBJETIVOS

OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem por objetivo a obtenção e caracterização de revestimentos metálicos de Ni-Mo-P com diferentes composições químicas, a partir de soluções alcalinas, sobre substrato de cobre e otimizando os parâmetros de operação, tais como: composição do eletrólito, densidade de corrente e temperatura de eletrodeposição.

OBJETIVO ESPECÍFICO

A caracterização destes revestimentos envolverá avaliações de morfologia das camadas utilizando, determinação da composição química da camada, das suas natureza cristalina, microdureza e resistência à corrosão em meio aquoso.

Estudar a influência do tratamento térmico na dureza e cristalinidade destas ligas antes e após a exposição a diferentes fluxos de calor.

Também tem-se por objetivo fazer um estudo comparativo das propriedades dessas ligas em relação às dos revestimentos industriais de cromo.

CAPÍTULO 2

2.1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

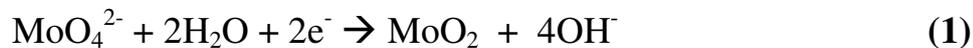
A tentativa de substituição das camadas de Cr, por serem estas obtidas por eletrólitos contendo íons Cr^{6+} que são tóxicos, tem aumentado o interesse por revestimentos ecologicamente amigáveis⁸. Estes revestimentos têm despertado o interesse de pesquisadores como BROOMAN *et al.*^{8,9} que apresentam em seu trabalho sugestões de possíveis revestimentos para substituir as camadas de cromo. Dentre as possíveis alternativas citadas por estes autores, destacam-se os revestimentos amorfos e revestimentos contendo Mo, que pertence ao mesmo grupo do cromo na tabela periódica.

BRENNER *et al.*¹⁹ desenvolveram o método eletroquímico para a obtenção de ligas de Ni-P e Co-P e realizaram os primeiros estudos com ligas amorfas. Estes pesquisadores observaram, no difratograma de raios-X de ligas metálicas com elevados teores de fósforo, somente um pico de difração largo e difuso. Estas ligas têm sido utilizadas por muitos anos como recobrimentos devido à sua dureza, resistência ao desgaste e à corrosão.

PALANIAPPA *et al.*²⁰ estudaram a eletrodeposição e a dureza dos revestimentos de Ni-P e Ni-W-P e verificaram que a adição de tungstênio na liga de Ni-P propiciaram um aumento da dureza do revestimento e observou-se também a precipitação da fase de Ni_3P com o aumento da temperatura de tratamento térmico.

PODLAHA e LANDOLT^{21, 22} foram os pioneiros no estudo do mecanismo de eletrodeposição de ligas Ni-Mo. Eles propuseram um mecanismo para a eletrodeposição dessas ligas a partir de banhos contendo íons molibdato (MoO_4^{2-}) e íons Ni^{2+} , já que a eletrodeposição de Mo na forma metálica torna-se possível em eletrólitos que

contenham íons citrato como agente complexante e íons do grupo do Fe. As reações abaixo mostram o modelo mais aceito para o mecanismo de codeposição de Mo e para a eletrodeposição de Ni, proposto por estes autores.



Onde: L \rightarrow Composto policarboxilado (íons citrato).

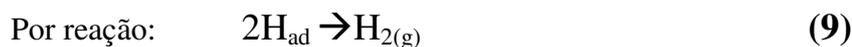
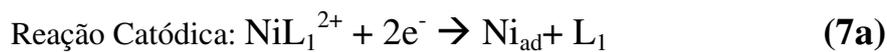
Por este modelo, a eletrodeposição de Ni ocorre pela redução do complexo formado entre Ni^{2+} -citrato presentes na solução e é controlada por ativação. Já a eletrodeposição de Mo é dita induzida e ocorre em várias etapas. Primeiramente, os íons molibdato passam para um estado intermediário formado por óxidos ou hidróxidos de Mo, depois este óxido forma um complexo com o íon Ni^{2+} e o citrato que se adsorve na superfície do eletrodo e sofre a redução, obtendo-se assim Mo(0). Deste modo, os autores chegaram à conclusão que o processo de codeposição de Mo é difusional, e o intermediário formado é o responsável pela cinética de eletrodeposição. A formação do intermediário foi comprovado por ZENG *et al.*¹¹ que estudaram o processo de eletrodeposição da liga de Ni-Mo *in situ* por espectroscopia vibracional Raman, obtendo resultados que comprovam a formação do intermediário $[\text{NiLMoO}_2]^-_{\text{ads}}$.

A utilização do íon citrato, como agente complexante em banhos contendo íons molibdato, já é bastante discutida. Segundo GÓMEZ *et al.*²³, o citrato contido nos banhos facilita a deposição de Mo e estabiliza o pH durante o processo de deposição. Segundo KUZNETSOV *et al.*²⁴, que estudaram o efeito da concentração de íons amônio e citrato na cinética de reações catódicas durante a eletrodeposição de Ni-Mo,

verificaram que a presença de íon amônio em solução acelera a redução incompleta de íons molibdato, com a formação de óxidos de Mo de diversas composições ($\text{Mo}_x\text{O}_y.z\text{H}_2\text{O}$). O controle da concentração de íons amônio no banho torna-se importante, pois se exceder o triplo da concentração dos íons citrato, torna-se impossível a obtenção de depósitos metálicos, obtendo-se apenas produtos da redução incompleta de Mo. Isto porque estes produtos bloqueiam a superfície do eletrodo e impedem o processo de eletrodeposição.

DULAL *et al.*²⁵ estudaram a eletrodeposição de Co-W-P e verificaram que depósitos amorfos foram obtidos quando depositados em altas densidades de corrente ou filmes contendo altos teores de P e/ou W, enquanto camadas obtidas em baixas densidades de corrente apresentaram-se cristalinas.

WANG *et al.*²⁶ estudaram a eletrodeposição de Ni-P em solução alcalina de citrato de amônio e sugerem que as reações abaixo estão envolvidas no processo de eletrodeposição. A Equação 7a é introduzida no caso de íons citrato em excesso.



Onde: $\text{NiL}_1^{2+} \rightarrow$ complexo de níquel-citrato;

$\text{NiL}_1\text{L}_2^{2+} \rightarrow$ complexo de níquel-citrato-amônia;

$\text{L}_1 \rightarrow$ íon citrato;

$\text{L}_2 \rightarrow$ amônia na solução.

Estudos dessa liga em soluções alcalinas de citrato-amônia, levaram WANG *et al.*²⁶ a propor por análises de espectroscopia UV-Vis a formação de um complexo ternário entre níquel, citrato e amônia como mostrado na Equação 7b.

Por este modelo, os autores observaram que a liga de Ni-P é formada pela adsorção de Ni e logo após o H_2PO_2^- reage com esse Ni adsorvido formando o revestimento de Ni-P. Devido aos átomos de níquel estarem em excesso e somente uma pequena parte reagir com P para formar a liga Ni-P, a Equação 8 não é inicialmente afetada com o aumento da concentração de citrato. Porém com o aumento da concentração de citrato, as reações das Equações 7a e 7b são inibidas, resultando numa diminuição da taxa de eletrodeposição, pois diminui a quantidade de Ni adsorvido. Uma possível explicação é que mais citratos livres em solução reduzem a adição total dos átomos de níquel e bloqueiam a superfície ativa de adição de átomos, inibindo assim as reações da Equação 8 e reduzindo o teor de P na liga.

PRASAD *et al.*²⁷ estudaram a eletrodeposição de ligas amorfas de Co-Mo-B em meio de citrato-amônia. A adição de boro na camada serve como um agente amorfizante. Os resultados mostram uma otimização do processo e na densidade de corrente de 50 mA cm^{-2} , temperatura de $45 \text{ }^\circ\text{C}$, rotação de 10 rpm obteve-se uma eficiência de eletrodeposição da ordem de 65 % e a composição $\text{Co}_{51}\text{Mo}_{47}\text{B}_2$.

DONTEN *et al.*²⁸ estudaram a eletrodeposição de ligas amorfas/cristalinas de ligas Ni-Mo em meio de pirofosfato. A utilização de pirofosfato como complexante deve-se a este ter uma menor degradação eletroquímica em relação ao citrato usado convencionalmente. Os depósitos obtidos neste banho apresentaram morfologia nodular semelhante às camadas obtidas em meio de citrato. A densidade de corrente influencia na composição das ligas obtidas e a eficiência de corrente catódica são inferiores as apresentadas em meio de amônia-citrato.

Os primeiros resultados com sistema ternário de Ni-Mo-P foram publicados em 1975 quando as linhas de composição NiP-MoP e Ni₂P-Mo₂P foram estudadas a 1000 °C por GUÉRIN *et al.*²⁹. Em 1981, ORYSHCHYN *et al.*³⁰ estabeleceram a seção de isoterma do diagrama de fase do Ni-Mo-P, à 850 °C, por meio da análise de Raios-X.

KOIWA *et al.*³¹ avaliaram o efeito do tratamento térmico em filmes da liga de Ni-P e Ni-Mo-P e observaram que o teor máximo de molibdênio de 14,9% de átomos, foi atingido a uma concentração de 0,020 mol L⁻¹ de Na₂MoO₄ no eletrólito. O filme de Ni-Mo-P amorfo teve maior estabilidade térmica do que o filme de Ni-P amorfo. Três estruturas foram observadas com as mudanças propiciadas pelo tratamento térmico a 400 °C: a formação de fase dura Ni₃P, a cristalização da liga de Ni-Mo e a formação de fase de Ni-Mo.

OSAKA *et al.*³² estudaram as mudanças nos depósitos da liga de Ni-Mo-P causadas por pulsos de aquecimento passageiros com tempo de aquecimento muito curto de 200 ms. O filme de Ni-Mo-P, depois do pulso aquecedor, continuava estável em sua estrutura, após aquecimento de até 700°C. Após o tratamento térmico, identificou-se três fases no filme de Ni-Mo-P: a fase de NiMo, a fase de Ni₃P e o estado amorfo no qual contém uma quantidade mais alta de átomos de Mo que as outras regiões.

GUOJIM *et al.*³³ estudaram o efeito dos constituintes do eletrólito na composição do depósito de ligas de Ni-P e Ni-Mo-P e observaram que o teor de P, para revestimentos de Ni-P, aumenta com o aumento de NaH₂PO₂ ou citrato de sódio, mas diminui com o aumento da concentração de NiSO₄; já para revestimentos de Ni-Mo-P, um aumento na concentração de Na₂MoO₄ resulta em um alto teor de Molibdênio e um baixo teor de Fósforo na camada.

SHERVEDANI *et al.*³⁴ estudaram a reação de desprendimento de hidrogênio em eletrodos de Ni-Mo-P imersos em solução alcalina e foi verificado que a camada obtida

a pH 7-8 teve um revestimento metálico de superfície áspera e frágil enquanto a camada obtida a pH 9,2 formou um revestimento metálico com boa estabilidade física.

Alguns estudos correlacionados com ligas amorfas foram feitos em ligas de cromo por LIMA-NETO *et al.*³⁵ onde estudaram a influência dos parâmetros operacionais de eletrodeposição na estrutura e na morfologia dos revestimentos de Ni-Cr-P e no comportamento eletroquímico deste em meio aquoso contendo cloreto. A dureza das camadas de Ni-Cr-P aumentou com a temperatura de tratamento térmico e este comportamento foi associado à presença da fase Ni₃P. A morfologia nodular desapareceu com o aumento da temperatura de tratamento e foi relacionada à difusão de Cr para a superfície da camada. Dentre os vários eletrodepósitos de Ni-Cr-P estudados, a camada Ni₆₆Cr₁₂P₂₂ foi a que apresentou melhor resistência à corrosão.

SANTANA *et al.*³⁶ estudaram a corrosão de Ni-W-B em meio de NaCl 0,1 mol L⁻¹ verificaram que a liga apresentou $E_{\text{Corr}} = -0,300$ (V vs ECS) e $R_p = 33690 \Omega$, mostrando assim a boa eficiência de proteção contra corrosão dessas ligas.

GUOJIN *et al.*¹⁵ estudaram a influência de Na₂MoO₄ em eletrodepósitos de Ni-Mo-P e verificaram que o aumento do mesmo diminui o teor de Fósforo na camada. Como busca-se um maior teor de Fósforo na camada então manteve-se a concentração de molibdato de sódio constante.

Apesar de alguns trabalhos serem reportados na literatura com relação ao mecanismo de eletrodeposição das camadas amorfas, relativamente poucos estudos sobre a resistência à corrosão destes materiais são encontrados na literatura.

2.2. REVISÃO TEÓRICA

A eletroquímica é um domínio vasto nas fronteiras da química e da física, onde as aplicações são múltiplas. O estudo dos fenômenos ligados ao depósito eletrolítico divide-se na termodinâmica das reações de oxi-redução e na cinética das reações. A apresentação começará então pelas generalidades da termodinâmica da oxi-redução, apresentando as diferentes descrições da interface metal-solução, junto do estudo da compreensão da cinética das reações. Será vista também a eletro-cristalização, que possui um impacto sob a natureza dos materiais depositados. Em seguida, as diferentes distribuições de corrente e os tipos de codeposições.

Uma reação eletroquímica consiste em uma troca de elétrons entre duas semi-reações de oxi-redução. Ela pode ser destinada seja para produzir uma corrente elétrica, onde o reagente eletroquímico torna-se gerador eletroquímico, seja para gerar os produtos de reações, onde o reagente torna-se então um receptor ou mais comumente uma célula de eletrólise. A célula de eletrólise é constituída de três eletrodos e o eletrólito. O eletrólito é uma fase líquida na qual a condução é assegurada pelos íons, pode ser constituído de uma solução aquosa ou solúvel com seus sais dissolvidos, ou de sais fundidos.

2.2.1) Lei de Nernst

A lei de Nernst permite calcular o potencial termodinâmico E_t , em volts, de um acoplamento redox em função de seu potencial normal E_0 e das concentrações das espécies na solução. O potencial de equilíbrio redox é definido por:

$$E_t = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(Ox)}{a(Re d)} \quad (10)$$

onde E_0 é o potencial normal nas condições padrão, F é a constante de Faraday, que é igual a 96487 C.mol^{-1} , n é o número de elétrons trocados para reduzir a oxidação, R é a constante dos gases perfeitos, que vale $8,3143 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, T a temperatura em Kelvin, igual a $298,15 \text{ K}$, e $a(x)$ é a atividade (ou concentração) da componente x .

Para $25 \text{ }^\circ\text{C}$:

$$E_t = E_0 + \frac{0,0592}{n} \log \frac{a(Ox)}{a(Re d)} \quad (11)$$

2.2.2) Dupla Camada

Uma vez que um eletrodo metálico num potencial fixo é imerso num eletrólito, ele produz um rearranjo dos íons da solução na região próxima da interface metal-solução. O transporte de matéria é então um fenômeno que alimenta o consumo das espécies iônicas no eletrodo. Este transporte é devido à soma de três contribuições: a convecção, a difusão e a migração.

- A convecção é o transporte das espécies sob a influência de um gradiente de agitação mecânica ou agitação térmica. A agitação da solução por diversos meios permite homogeneizar a solução. O fluxo de convecção Φ_{conv} depende da concentração local C das espécies e sua velocidade relativa v de deslocamento. Pode-se escrever então que:

$$\Phi_{conv} = v \times C \quad (12)$$

- A difusão é o transporte das espécies sob a influência dos gradientes de potenciais químicos. De fato, as reações eletroquímicas ocorrem nos eletrodos produzindo as diferenças de concentração entre a vizinhança dos eletrodos e a solução. Os gradientes de concentração provocam então um movimento das espécies das zonas mais concentradas para as zonas mais diluídas. No caso de uma eletrólise por redução, como as espécies eletroativas são consumidas nas superfícies dos eletrodos, a difusão não pára de fornecer espécies eletroativas para a interface metal-solução. Uma eletrólise pode assim ser realizada sem convecção forçada, sendo então a difusão o único motor da alimentação em espécies eletroativas. A difusão engloba todas as espécies na solução. O fluxo produzido por uma espécie sob o efeito de um gradiente de concentração C é expresso por:

$$\Phi_{dif} = -D \times \vec{\nabla} C \quad (13)$$

onde D é o coeficiente de difusão da espécie considerada.

- A migração é o transporte das espécies sob a influência do campo elétrico reinante entre os eletrodos. Este modo de transporte só afeta as espécies iônicas (enquanto que a convecção e a difusão afetam todas as espécies iônicas e moleculares). Os cátions (cargas positivas) migram na direção do eletrodo negativo (catodo) enquanto que os ânions (cargas negativas) deslocam-se na direção do eletrodo positivo (anodo). O conjunto dos movimentos de carga por migração corresponde à passagem de corrente pela solução. A migração e a difusão podem entrar em competição sob um mesmo íon. Por exemplo, se o fluxo de difusão conduz os íons ao catodo por renovação das espécies

consumidas, a migração pode querer agir no mesmo sentido que a difusão, se este íon é positivo; ou querer agir em sentido oposto e frear a difusão, se o íon é negativo.

Contrariamente à migração e à convecção, o fenômeno de difusão não intervém além da zona chamada camada de difusão, onde existem os gradientes de concentração, isto é, próximo dos eletrodos. A espessura da camada de difusão δ depende da hidrodinâmica (convecção forçada). Enquanto que a espessura da camada difusa é uma função da concentração do eletrólito. O caso em que os eletrólitos são concentrados conduz a uma espessura muito fina da camada difusa, muito inferior à espessura da camada de difusão.

2.2.3) Eletrodeposição: Cálculo da eficiência de corrente catódica

Muitas outras reações de redução ocorrem junto com a reação de interesse no processo de eletrodeposição. Entre elas, a reação de eletrólise da água com o desprendimento de gás hidrogênio, ou a decomposição do agente complexante presente no banho eletroquímico. Por isso tem-se a necessidade de se conhecer quão eficiente é o processo de eletrodeposição dos metais de interesse.

O processo de eletrodeposição de espécies eletroativas segue a lei de Faraday³.

$$m = \frac{E \times I \times t}{F} \quad (14)$$

Onde:

m: massa em gramas da espécie eletrodepositada

E: equivalente químico das espécies

I: corrente em Ampéres

t : tempo em segundos

F: constante de Faraday.

Como ($m = \rho V$) a equação acima fica:

$$\rho \times V = \frac{E \times I \times t}{F} \quad (15)$$

Sabe-se que: $V = A c$, onde:

A: área geométrica do eletrodo

c: espessura da camada obtida em uma determinada carga $Q = I t$.

Como a densidade de corrente é definida como sendo a razão entre a corrente aplicada pela área geométrica do eletrodo $I = iA$, pode-se arrumar a equação (15) e obter a espessura da camada (c) como função da densidade de corrente e do tempo de aplicação desta.

$$c = \frac{E \times i \times t}{F \times \rho} \quad (16)$$

O cálculo do equivalente químico das espécies eletroativas em solução é tomado como:

$$E = \sum \left(\frac{f_i \times a_i}{n_i} \right) \quad (17)$$

Onde:

E: é o número total de equivalentes;

f_i : é a fração em átomos de cada elemento;

a_i : é a massa atômica de cada elemento;

n_i : o número de elétrons envolvidos no processo de eletrodeposição de cada elemento.

Para o cálculo da densidade relativa foi retirada uma média ponderada entre a densidade dos elementos individuais com suas respectivas frações em átomos ($\rho_{Ni} = 8,908 \text{ g cm}^{-3}$, $\rho_{Mo} = 10,28 \text{ g cm}^{-3}$, $\rho_P = 1,823 \text{ g cm}^{-3}$ e $\rho_{Cr} = 7,14 \text{ g cm}^{-3}$)³⁷.

2.2.4) Curva de Polarização Potenciodinâmica (CPP)

Quando o potencial de um eletrodo está deslocado em relação a seu potencial de equilíbrio, diz-se que o mesmo está polarizado². Em função desse fenômeno, a polarização pode ser classificada como: polarização por concentração, polarização por ativação, e polarização devido à resistência ôhmica². A velocidade de corrosão de um material em um determinado meio, é diretamente influenciada pela polarização, e esta

não depende somente da natureza do metal e do eletrólito, mas também da área exposta do eletrodo.

A cinética de uma reação eletroquímica é essencial para determinar a taxa da corrosão de um metal exposto a um meio corrosivo (eletrólito). Por outro lado, a termodinâmica prediz a possibilidade de corrosão, mas não fornece a informação se o processo de corrosão ocorre lento ou rapidamente.

A Figura 1 mostra a representação esquemática das curvas de polarização para um processo hipotético. Nesta, observa-se que a curva anódica e catódica interceptam-se em um potencial E_C chamado de potencial de corrosão, isto significa que neste potencial a velocidade das reações catódicas é igual ao das reações anódicas representando um equilíbrio cinético em que a corrente total do sistema é igual a zero.

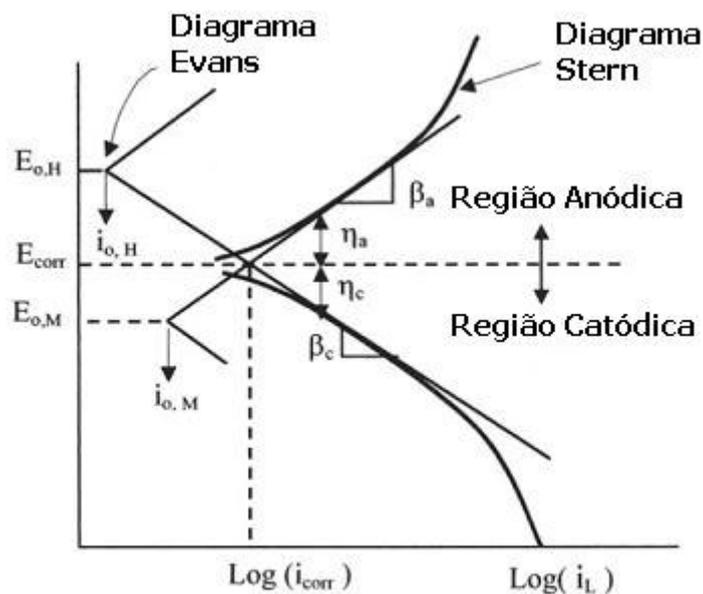


Figura 1 - Curva de polarização esquemática mostrando extrapolação de Tafel²

A polarização linear é confinada a um valor pequeno de sobrepotenciais anódicos e catódicos, respectivamente, usando coordenadas lineares. Esta técnica permite a determinação de i_{corr} (Corrente de corrosão) usando uma escala potencial de ± 10 mV a partir do E_{corr} (potencial de corrosão).

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

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

$$I_{corr} = \left[\frac{\beta_a \times \beta_c}{2,303(\beta_a + \beta_c)} \right] \cdot \left(\frac{1}{R_p} \right) \quad (18)$$

Onde β_a e β_c são respectivamente os coeficientes de Tafel anódico e catódico.

2.2.5) Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

É uma técnica utilizada na análise de processos eletroquímicos que ocorrem na interface eletrodo/solução eletrolítica. Trata-se de um método de identificação e determinação de parâmetros de um modelo elaborado com base na resposta de frequência do sistema eletroquímico em estudo³⁸.

A impedância eletroquímica (Z) é a resposta de um sistema eletroquímico a uma perturbação alternada. Esta perturbação pode ser realizada no potencial, tendo

como resposta a variação de corrente no sistema, ou na corrente, tendo como resposta a variação do potencial. Para a eletroquímica a lei de Ohm também é válida ($E = ZI$).

A impedância eletroquímica é medida normalmente usando um sinal senoidal pequeno de excitação. Isto é feito de modo que a resposta do sistema seja pseudo-linear. Em um sistema linear (ou pseudo-linear), a resposta atual a um potencial senoidal será uma senóide na mesma frequência, mas deslocada na fase como mostra a Figura 2.

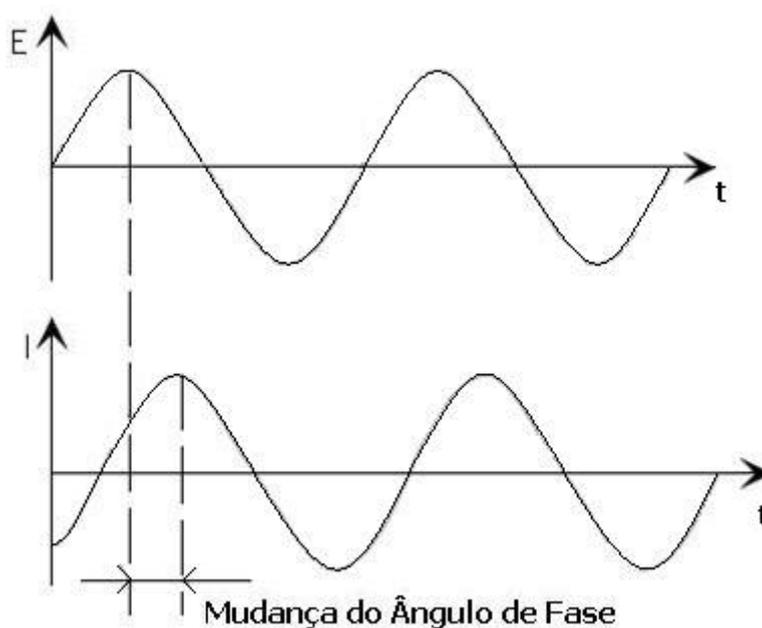


Figura 2 – Resposta de corrente a partir de uma perturbação senoidal em um sistema linear.

Para caracterizar um sistema eletroquímico faz-se necessário variar a frequência de perturbação desde um valor muito elevado até um valor limite muito pequeno, estabelecendo assim, uma correlação entre a resposta e a perturbação aplicada.

Um sinal de perturbação em função do tempo tem a seguinte forma³⁸.

$$E(t) = E_0 \times \text{sen}(\omega t) \quad (19)$$

Onde: $E_0 \rightarrow$ amplitude do sinal; $\omega \rightarrow$ frequência radial ($\omega = 2\pi f$).

Em um sistema linear a resposta é senoidal mas é defasada de um ângulo θ (fase) e tem diferente amplitude:

$$I(t) = I_0 \times \text{sen}(\theta + \omega t) \quad (20)$$

A impedância é dada por:

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} \quad (21)$$

Donde:

$$Z = Z_0 \left[\frac{\text{sen}(\omega t)}{\text{sen}(\theta + \omega t)} \right] \quad (22)$$

Como a impedância de um sistema é um número complexo ela pode ser representada por coordenadas cartesianas ou coordenadas polares à mostrar respectivamente:

$$Z(\omega) = Z_{\text{Real}} + J \times Z_{\text{Imaginário}} \quad (23)$$

$$Z(\omega) = |Z(\omega)| \times e^{J\theta} \quad (24)$$

Graficamente, a impedância é representada através do diagrama de Nyquist mostrado na Figura 3. Tal exemplo equivale ao comportamento e uma interface eletroquímica simulado por um circuito RC.

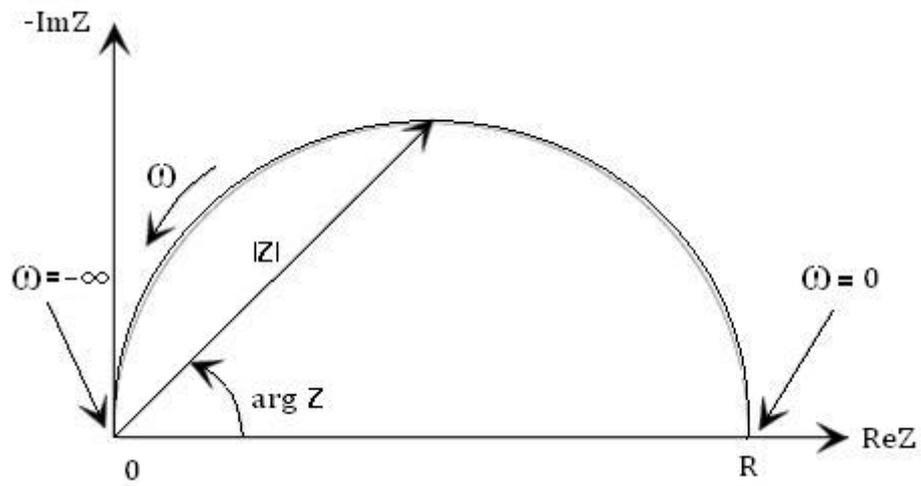


Figura 3 – Representação de um diagrama de Nyquist para as medidas de impedância.

CAPÍTULO 3

3.1. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1.1) Confeção dos Eletrodos

O eletrodo utilizado como substrato para a eletrodeposição da liga de Ni-Mo-P foi feito a partir de barras cilíndricas de cobre 99,99 %. Um fio de cobre foi conectado a uma das faces servindo como contato elétrico. Em seguida, o conjunto foi embutido em resina epóxi, expondo somente uma área circular de aproximadamente 2 cm².

Utilizou-se como anodo um eletrodo auxiliar de platina de formato quadrangular e área de 2 cm² no qual a lâmina de platina é conectada a um fio de platina e esse fio é conectado a uma haste de cobre recoberta por um tubo de vidro.

Como eletrodo de referência, em todos os experimentos eletroquímicos, foi utilizado o eletrodo de calomelano saturado (ECS). O eletrodo de calomelano saturado foi preparado, adicionando-se mercúrio e recobrimdo com cloreto mercurioso em pó. Foi colocado uma membrana semipermeável na ponta de um tubo de vidro. Colocou-se a pasta de calomelano, no interior do tubo. Encheu-se o corpo do eletrodo com solução saturada de KCl, evitando-se a formação de bolhas de ar.

3.1.2) Soluções Eletrolíticas Utilizadas na Eletrodeposição

As soluções utilizadas para a obtenção das ligas foram preparadas com reagentes de alta pureza (P.A). A liga de Ni-Mo-P foi obtida a partir de uma solução que contém Na₂MoO₄.2H₂O; NiSO₄.6H₂O; NaPH₂O₂; Na₃C₆H₅O₇.2H₂O e o pH ajustado para 9,5 com o uso de solução de amônia(NH₄OH).

A concentração de citrato de sódio foi determinado baseado em estudos feitos por WANG *et al.*²⁶ que mostram que o aumento da concentração de citrato no banho diminui a taxa de eletrodeposição de fósforo.

Para a definição da composição do banho, recorreu-se também a informações da literatura de LIMA-NETO *et al.*^{35, 39} e a experimentos de laboratório. A composição química dos três banhos utilizados para obtenção das camadas de Ni-Mo-P são mostradas na Tabela 1, sendo que o critério de diferenciação entre os eletrólitos é a variação da concentração de Fósforo (P).

Tabela 1 – Composição dos banhos utilizados na eletrodeposição de Ni-Mo-P.

Componentes	Banho 1 / mol L ⁻¹	Banho 2 / mol L ⁻¹	Banho 3 / mol L ⁻¹	Função
NiSO ₄ . 6H ₂ O	0,200	0,200	0,200	Fonte de Ni
Na ₂ MoO ₄ . 2H ₂ O	0,020	0,020	0,020	Fonte de Mo
NaPH₂O₂	0,020	0,040	0,080	Fonte de P
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ . 2H ₂ O	0,100	0,100	0,100	Complexante

Os depósitos de cromo para a análise comparativa foram obtidos a 350 mA cm⁻², na temperatura de 60°C e com carga de 500C a partir de um banho convencional utilizado industrialmente na produção de revestimentos de cromo duro e formulado conforme a Tabela 2.

Tabela 2 – Composição do banho de cromo duro industrial.

Componentes	Concentração / mol L ⁻¹
CrO ₃	0,5
H ₂ SO ₄	0,02

3.1.3) Procedimento para Eletrodeposição

As ligas de Ni-Mo-P foram obtidas sem agitação, pela eletrodeposição na superfície de cobre sob controle galvanostático no intervalo de 25 a 100 mA cm⁻² e nas temperaturas de 30, 50 e 70 °C.

A eletrodeposição das ligas de Ni-Mo-P foi feita em uma célula de vidro (Figura 4) de formato cilíndrico dotada de tampa de Teflon[®] com orifícios para dois eletrodos: Auxiliar (Pt) e Trabalho(Cu).

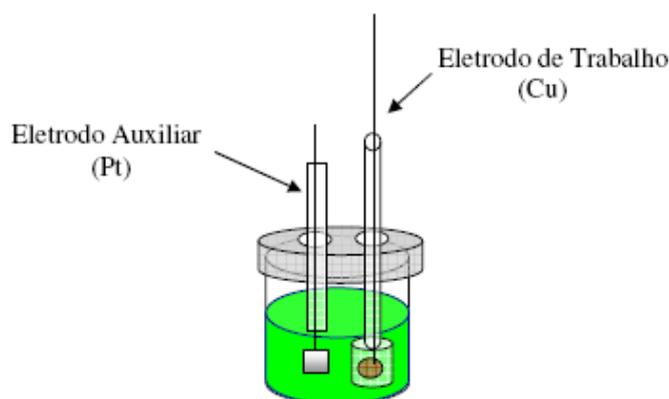


Figura 4 – Desenho esquemático da célula eletroquímica usada na eletrodeposição.

A carga elétrica total de eletrodeposição foi de 250 C para a obtenção dos depósitos de Ni-Mo-P e 500 C para Cromo Duro nas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) e corrosão e de 1500 C para os ensaios que requeriam uma maior espessura de camada, como: tratamento térmico e medidas de microdureza.

Para os eletrodos de trabalho preparados de acordo com o sub-item 3.1.1 a face exposta do eletrodo foi submetida, antes da eletrodeposição, a um polimento mecânico simples com lixas de carbetto de silício em granulação variando de 240 a 600, em seguida, foi adotado o seguinte procedimento:

- Desengraxe em solução de NaOH 10% m/v à temperatura ambiente por 1 minuto.
- Enxágüe em água milli-Q.
- Ativação da superfície em solução de HCl 10% v/v à temperatura ambiente por 30 segundos.
- Enxágüe em água milli-Q.
- Imersão na solução de Ni-Mo-P não aquecida ou aquecida e execução do processo eletroquímico de deposição.
- Enxágüe em água milli-Q.
- Imersão em álcool etílico absoluto e secagem em fluxo de ar quente ($T < 60\text{ }^{\circ}\text{C}$).

3.1.4) Caracterização Morfológica dos Revestimentos

A morfologia superficial dos revestimentos, foi caracterizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) utilizando microscópio PHILIPS modelo XL-30. Após a eletrodeposição, a micrografia superficial foi feita sem que as amostras sofressem qualquer tipo de tratamento, como: polimento ou ataque químico superficial.

3.1.5) Análise da Composição Química das Ligas

A composição química das ligas foi determinada por meio de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) utilizando um microanalisador de raios-X acoplado ao MEV. Esta análise foi feita numa área correspondente a uma ampliação de 100 vezes.

3.1.6) Tratamento Térmico

Os revestimentos foram tratados termicamente nas temperaturas de 100, 200, 400 e 600 °C, em atmosfera de nitrogênio (para evitar modificações superficiais causadas por oxidação) em um forno do tipo túnel, com câmara interna de quartzo dotado de controlador programável de temperatura. Após a introdução das amostras na câmara passava-se um fluxo contínuo de nitrogênio por um intervalo de 2 horas antes de iniciar o aquecimento, sendo este mantido durante todo o processo de aquecimento e resfriamento. A taxa de aquecimento foi de 10 °C / min. com tempo de permanência em temperatura de patamar de 30 minutos. As amostras foram resfriadas no forno com fluxo constante de N₂.

3.1.7) Determinação da Microdureza dos Revestimentos

Os ensaios de microdureza foram feitos antes e após tratamento térmico, utilizando-se um microdurômetro da marca SHIMADZU, modelo HMV-2-SERIES – MICRO HARDNESS TESTER. O valor de microdureza foi obtido a partir da medida das diagonais das impressões feitas por um “marcador” com forma geométrica de pirâmide de base quadrada como pode ser visto na Figura 5. A carga aplicada foi de 10 g (98,07 mN), com um tempo de carregamento de 30 segundos.

$$Hv = 1,854 F / D^2$$

Onde:

F → Carga aplicada em Kgf.

D → Diagonal média do quadrado de corte.

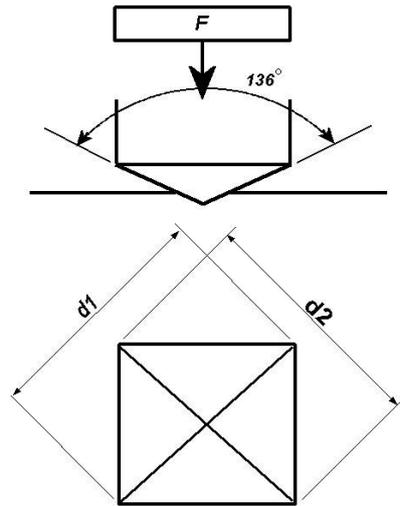


Figura 5 – Esquema para cálculo da microdureza pela metodologia de Vickers.

As amostras utilizadas apresentavam espessura de camada superior a 20 μm para impedir qualquer influência do substrato de cobre sobre o resultado das medidas e cada medida foi repetida 10 vezes, em diferentes regiões dos eletrodos e posteriores cálculos estatísticos. A avaliação da microdureza das camadas foi feita em relação às amostras com e sem tratamento térmico.

3.1.8) Ensaio de Corrosão

Foi utilizada nos ensaios de corrosão uma célula eletroquímica de vidro de formato cilíndrico dotada de tampa de Teflon[®] com orifícios para três eletrodos: trabalho, referência (ECS) e auxiliar (platina de 2,0 cm^2 de área geométrica). O procedimento adotado para a execução dos ensaios constituiu em imergir as amostras em volumes de 0,1 L de solução 0,1 mol L^{-1} de NaCl e aguardar a estabilização do potencial por cinco minutos para dar início ao ensaio de corrosão. A Figura 6 mostra o desenho esquemático da célula eletroquímica utilizada nos ensaios de corrosão.

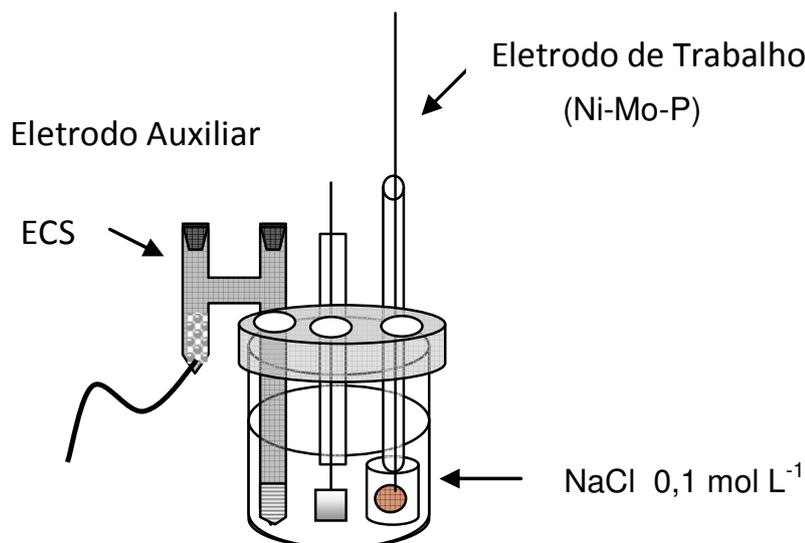


Figura 6 – Célula Eletroquímica usada nos ensaios de corrosão.

As técnicas utilizadas para a avaliação da resistência à corrosão das camadas foram: Polarização Potenciodinâmica (PP) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). Em todos os ensaios de corrosão foi utilizado um potenciostato/galvanostato AUTOLAB modelo PGSTAT 30 conectado a um computador pelos programas (GPES-4) e (FRA), que permitiram a aquisição dos dados experimentais para um posterior tratamento estatístico.

3.1.8.1) Polarização Potenciodinâmica (PP)

As curvas de polarização foram feitas com o propósito de avaliar a resistência à corrosão dos eletrodepósitos. Neste experimento foi determinado o potencial de corrosão e a resistência a polarização dos diferentes revestimentos de Ni-Mo-P. Todas as medidas foram feitas em modo potenciodinâmico com velocidade de varredura de 1 mV/s, à temperatura ambiente (sala climatizada $t \sim 25^{\circ}\text{C}$), com varredura de potencial no intervalo de $-0,8 \text{ mV}$ a $0,8 \text{ mV}$. Todas as medidas foram feitas em triplicata para posterior tratamento estatístico de dados.

3.1.8.2) Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Utilizou-se uma faixa de frequência de 10000 a 0,006 Hz com amplitude de perturbação de 10 mV. Esta técnica foi utilizada para avaliar a corrosão com o tempo de imersão na solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹. As amostras foram avaliadas durante 25 dias de imersão. Este ensaio também permitiu monitorar o potencial de circuito aberto durante os 25 dias.

3.1.9) Difração de Raios-X (DRX)

A Difractometria de Raios-X é uma importante ferramenta para a investigação da estrutura fina do material. Foi utilizado um difratômetro de raios-X da marca PHILIPS, modelo X'Pert Pro, operando com uma radiação de cobre (CuK α ; $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) em 40 kV e 40 mA. Os padrões foram obtidos no modo contínuo na região de 2θ compreendida entre 10° e 80°, com passo de 0,02°, velocidade de 0,5°/min. e com ângulo de incidência de 3°. Os ângulos de difração relativos aos picos do substrato (cobre) e as caracterizações dos parâmetros cristalográficos das fases foram obtidos a partir de informações do banco de dados JCPDS # 85-1326, do International Center for Diffraction Data e o programa utilizado foi o X'Pert High Score.

CAPÍTULO 4

4.1. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1.1) Avaliação das camadas de Ni-Mo-P obtidas por eletrodeposição

A dependência da composição química em função da concentração de Fósforo no eletrólito, da densidade de corrente e da temperatura de eletrodeposição são apresentadas na Figura 7.

Os resultados observados nos gráficos da Figura 7 são referentes à média de 2 medidas de cada amostra por EDX. Observa-se que com o aumento da concentração de Fósforo no eletrólito há um aumento do teor do mesmo no revestimento e uma tendência a diminuição do teor de Molibdênio. GUOJIN *et al.*¹⁵ estudaram o efeito de constituintes do eletrólito na composição do depósito da liga de Ni-P obtida por eletrólito a pH 9,0 e observaram que o teor de Fósforo, aumenta com o aumento de NaH_2PO_2 sendo esse resultado semelhante ao observado para o revestimento em estudo.

Entretanto, foi possível observar que na faixa de concentração de 0,04 a 0,08 mol L^{-1} de fósforo no eletrólito não houve um significativo aumento do teor de fósforo no revestimento, indicando uma tendência a valores constantes do mesmo na camada. De um modo geral observa-se que o teor de Molibdênio na camada diminui com o aumento do teor de Fósforo. GUOJIN *et al.*¹⁵ estudaram revestimentos de Ni-Mo-P e observaram que o aumento na concentração de Na_2MoO_4 no eletrólito resulta em um conteúdo de Molibdênio mais alto e de Fósforo mais baixo na camada.

Foram aplicadas quatro diferentes densidades de corrente para os três eletrólitos e verifica-se que o aumento da densidade de corrente aplicada tende a diminuir o teor de Molibdênio e aumentar o teor de Fósforo no revestimento. Desta forma podemos

afirmar que o aumento da densidade de corrente gera um aumento do teor de Fósforo na camada. Estes resultados estão de acordo com o trabalho de LIMA-NETO *et al.*³⁵ sobre eletrodeposição e caracterização de ligas de Ni-Cr-P no qual observaram que aumentando a corrente aumentava a concentração de Fósforo no revestimento.

Para cada densidade de corrente foram aplicadas três diferentes temperaturas na qual verificamos que com o aumento da temperatura de eletrodeposição ocorre um aumento do teor de Molibdênio na camada.

No entanto para o Fósforo observa-se na Figura 7 (B) que, com o aumento da temperatura de eletrodeposição, o teor diminui para densidade de corrente de 25 mA cm⁻² e aumenta para as densidades de corrente de 50, 75 e 100 mA cm⁻². Observa-se na Figura 7 (D) que o teor de Fósforo aumenta de 30 a 50 °C e diminui de 50 a 70 °C para as quatro densidades de corrente. Adicionalmente, na Figura 7 (F) pode-se observar a diminuição do teor de Fósforo com o aumento da temperatura de eletrodeposição em 25 mA cm⁻² e o mesmo comportamento verificado na Figura 7 (D) para 50, 75 e 100 mA cm⁻².

Observando ainda a Figura 7, pode ser verificado que o teor máximo de Molibdênio de 21 at%, foi obtido no Banho 1 com densidade de corrente de 50 mA cm⁻² e com temperatura de 70 °C e também no Banho 2 com densidade de corrente de 50 mA cm⁻² e com temperatura de 70 °C. Adicionalmente, o maior teor de Fósforo de 12 at%, foi obtido no Banho 2 com densidade de corrente de 100 mA cm⁻² e com temperatura de 50 °C e também no Banho 3 com densidades de corrente de 75 e 100 mA cm⁻² e com temperaturas de 50 e 70 °C.

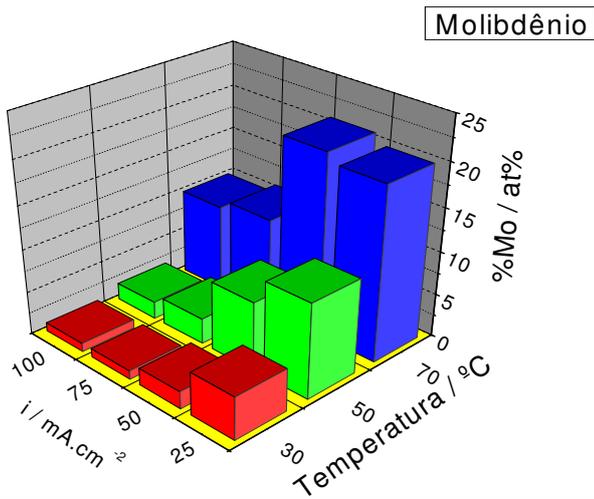
Estudos feitos por BALARAJU *et al.*⁴⁰ sobre eletrodeposição de ligas de Ni-P, Ni-Cu-P e Ni-W-P em eletrólitos contendo citrato de sódio e obtidos a 90 °C mostram que os maiores teores de Fósforo encontrados foram, respectivamente, de 11,36, 10,59 e

6 at%, sendo esses teores inferiores ao máximo encontrado para liga ternária do presente trabalho.

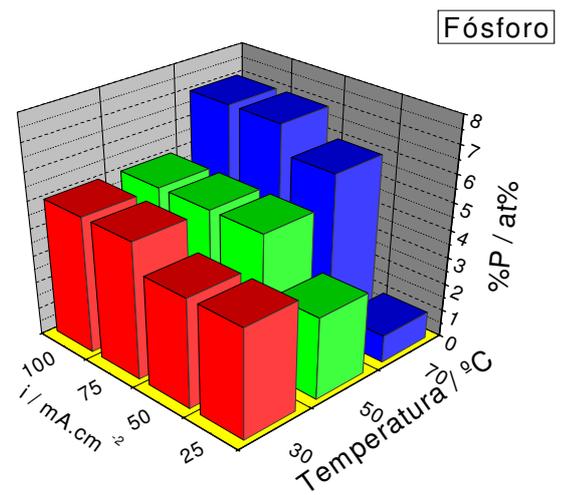
MARLOT *et al.*¹³ estudaram o efeito da concentração de molibdato no eletrólito e observaram que em concentrações desses íons não muito altas, como as utilizadas neste trabalho, o percentual de Mo na liga e a eficiência de corrente aumentaram com o aumento da concentração dos íons molibdatos no eletrólito. Isto sugere, segundo os autores, que o processo de codeposição é limitado pela difusão de Mo(VI) em solução, portanto o processo de eletrodeposição é controlado por transporte de massa.

Sugere-se que a cinética de eletrodeposição do fósforo é controlada por transporte de massa do tipo difusional, já que em correntes maiores ocorre uma maior deposição, pois a velocidade de eletrodeposição é controlada pela migração dos íons até a superfície do eletrodo. Já a cinética de eletrodeposição do molibdênio pode-se sugerir que seja controlada por convecção, pois se verifica um aumento de deposição com o aumento da temperatura de eletrodeposição.

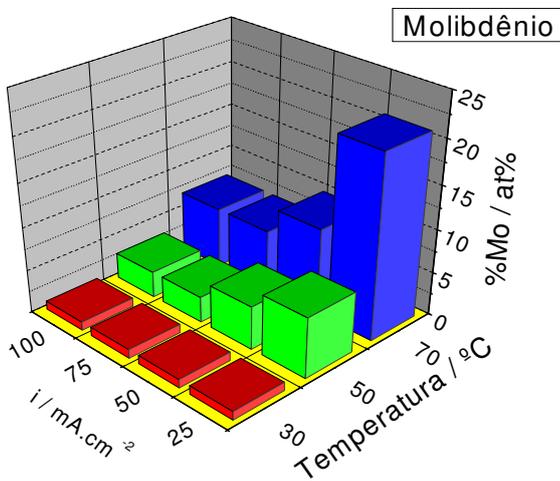
(A) Banho 1



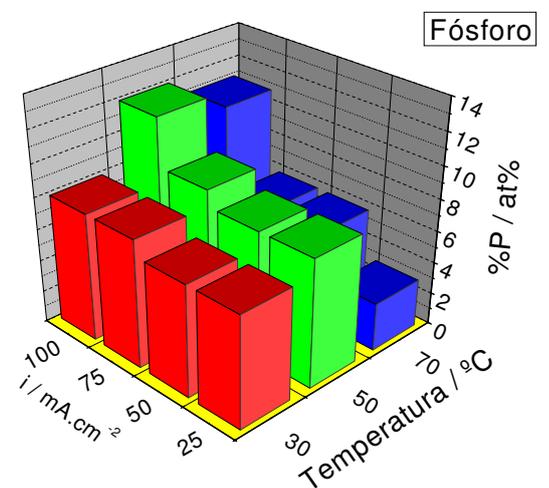
(B) Banho 1



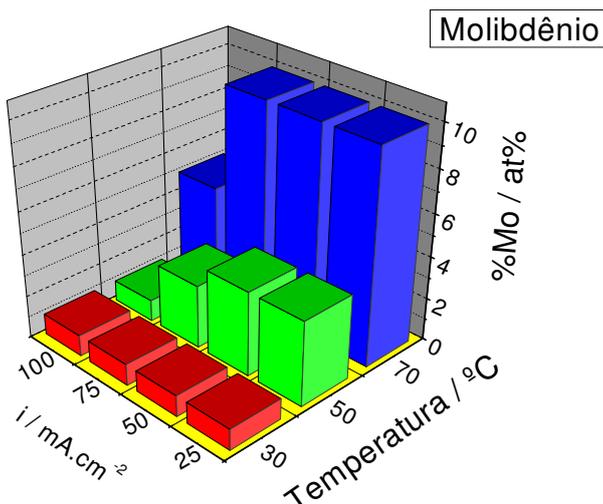
(C) Banho 2



(D) Banho 2



(E) Banho 3



(F) Banho 3

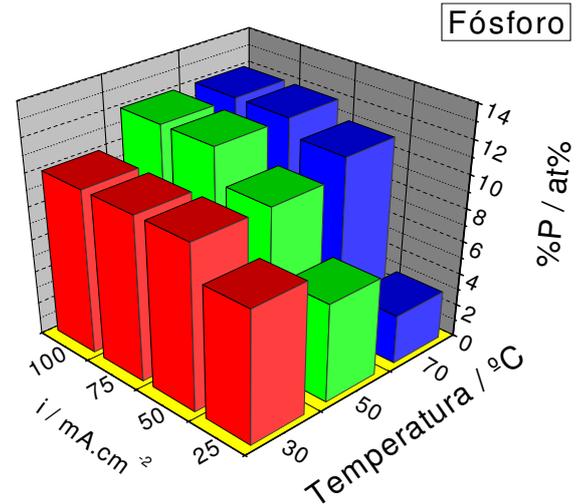


Figura 7 – Influência da densidade de corrente e da temperatura: no teor de molibdênio na camada obtida do banho 1 (A); no teor de fósforo na camada obtida do banho 1 (B); no teor de molibdênio na camada obtida do banho 2 (C); no teor de fósforo na camada obtida do banho 2 (D); no teor de molibdênio na camada obtida do banho 3 (E); no teor de fósforo na camada obtida do banho 3 (F).

Para a continuação do trabalho foram selecionadas algumas camadas de Ni-Mo-P. Os revestimentos foram selecionados de acordo com o aumento de fósforo e/ou molibdênio na camada, verificamos que as camadas escolhidas apresentam uma seqüência de aumento de fósforo e dois revestimentos com teor semelhante do mesmo, porém com variação do teor de molibdênio. A variação que é verificada para o teor de fósforo nas camadas selecionadas pode ser também observada para o molibdênio.

Nos estudos subseqüentes realizados, o foco do trabalho volta-se para as camadas selecionadas; a partir de agora, uma nomenclatura será utilizada para as camadas de Ni-Mo-P obtidas. Assim, o revestimento $\text{Ni}_{81}\text{Mo}_{18}\text{P}_1$ representa uma liga com 81% de Ni, 18% de Mo e 1% de P na camada e as outras ligas apresentam nomenclatura semelhantes. Desse modo, cinco composições químicas diferentes foram selecionadas: $\text{Ni}_{81}\text{Mo}_{18}\text{P}_1$, $\text{Ni}_{90}\text{Mo}_5\text{P}_5$, $\text{Ni}_{73}\text{Mo}_{21}\text{P}_6$, $\text{Ni}_{83}\text{Mo}_{10}\text{P}_7$, $\text{Ni}_{82}\text{Mo}_6\text{P}_{12}$ e $\text{Ni}_{78}\text{Mo}_{10}\text{P}_{12}$.

4.1.2) Análise morfológica das ligas de Ni-Mo-P

A Figura 8 mostra as micrografias típicas obtidas por MEV para os revestimentos de Ni-Mo-P.

Verificamos que as morfologias das camadas apresentaram-se nodulares e uniformes. Esta figura mostra que a morfologia superficial da camada de Ni-Mo-P é composta por nódulos esféricos na extensão da superfície e apresenta uma uniformidade em termos de tamanho de nódulos. A quantidade desses nódulos aumenta com o aumento do percentual de Fósforo na camada e com a densidade de corrente.

Adicionalmente, pode-se observar na Figura 8 (A) a presença de trincas na superfície da camada de $\text{Ni}_{81}\text{Mo}_{18}\text{P}_1$, sendo estas trincas atribuídas provavelmente a tensão superficial gerada pelo elevado teor de Molibdênio e ao baixo teor de Fósforo

presente na camada, o que pode comprometer seu desempenho de proteção à corrosão pela permeação do eletrólito até o substrato.

Observa-se na Figura 8 (B) que o revestimento de $\text{Ni}_{90}\text{Mo}_5\text{P}_5$ apresenta uma tendência de uniformidade na camada com a distribuição de nódulos na superfície.

Observa-se ainda que o revestimento apresentado na Figura 8 (C) não apresenta trincas superficiais na camada, mesmo tendo um elevado percentual de Molibdênio 21 at%, estando este resultado em desacordo com DONTEN *et al*²⁸ e CHASSAING *et al*⁴¹ que relatam o fato de altos percentuais de Molibdênio (acima de 20 at%) gerarem trincas superficiais nos eletrodepósitos. Estas podem ocorrer devido à diferença entre os raios atômicos dos átomos de Níquel (raio atômico = 135 pm)³⁷ e Molibdênio (raio atômico = 145 pm)³⁷, já que, segundo estes autores, formam uma solução sólida em que os átomos de Molibdênio substituem algumas posições no retículo cristalino do Ni⁴².

Como o átomo de Mo possui maior raio atômico, isto gera deformações no retículo, que durante o processo de eletrodeposição, com o desprendimento de gás hidrogênio, ocorre a formação das trincas. Podendo-se, assim, sugerir que o teor de fósforo na camada, 6 at%, reduz as tensões superficiais, já que Fósforo (raio atômico = 100 pm)³⁷ é menor do que o do Níquel, e desta forma evita a formação de trincas superficiais.

Comparando as Figuras 8 (D), 8 (E) e 8 (F) pode ser observado que revestimentos com maior quantidade de nódulos apresentam uma tendência a superposição de camadas com a formação de uma primeira camada sobre o substrato e uma codeposição sobre a camada de Ni-Mo-P, podendo ser observado a formação de nódulos isolados que vão se coalescendo e formando uma segunda camada.

A micrografia para o revestimento de cromo duro, mostrada na Figura 8 (G), apresenta uma estrutura predominantemente micro-fibrilar com pequenos nódulos dispersos em toda a extensão do depósito.

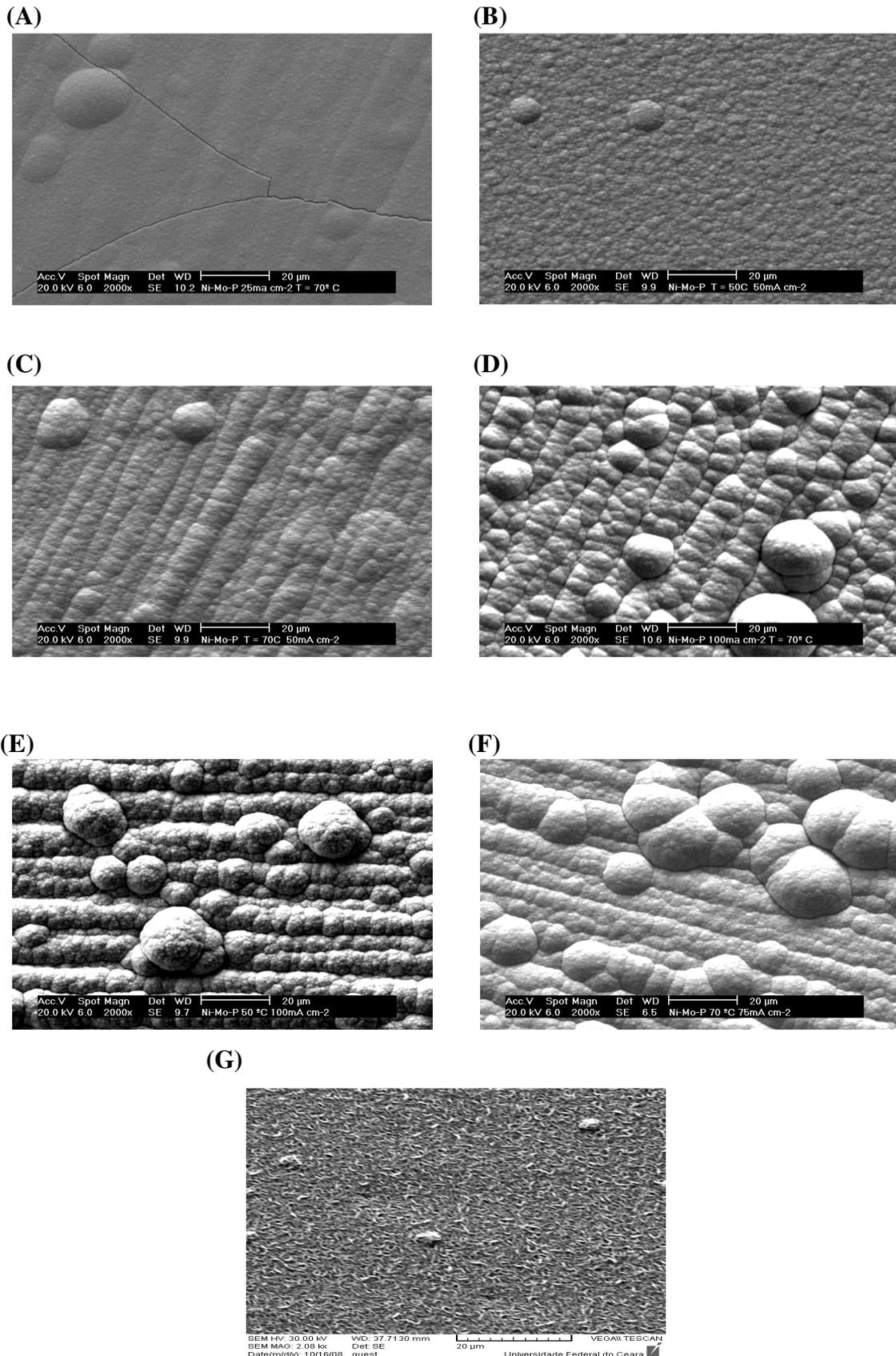


Figura 8 - Micrografias dos eletrodépósitos de Ni-Mo-P obtidas por MEV: $\text{Ni}_{81}\text{Mo}_{18}\text{P}_1$ (A), $\text{Ni}_{90}\text{Mo}_5\text{P}_5$ (B), $\text{Ni}_{73}\text{Mo}_{21}\text{P}_6$ (C), $\text{Ni}_{83}\text{Mo}_{10}\text{P}_7$ (D), $\text{Ni}_{82}\text{Mo}_6\text{P}_{12}$ (E), $\text{Ni}_{78}\text{Mo}_{10}\text{P}_{12}$ (F) e Cromo Duro (G).

As micrografias de seção transversal para os revestimentos de Ni-Mo-P e cromo duro podem ser vistas na Figura 9. Pode-se observar que as camadas de Ni-Mo-P são homogêneas e espessas. Já o revestimento de $\text{Ni}_{81}\text{Mo}_{18}\text{P}_1$ com elevado percentual de Mo e baixo teor de P confirma a presença de trincas distribuídas na superfície como já foi citado, sendo que essas trincas vão desde a superfície até o substrato. A camada com maior concentração de Fósforo apresenta alguns nódulos ao longo da sua extensão. Pode-se observar a primeira camada sobre o substrato e o início de formação de uma camada secundária que estaria relacionada à formação dos nódulos. Os revestimentos mostram boa uniformidade de espessura ao longo da superfície do substrato.

Para o revestimento de Cromo, mostrado na Figura 9 (G), também se observa uma camada homogênea, compacta, sem a presença de trincas e com excelente uniformidade.

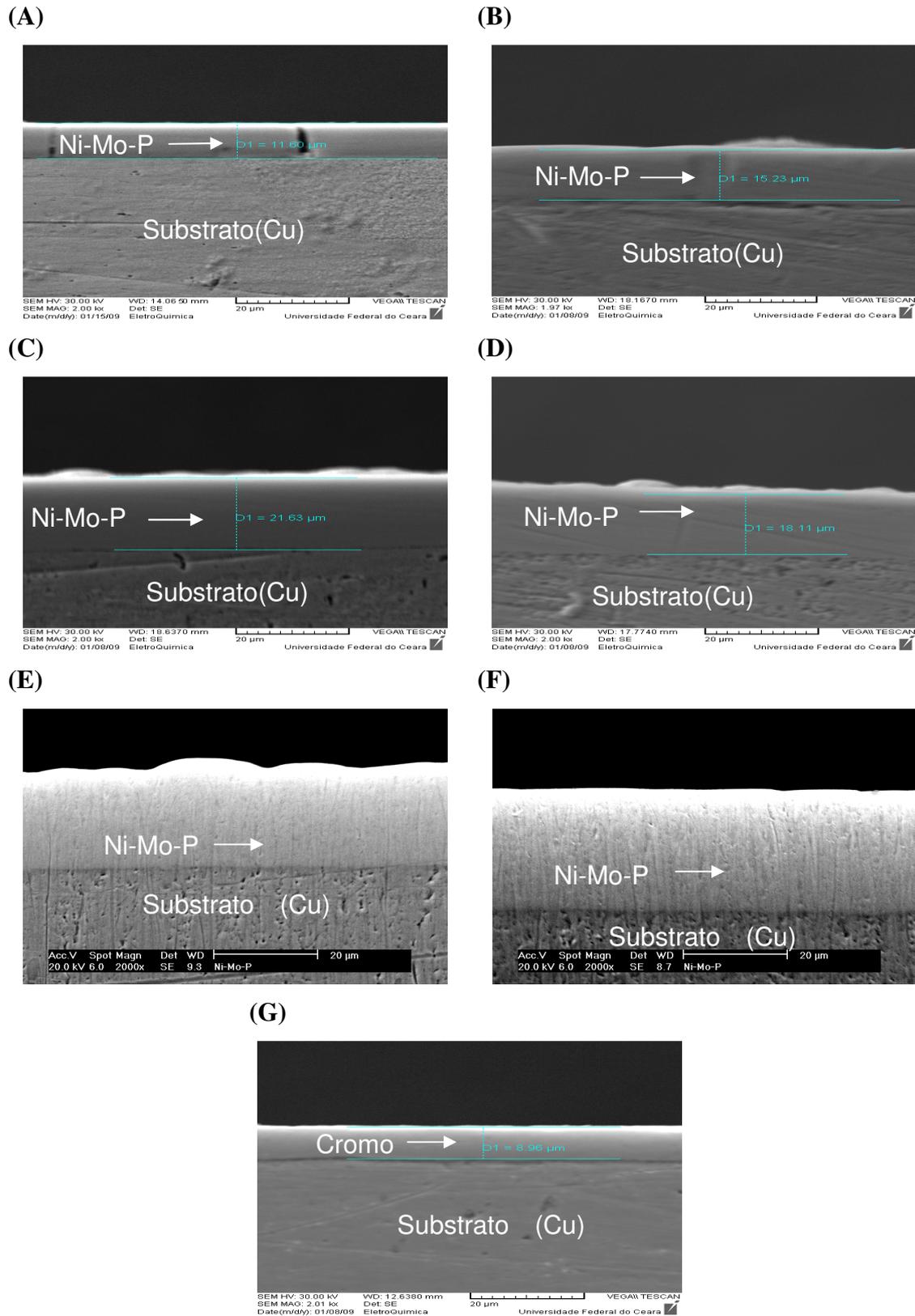


Figura 9 - Micrografias das seções transversais, obtidas por MEV com aumento de 2000X: $\text{Ni}_{81}\text{Mo}_{18}\text{P}_1$ (A), $\text{Ni}_{90}\text{Mo}_5\text{P}_5$ (B), $\text{Ni}_{73}\text{Mo}_{21}\text{P}_6$ (C), $\text{Ni}_{83}\text{Mo}_{10}\text{P}_7$ (D), $\text{Ni}_{82}\text{Mo}_6\text{P}_{12}$ (E), $\text{Ni}_{78}\text{Mo}_{10}\text{P}_{12}$ (F) e Cromo Duro (G).

4.1.3) Estudo da eficiência de corrente catódica das ligas

A eficiência de corrente catódica da liga de Ni-Mo-P foi calculada a partir de medidas de espessura feitas por microscopia eletrônica de varredura, sendo os valores apresentados na Tabela 3 os valores médios correspondentes a 10 medidas ao longo de toda a camada. Os valores teóricos foram obtidos pelo uso da lei de Faraday, com a utilização de uma carga elétrica de 250 C para as camadas de Ni-Mo-P e uma carga de 500 C para as camadas de cromo. Na Tabela 3 são vistos os valores de espessura teórica, espessura experimental e eficiência de corrente catódica.

Tabela 3 - Eficiência de Corrente catódica das ligas de Ni-Mo-P e Cromo.

Amostras	Densidade de corrente (mA cm ⁻²)	Espessura Teórica (μm)	Espesura Experimental (μm)	Rendimento (%)
Ni ₈₁ -Mo ₁₈ -P ₁	25	38,1	11,6± 0,2	30,4
Ni ₉₀ -Mo ₅ -P ₅	50	41,7	15,2± 0,3	36,4
Ni ₇₃ -Mo ₂₁ -P ₆	50	37,5	21,6± 1,0	57,6
Ni ₈₃ -Mo ₁₀ -P ₇	75	40,4	18,1± 0,9	44,8
Ni ₈₂ -Mo ₆ -P ₁₂	100	41,7	24,4 ± 0,5	58,5
Ni ₇₈ -Mo ₁₀ -P ₁₂	75	40,7	26,2 ± 0,5	64,3
Cr duro	350	66,7	8,9 ± 0,2	13,3

Os valores de espessura experimental são inferiores aos valores calculados teoricamente, isto se deve, pois, durante a eletrodeposição, a corrente fornecida serve também para a redução de outras espécies eletroativas, como a reação de desprendimento de hidrogênio (eletrólise da água) e a decomposição dos componentes do banho (como o agente complexante).

Observa-se pelos valores obtidos que a eficiência de eletrodeposição tende a aumentar quando se aumenta o percentual de P na camada. Isso ocorre pois os banhos, para a obtenção das camadas com alto teor de P, apresentam uma maior concentração de hipofosfito. Logo o processo de eletrodeposição dos metais de interesse ocorre mais rapidamente, já que o processo de deposição é controlado pela difusão dos íons ou complexos para a superfície do eletrodo. Adicionalmente, observa-se que a espessura de 21,6 μm bem como a eficiência da liga $\text{Ni}_{73}\text{-Mo}_{21}\text{-P}_6$ obtida a 50 mA cm^{-2} é alta quando comparada com revestimentos com maior teor de Fósforo, isso provavelmente deve-se ao maior teor de Mo na camada. DONTEN *et al.*²⁸ estudaram a eficiência catódica de ligas de Ni-Mo e reportaram valores de eficiência de corrente catódica em torno de 30% para a eletrodeposição a 30 mA cm^{-2} em pH 9,5 e a mesma composição do banho utilizado neste trabalho.

Para efeito comparativo com o cromo e verificando o trabalho de SHIPWAY *et al.*⁴², que estudaram a eficiência de corrente catódica do cromo onde os valores de eficiência não ultrapassam 15%, podemos inferir que os revestimentos de Ni-Mo-P apresentam maiores eficiência de corrente catódica que o Cromo.

4.1.4) Estudo da presença ou ausência de amorficidade das ligas de Ni-Mo-P

A análise estrutural das ligas foi feita por Difração de Raios-X e teve como finalidade verificar a amorficidade ou cristalinidade dos revestimentos de Ni-Mo-P. Como as ligas foram obtidas sobre um substrato de cobre, fez-se necessário identificar os ângulos de difração no difratograma do cobre na faixa de 2θ estudada, para que se pudesse identificar nos difratogramas das ligas a interferência do substrato.

As Figuras 10 e 11 apresentam os resultados de difração de Raios-X para as camadas como eletrodepositadas de $\text{Ni}_{90}\text{Mo}_5\text{P}_5$, $\text{Ni}_{83}\text{Mo}_{10}\text{P}_7$ e $\text{Ni}_{81}\text{Mo}_{18}\text{P}_1$, $\text{Ni}_{73}\text{Mo}_{21}\text{P}_6$, $\text{Ni}_{82}\text{Mo}_6\text{P}_{12}$ e $\text{Ni}_{78}\text{Mo}_{10}\text{P}_{12}$. Como pode ser observado nos resultados não é verificada a interferência do substrato de cobre nas medidas de Raios-X, visto que foi possível obter depósitos de larga espessura.

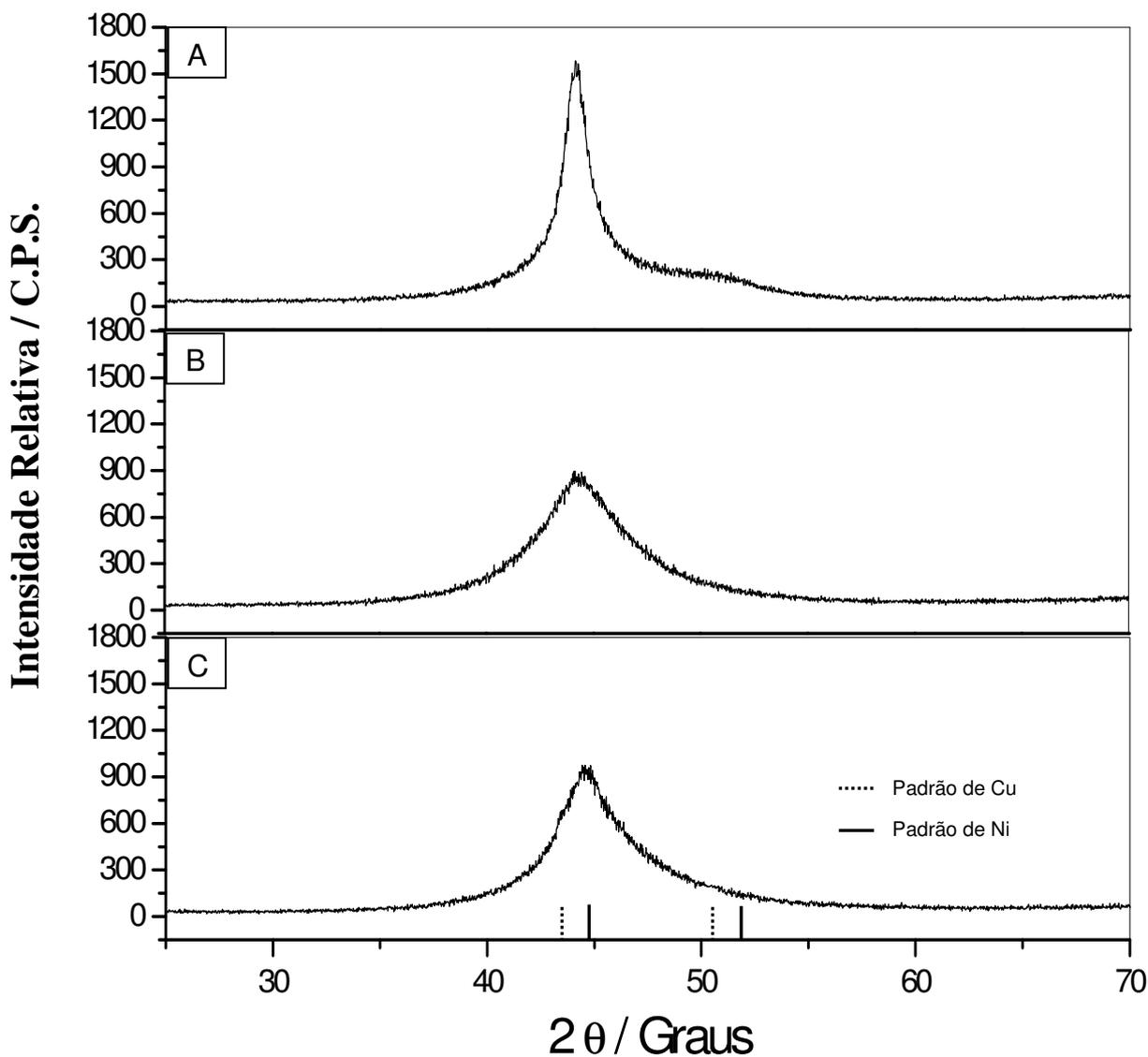


Figura 10 - Difrátogramas obtidos para as ligas de Ni-Mo-P: $\text{Ni}_{90}\text{Mo}_5\text{P}_5$ (A) $\text{Ni}_{83}\text{Mo}_{10}\text{P}_7$ (B) e $\text{Ni}_{81}\text{Mo}_{18}\text{P}_1$ (C).

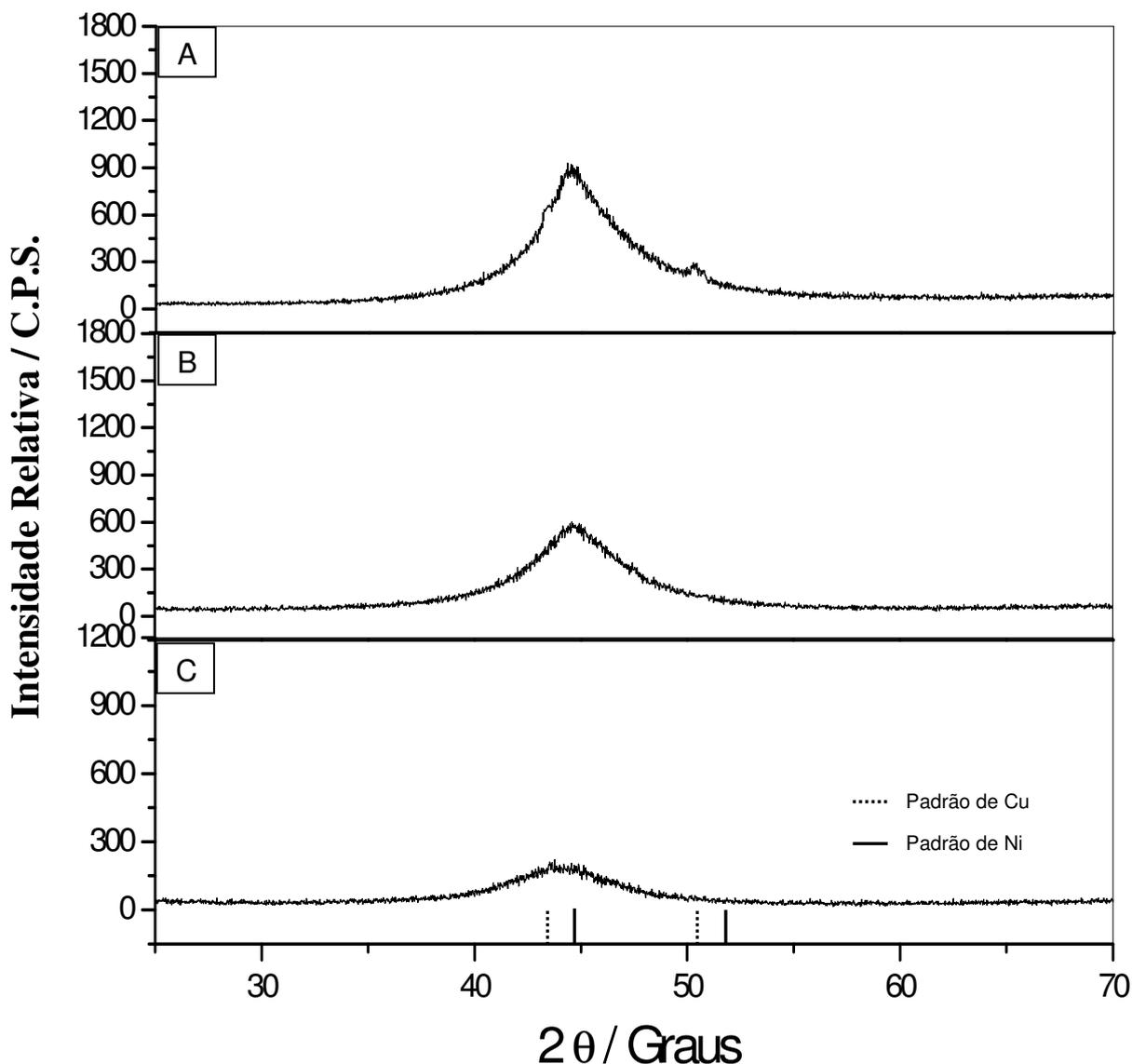


Figura 11 - Difrátogramas obtidos para as ligas de Ni-Mo-P: $\text{Ni}_{73}\text{Mo}_{21}\text{P}_6$ (A) $\text{Ni}_{82}\text{Mo}_6\text{P}_{12}$ (B) e $\text{Ni}_{78}\text{Mo}_{10}\text{P}_{12}$ (C).

Nos difratogramas observou-se a ocorrência de uma banda entre 40° e 50° para os seis difratogramas que diminuem a sua intensidade relativa à medida que se aumenta o teor de fósforo na camada. O revestimento de $\text{Ni}_{90}\text{Mo}_5\text{P}_5$ da Figura 10 (A) apresenta um pico de elevada intensidade demonstrando que a camada ainda está cristalina devido ao baixo teor de fósforo e de molibdênio em sua composição. Adicionalmente, pode ser observado que as camadas $\text{Ni}_{73}\text{Mo}_{21}\text{P}_6$ e $\text{Ni}_{83}\text{Mo}_{10}\text{P}_7$ apresentam uma menor intensidade do pico e um alargamento da banda o que demonstra a tendência pela

ausência de cristalinidade. Esta ausência de cristalinidade pode ser atribuída ao aumento dos teores de fósforo e de molibdênio na camada.

Os difratogramas das Figuras 11 (B) e 11 (C) mostram-se com uma banda mais alargada devido a um teor de 12 at% de fósforo na camada, teor esse maior que os outros revestimentos de Ni-Mo-P que se apresentaram cristalinos e nanocristalinos, podendo assim caracterizar os revestimentos de $\text{Ni}_{82}\text{Mo}_6\text{P}_{12}$ e $\text{Ni}_{78}\text{Mo}_{10}\text{P}_{12}$ como amorfos. Estes resultados estão em concordância com dados da literatura^{39, 43}, onde são previstos que teores de metalóides acima de 12% em átomos são suficientes para promover a amorfização das mesmas.

4.1.5) Medidas de microdureza e determinação de fases

A Figura 12 mostra o gráfico da relação da composição da camada com a dureza do revestimento.

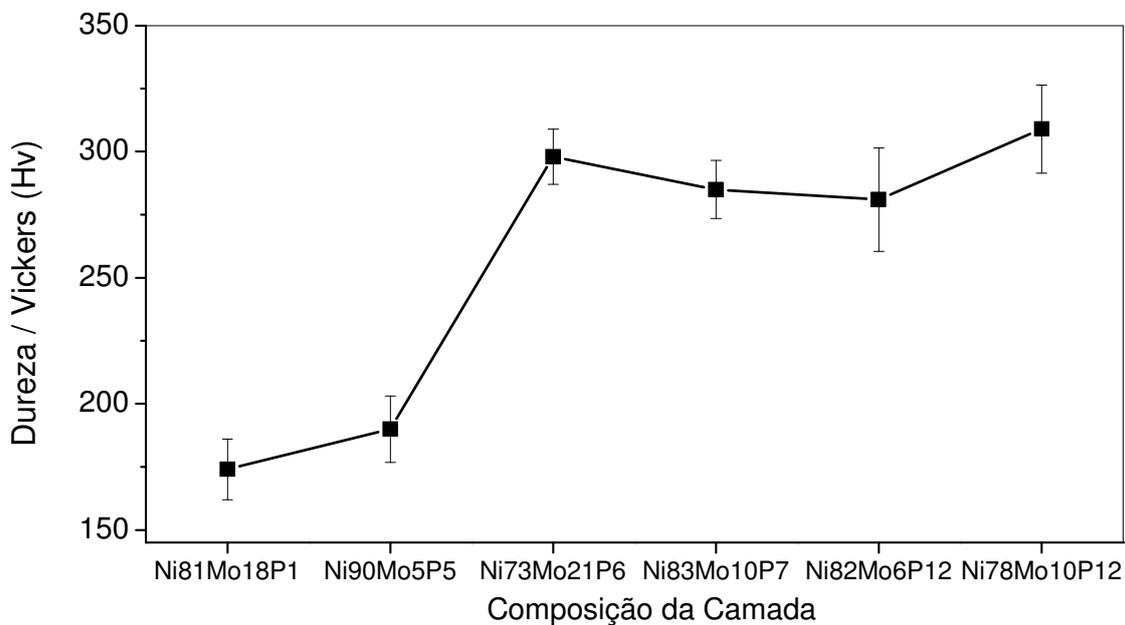


Figura 12 – Medida de microdureza para as amostras de Ni-Mo-P com diferentes composições e sem tratamento térmico.

Pode-se observar um aumento da dureza com o aumento do teor de Fósforo na camada, entretanto verifica-se que a camada de $\text{Ni}_{73}\text{Mo}_{21}\text{P}_6$ apresenta uma dureza maior do que os revestimentos de $\text{Ni}_{83}\text{Mo}_{10}\text{P}_7$ e $\text{Ni}_{78}\text{Mo}_6\text{P}_{12}$, provavelmente esse aumento está relacionado ao maior teor de Molibdênio na camada.

De acordo com esses resultados observou-se que, dentre as camadas estudadas, a de $\text{Ni}_{78}\text{Mo}_{10}\text{P}_{12}$ é a de maior dureza. Logo esta foi selecionada para o estudo sob tratamento térmico nas temperaturas de 100, 200, 400 e 600 °C.

Os resultados obtidos com a análise de microdureza para as amostras de Ni-Mo-P e de Cromo Duro tratados termicamente estão apresentados na Figura 13.

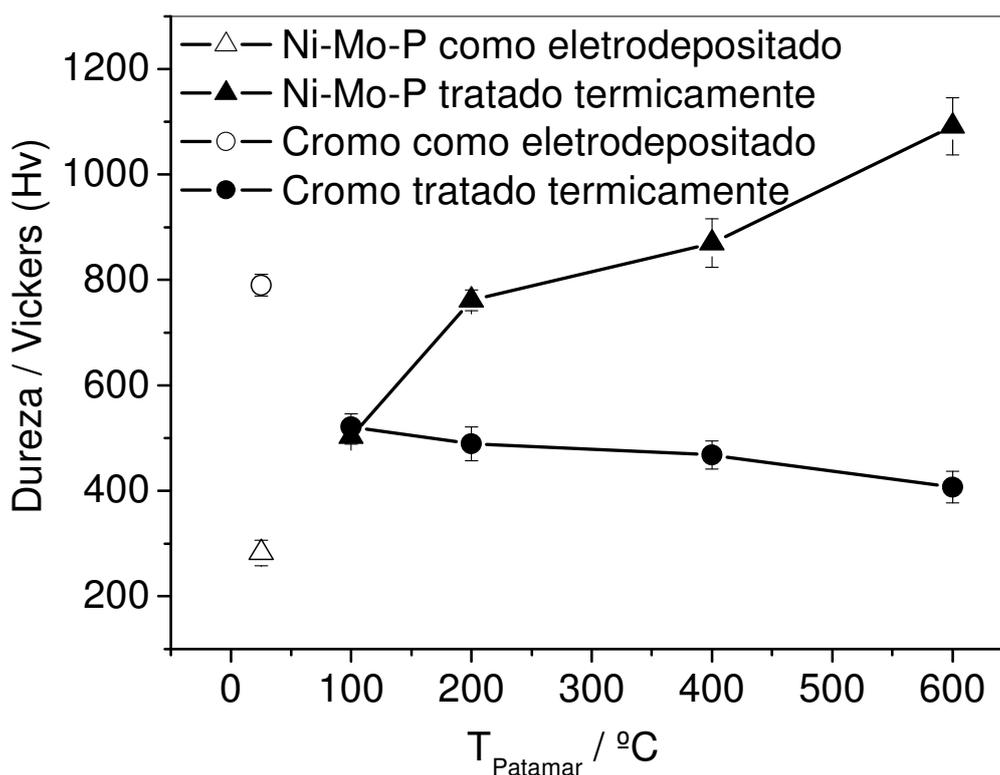


Figura 13 – Medida de microdureza para as amostras de $\text{Ni}_{78}\text{Mo}_{10}\text{P}_{12}$ e Cromo Duro sem tratamento e tratadas termicamente.

Na Figura 13, observamos que a dureza dos revestimentos de Ni-Mo-P apresentam um desempenho inferior, em temperatura ambiente, aos revestimentos de Cr duro. Adicionalmente, verifica-se que o aumento da temperatura de aquecimento provoca um aumento na dureza da liga de Ni-Mo-P, enquanto que para as camadas de Cr duro ocorre uma diminuição significativa em seus valores. Esta característica das camadas de Ni-Mo-P é uma vantagem em relação aos eletrodepósitos de cromo, uma vez que a dureza do cromo diminui com o aumento da temperatura de tratamento térmico. De acordo com PRASAD *et al*²⁷ a diminuição na dureza das camadas de cromo deve-se a presença de trincas formadas devido às tensões internas provocadas pelo tratamento térmico.

Na Figura 14 pode ser observada a formação das fases de Ni₃P, Ni e Ni-Mo com o aumento da temperatura de tratamento. Logo, pode ser observado no difratograma da Figura 14 que de 100 °C para 200 °C não ocorre alteração no perfil do gráfico. Entretanto na Figura 13 pode-se perceber um significativo aumento da dureza nesse intervalo de temperatura. De acordo com a literatura³⁹, esse aumento da dureza pode ser devido à difusão de Molibdênio para a superfície da camada, endurecendo o revestimento.

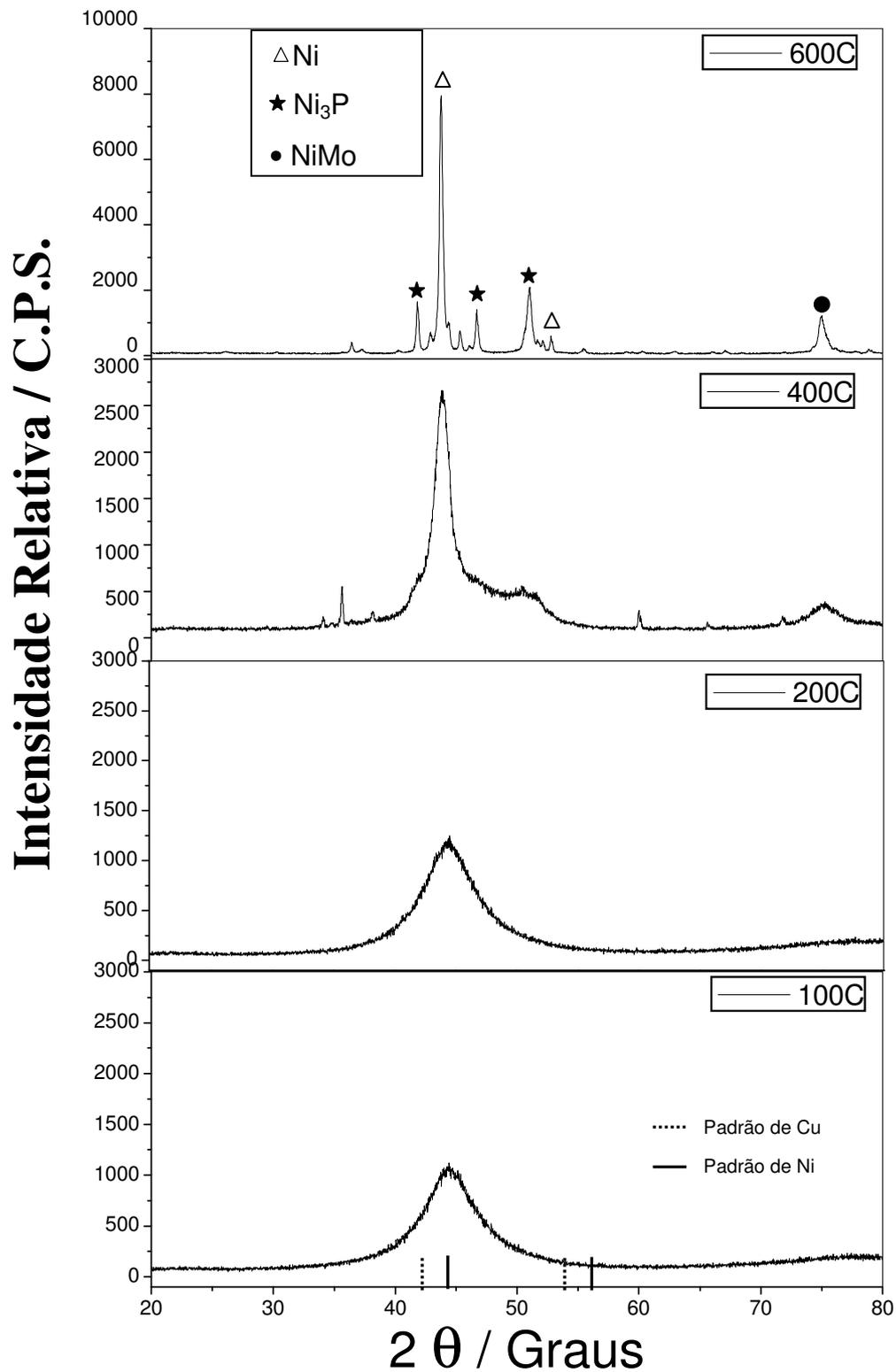


Figura 14 - Evolução dos difratogramas da liga amorfa de $\text{Ni}_{78}\text{Mo}_{10}\text{P}_{12}$ com a temperatura de tratamento térmico a 100, 200, 400 e 600 °C.

Na Figura 15 podem ser vistas as micrografias superficiais das amostras tratadas termicamente. Pode ser observado que as amostras tratadas nas temperaturas de 100 e 200 °C apresentam-se nodulares, a tratada a 400 °C mostra-se com menor quantidade de nódulos e a tratada a 600 °C exibe um revestimento homogêneo e sem a presença de nódulos superficiais. Verifica-se também a presença de trincas superficiais em todos os revestimentos tratados termicamente. Provavelmente essas trincas são devido à dilatação térmica do substrato de cobre que ocorre numa faixa aproximada de temperatura⁴⁴ entre 100 e 390 °C. Adicionalmente, verifica-se também nas camadas de Ni-Mo-P algumas regiões mais escuras que outras. De acordo com ORYSHCHYN *et al.*⁴⁵, que estudaram revestimentos de Ni-Mo-P submetidos a temperatura de 850 °C, essas regiões mais escuras podem ser atribuídas à precipitação de fase de Ni₃P. Isto confirma, assim, o a precipitação de fase de Ni₃P apresentado nos difratogramas (Figura 14) das amostras tratadas termicamente do presente trabalho.

ICHIRO *et al.*⁴⁶ estudaram o efeito do tratamento térmico na estrutura de ligas de Ni-Mo-P e identificaram a precipitação de fases de Ni₃P, Ni e Ni-Mo. YOUNAN *et al.*⁴⁷ estudaram o tratamento térmico em ligas de Ni-Co-P e identificaram também a precipitação de fase dura de Ni₃P com o efeito do aumento da temperatura. Os resultados apresentados no presente trabalho estão de acordo aos resultados encontrados na literatura, pois o aumento da dureza das camadas de Ni-Mo-P é atribuído à precipitação das fases de Ni₃P, Ni e Ni-Mo durante o tratamento térmico.

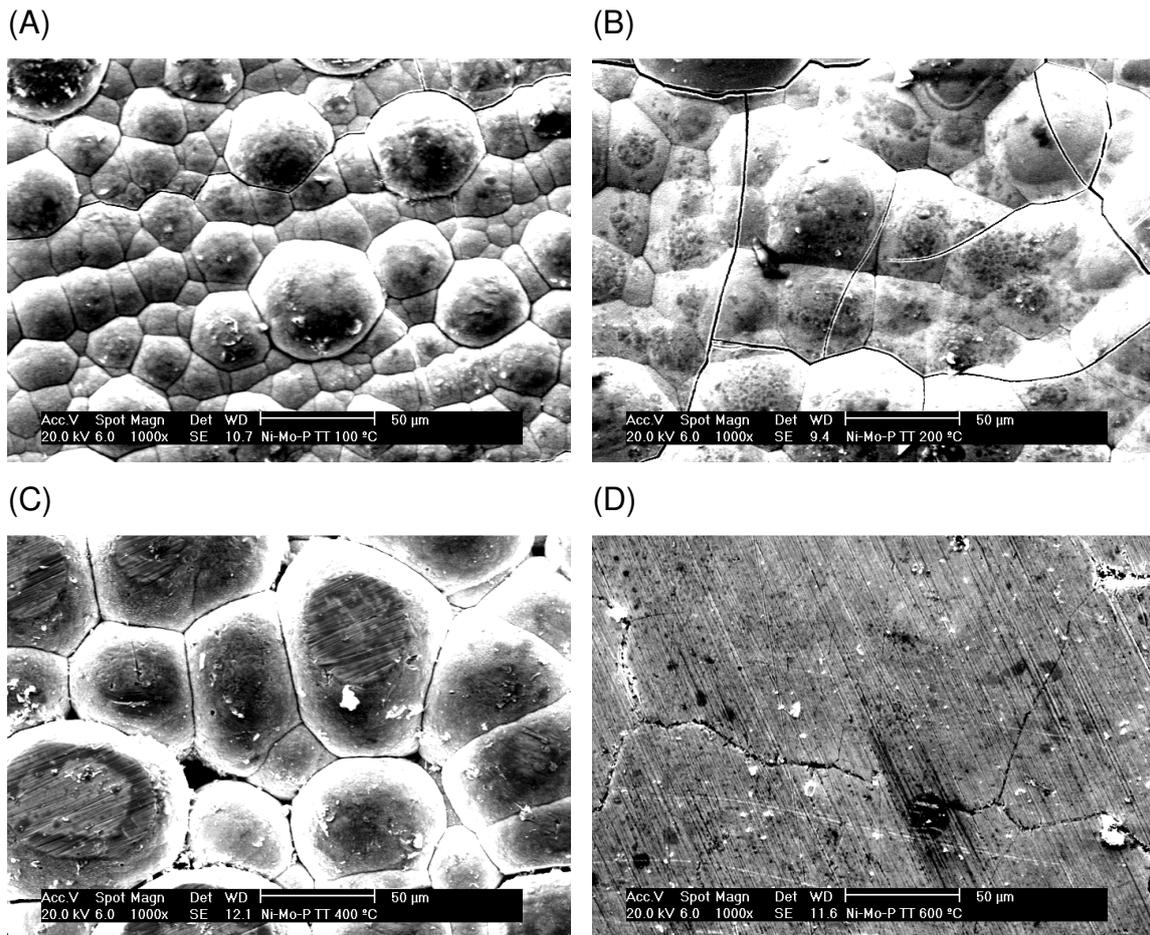


Figura 15 - Micrografia superficial da amostra de $\text{Ni}_{78}\text{Mo}_{10}\text{P}_{12}$ tratada termicamente nas temperaturas de: 100°C (A), 200°C (B), 400°C (C) e 600°C (D).

Na Figura 16 observamos a micrografia da secção transversal da amostra de $\text{Ni}_{78}\text{Mo}_{10}\text{P}_{12}$ tratada termicamente nas temperaturas de 100, 200, 400 e 600 °C e a determinação da composição do revestimento em cinco diferentes níveis dessa secção transversal, em cada nível foram feitas três medidas.

Observa-se na Figura 16 que ocorre uma migração do Molibdênio da parte interna para a superfície do revestimento. Logo, este resultado mostra que o aumento da dureza do revestimento tratado termicamente, no intervalo de temperatura de 100 a 200°C, pode ser atribuído à migração do Molibdênio para a superfície da camada.

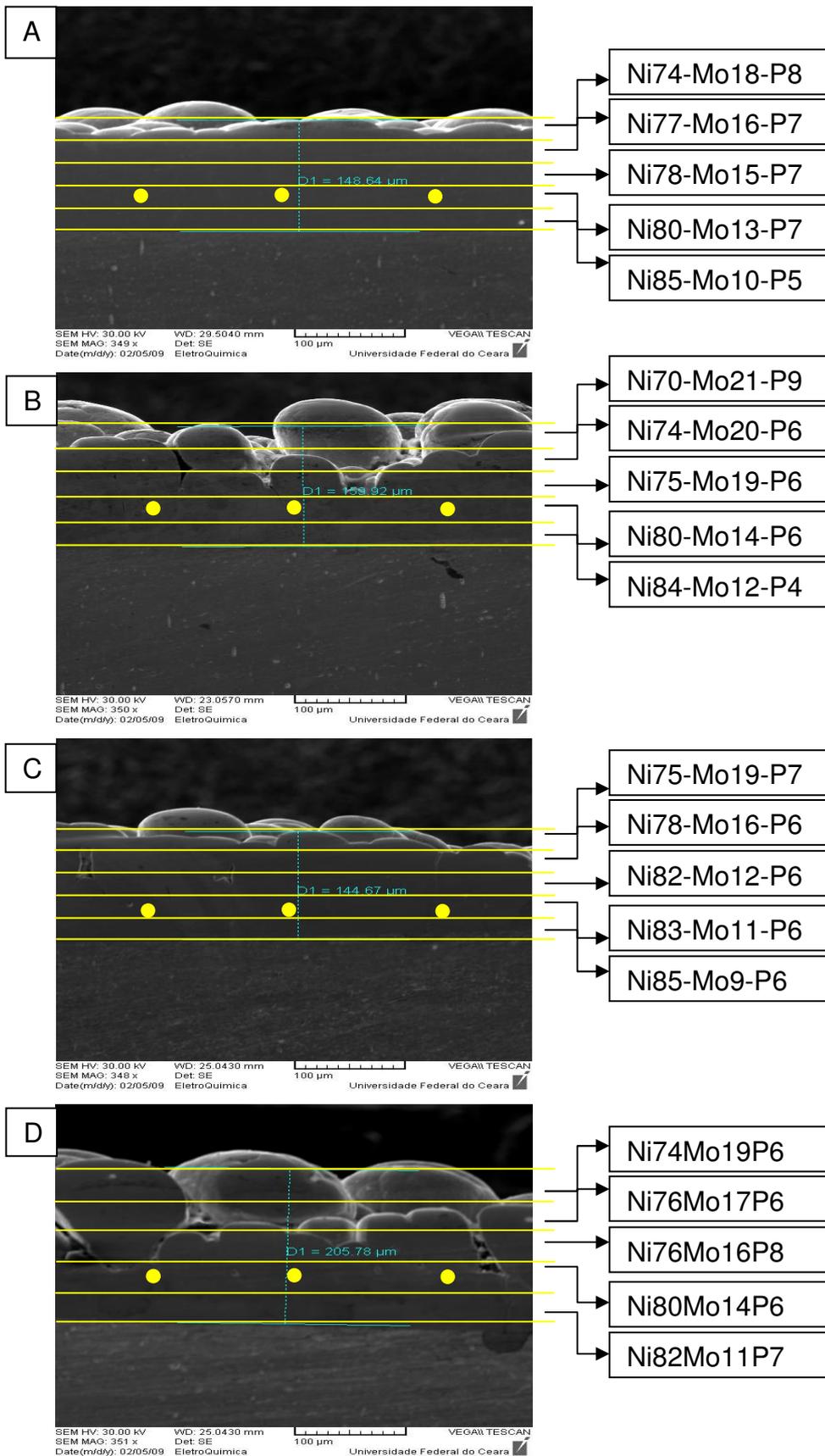


Figura 16 – Secção transversal da amostra de $\text{Ni}_{78}\text{Mo}_{10}\text{P}_{12}$ tratada termicamente e a composição da faixas da camada: 100°C (A), 200°C (B), 400°C (C) e 600°C (D).

4.1.6) Ensaio de Corrosão

No presente item serão apresentados os resultados de ensaios de corrosão da liga de Ni-Mo-P em meio neutro de NaCl 0,1 mol L⁻¹. Estudou-se o comportamento desses revestimentos por meio de polarização potenciodinâmica e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

4.1.6.1) Polarização Potenciodinâmica

A Figura 17 mostra as curvas de polarização potenciodinâmica obtidas em meio de NaCl 0,1 mol L⁻¹. Observa-se na Figura 17 (A) que ocorre um deslocamento gradual dos potenciais de corrosão para valores mais positivos, com o aumento do teor de fósforo na camada. Adicionalmente, a camada de Ni₇₃Mo₂₁P₆ que possui um maior teor de Mo, 21 at%, apresenta uma pequena região no ramo anódico (no intervalo de - 410 a - 190 mV) em que verifica-se uma tendência à formação de uma camada de passivação. Mas esta é instável e se dissolve rapidamente com o aumento do potencial, logo observa-se que, em geral, as camadas estudadas não formam filme de passivação estável, pois a corrente aumenta quando se desloca para potenciais mais positivos.

Observa-se também na Figura 17 (A) que o menor desempenho da liga Ni₈₁Mo₁₈P₁ (deslocada para valores mais negativos) deve-se, como já foi mostrado nas suas micrografias, à presença de trincas no eletrodepósito que permitem a permeação do eletrólito até o substrato, comprometendo o desempenho de proteção à corrosão do cobre. Por meio dos resultados observa-se que a influência da presença de trincas é prejudicial ao desempenho anticorrosivo das camadas de Ni-Mo-P. CHASSAING *et al.*⁴¹ estudaram eletrodepósitos de Ni-Mo em meio de HCl 0,1 mol L⁻¹ e observaram que as camadas que apresentavam trincas superficiais tinham uma menor resistência de

proteção a corrosão. Logo verifica-se que o comportamento eletroquímico da liga de Ni-Mo-P é semelhante ao do revestimento de Ni-Mo estudado por CHASSAING *et al.*⁴¹.

Verificam-se na Figura 17 (B) que as camadas com maior teor de P possuem equivalentes valores de potencial, que estão bem próximos do valor de potencial do cromo, que é deslocado para valores mais nobres. Ainda na Figura 17 (B) verifica-se que o depósito com maior teor de fósforo apresenta menores valores de corrente anódica; isso provavelmente deve-se à amorfização do revestimento.

No revestimento de cromo atenta-se para uma região de passivação numa ampla faixa de potencial (-355 a +700 mV), em que a corrente é invariável com o potencial. A curva é deslocada para valores mais anódicos, comprovando o exímio desempenho do revestimento de Cr neste meio.

Na Figura 17 (C) observa-se o gráfico de sobrepotencial das camadas selecionadas no presente trabalho. Pela análise do sobrepotencial, visto na Figura 17 (C), observam-se no ramo catódico que as camadas $\text{Ni}_{83}\text{Mo}_{10}\text{P}_7$ e $\text{Ni}_{78}\text{Mo}_{10}\text{P}_{12}$ possuem menores valores de corrente catódica, enquanto as outras camadas apresentam valores de corrente catódica semelhantes. No ramo anódico observa-se que o eletrodepósito $\text{Ni}_{81}\text{Mo}_{18}\text{P}_1$ apresenta um maior aumento de corrente com o sobrepotencial. Todas as camadas de Ni-Mo-P apresentam valores de correntes anódicas semelhantes, sendo que a camada de $\text{Ni}_{78}\text{Mo}_{10}\text{P}_{12}$ apresenta os menores valores de corrente anódica, indicando uma menor cinética de dissolução desta camada. O sobrepotencial da camada de cromo demonstra ser o de menor valor tanto para as correntes anódicas e catódicas.

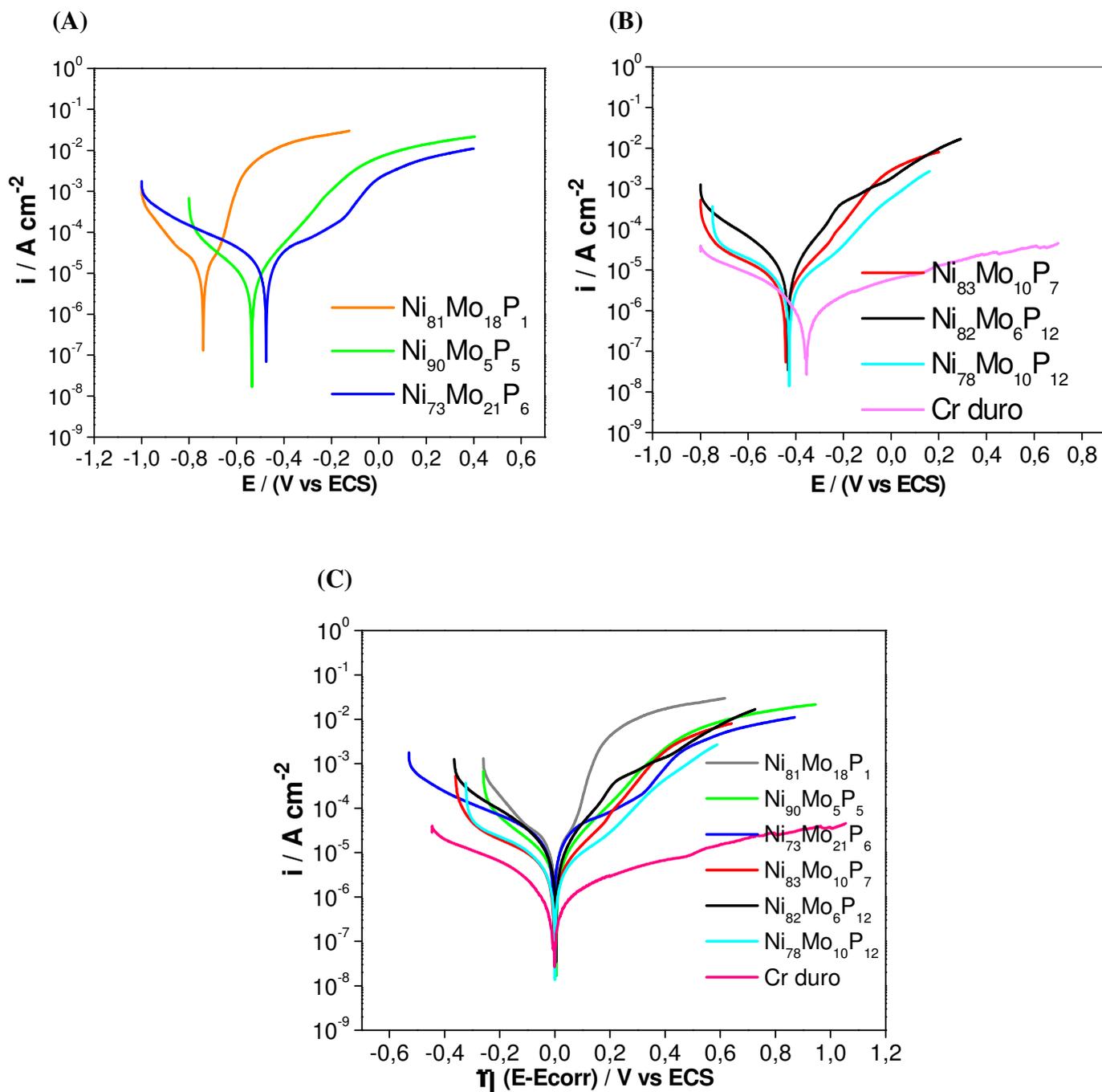


Figura 17 – Curva de polarização para os revestimentos de Ni-Mo-P: em função do potencial aplicado (A) e (B); em função do sobrepotencial aplicado (C).

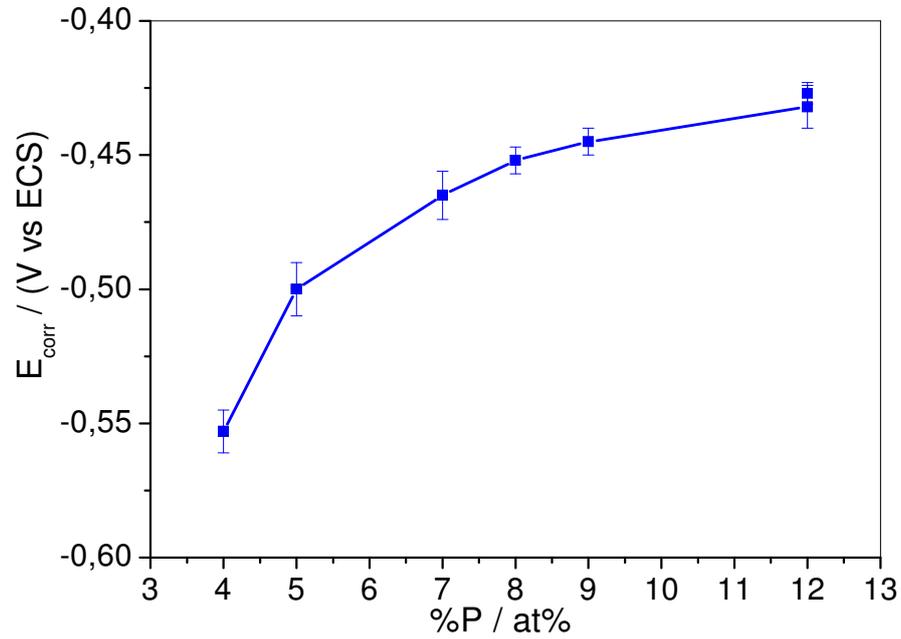
A partir das curvas de polarização, os valores de potencial de corrosão obtidos foram grafados em função da composição de Fósforo na camada, como mostrado na Figura 18 (A).

Os valores mostrados no gráfico são referentes a um tratamento estatístico de três medidas diferentes. Assim, cada ponto do gráfico representa um valor médio e a barra de erros representa a medida de erro relativo.

Dentre as ligas, os revestimentos $\text{Ni}_{78}\text{Mo}_{10}\text{P}_{12}$ e $\text{Ni}_{82}\text{Mo}_6\text{P}_{12}$ apresentam os maiores valores de potencial de corrosão, sendo esses valores (-0,42 V e -0,43 V), respectivamente. SANTANA *et al.*³⁶ estudaram a resistência à corrosão dos revestimentos de Ni-W-B e encontraram valor de potencial de corrosão de -0,35 V sendo esse potencial próximo ao valor mais nobre de potencial de -0,42 V para o revestimento de $\text{Ni}_{78}\text{Mo}_{10}\text{P}_{12}$ das camadas em estudo no presente trabalho.

A Figura 18 (B) mostra o comportamento da resistência à polarização em função da composição de Fósforo nas camadas. Todos os valores de resistência à polarização, observados estão na mesma ordem de grandeza. Observa-se que a liga $\text{Ni}_{78}\text{Mo}_{10}\text{P}_{12}$ apresenta um maior valor de resistência à polarização ($3,13 \text{ K}\Omega \text{ cm}^2$), ou seja, como a resistência à polarização é inversamente proporcional à corrente de corrosão, então, esta liga apresenta uma menor cinética de corrosão em relação às outras ligas. Verifica-se que os depósitos com maiores percentuais de Fósforo na camada apresentam um melhor desempenho anticorrosivo, podendo este fato estar relacionado com a tendência à amorfização do revestimento de Ni-Mo-P.

(A)



(B)

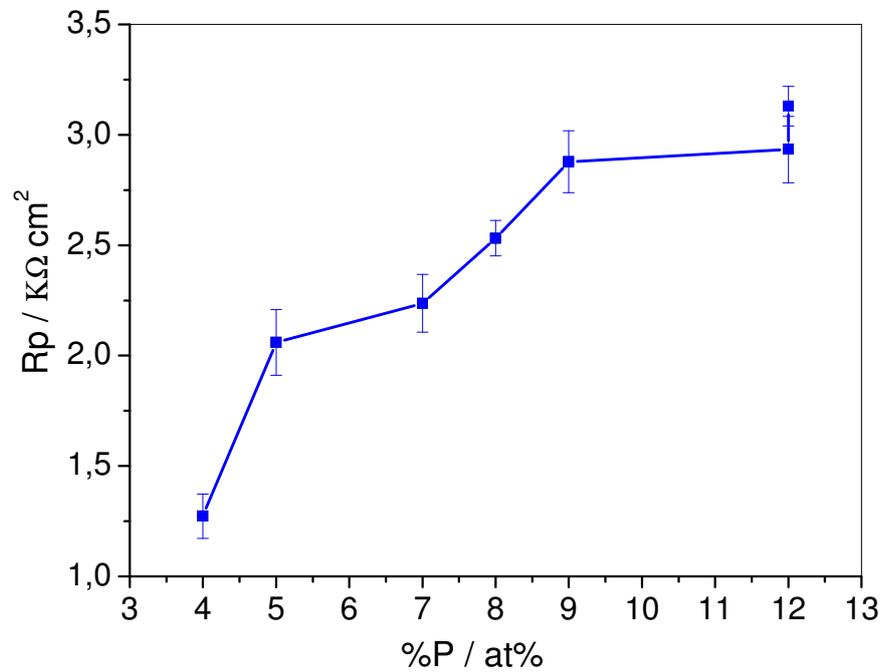


Figura 18 – Influência do teor de Fósforo: (A) no Potencial de Corrosão (B) na Resistência à Polarização.

4.1.6.2) Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Até o momento, são poucos os estudos para o monitoramento de corrosão das ligas de Ni-Mo-P, que são encontrados na literatura. Visando investigar a resistência à corrosão por meio de ensaio de imersão em NaCl 0,1 mol L⁻¹ dos revestimentos de Ni-Mo-P foram selecionadas as camadas: Ni₇₈Mo₁₀P₁₂, Ni₈₃Mo₁₀P₇, Ni₈₂Mo₆P₁₂, Ni₇₃Mo₂₁P₆.

A camada de Ni₇₈Mo₁₀P₁₂ foi selecionada, pois apresentou a maior resistência à polarização; a camada de Ni₈₃Mo₁₀P₇, pois apresentou a mesma concentração de Molibdênio que a camada de Ni₇₈Mo₁₀P₁₂, porém com um menor teor de Fósforo e menor resistência à polarização; foi selecionada a camada de Ni₈₂Mo₆P₁₂, pois contém igual teor de Fósforo que o revestimento de Ni₇₈Mo₁₀P₁₂ e o revestimento de Ni₇₃Mo₂₁P₆ pois apresentou o maior teor de molibdênio dos eletrodepósitos formados na presente pesquisa.

As Figuras de 19 a 23 mostram, respectivamente, os diagramas de Nyquist para os revestimentos de Ni₇₈Mo₁₀P₁₂, Ni₈₃Mo₁₀P₇, Ni₈₂Mo₆P₁₂, Ni₇₃Mo₂₁P₆ e Cromo Duro durante os 25 dias de imersão em NaCl 0,1 mol L⁻¹.

Para o revestimento de Ni₇₈Mo₁₀P₁₂ (Figura 19) observa-se no início a formação de um único processo representado no diagrama por um arco capacitivo referente ao processo de transferência de carga na dupla camada elétrica. Com o passar do tempo, o filme vai ficando mais resistente e o arco não se completa na região de frequência estudada. Além disso, o valor da impedância total aumenta até 6 horas de imersão e após esse tempo começa a diminuir, sendo que com 25 dias de imersão o diagrama apresenta, em altas frequências, a formação do arco referente à transferência de carga na dupla camada elétrica e em baixas frequências uma região linear com

ângulo próximo a 45° , representando uma região de controle misto, indicando processo de dissolução da camada.

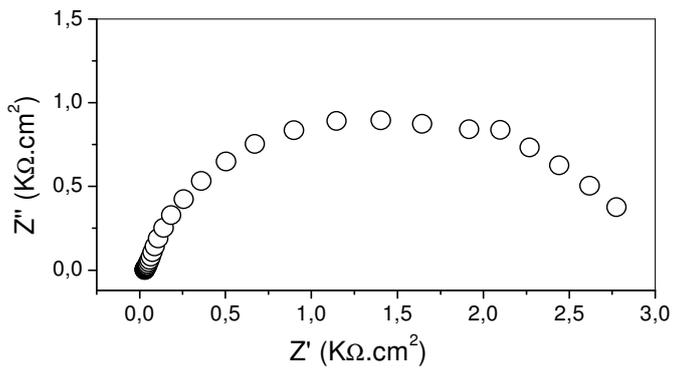
O revestimento de $\text{Ni}_{83}\text{Mo}_{10}\text{P}_7$ (Figura 20) apresenta um comportamento semelhante ao apresentado para a camada de $\text{Ni}_{78}\text{Mo}_{10}\text{P}_{12}$. Inicialmente um único arco aparece indicando o processo de transferência de carga e o aumento da impedância total em até 6 horas de imersão. Após este tempo a impedância diminui, com os diagramas de 24 e 48 horas de imersão apresentando perfil e valores de impedância total semelhantes. Com 25 dias de imersão, esses revestimentos começam a apresentar sinais de dissolução da camada, com o diagrama de Nyquist mostrando, em altas frequências, a presença do arco capacitivo e em baixas frequências uma região de controle difusional mostrada pela linearidade com ângulo de 45° .

As camadas de $\text{Ni}_{82}\text{Mo}_6\text{P}_{12}$ (Figura 21) aumentam sua impedância total até 6 horas de imersão e depois esses revestimentos começam a apresentar sinais de dissolução da camada apresentando em altas frequências a formação do arco referente à transferência de carga na dupla camada elétrica e em baixas frequências uma região linear com ângulo próximo à 45° representando uma região de controle misto, indicando processo de dissolução da camada.

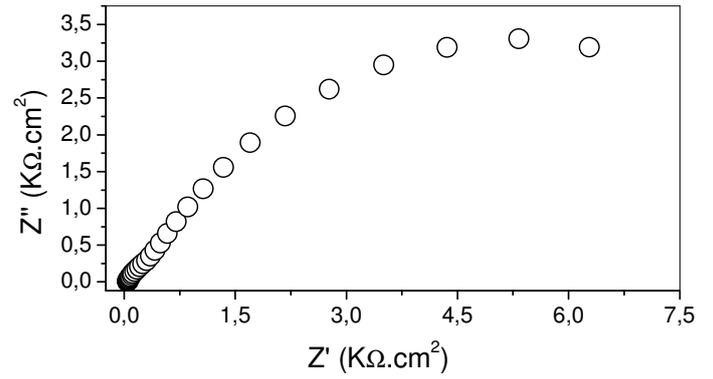
Para os revestimentos de $\text{Ni}_{73}\text{Mo}_{21}\text{P}_6$ (Figura 22) perfil semelhante ao encontrado para as liga de $\text{Ni}_{82}\text{Mo}_6\text{P}_{12}$ são evidenciados, no início da imersão apenas um processo pode ser visto, indicando o processo de transferência de carga na dupla camada elétrica. A impedância total dos dois revestimentos aumenta até 6 horas de imersão, e após este tempo tendem a diminuir.

Para os revestimentos de Cr (Figura 23), observa-se inicialmente a presença de um único arco devido ao processo de transferência de carga na dupla camada elétrica e, com o passar do tempo, observa-se o início do processo de dissolução da camada.

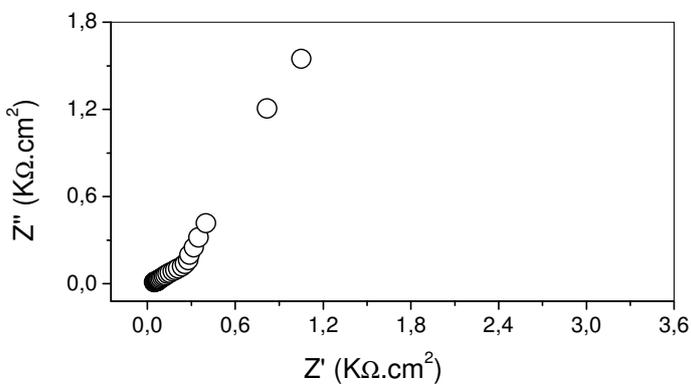
30 minutos



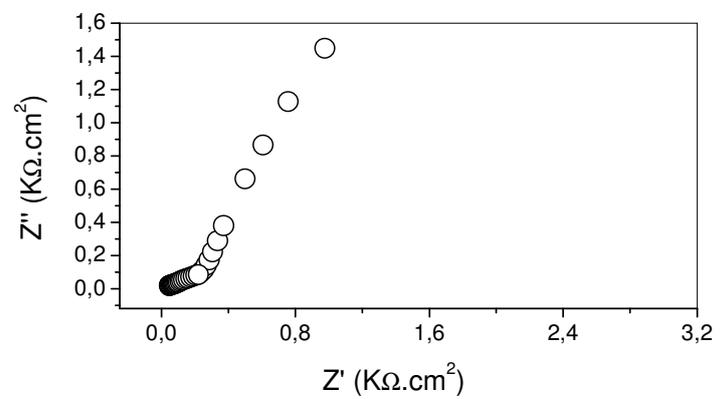
6 horas



24 horas



48 horas



25 dias

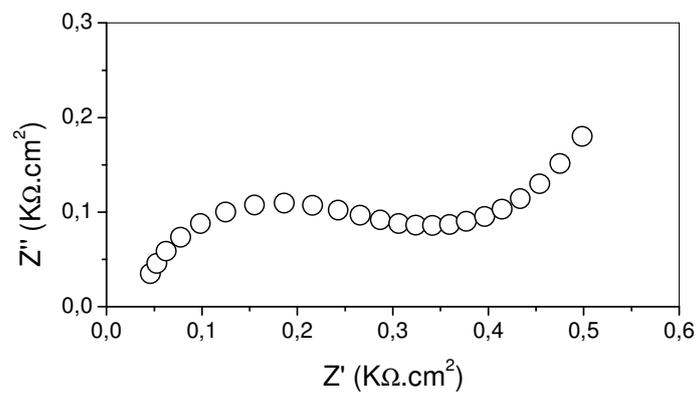


Figura 19 – Diagramas de Nyquist com o tempo de imersão das amostras de $\text{Ni}_{78}\text{Mo}_{10}\text{P}_{12}$.

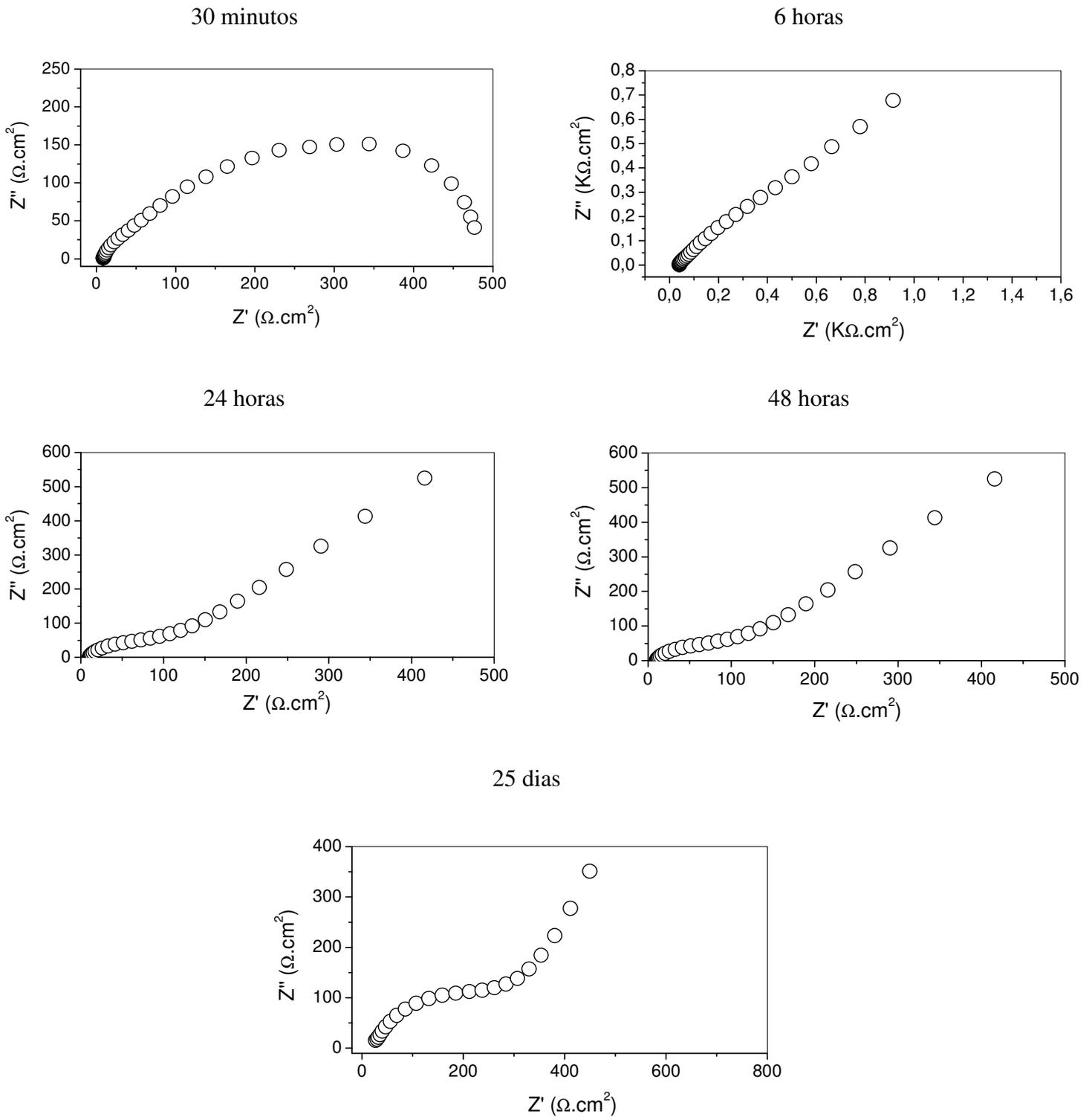


Figura 20 – Diagramas de Nyquist com o tempo de imersão das amostras de $\text{Ni}_{83}\text{Mo}_{10}\text{P}_7$.

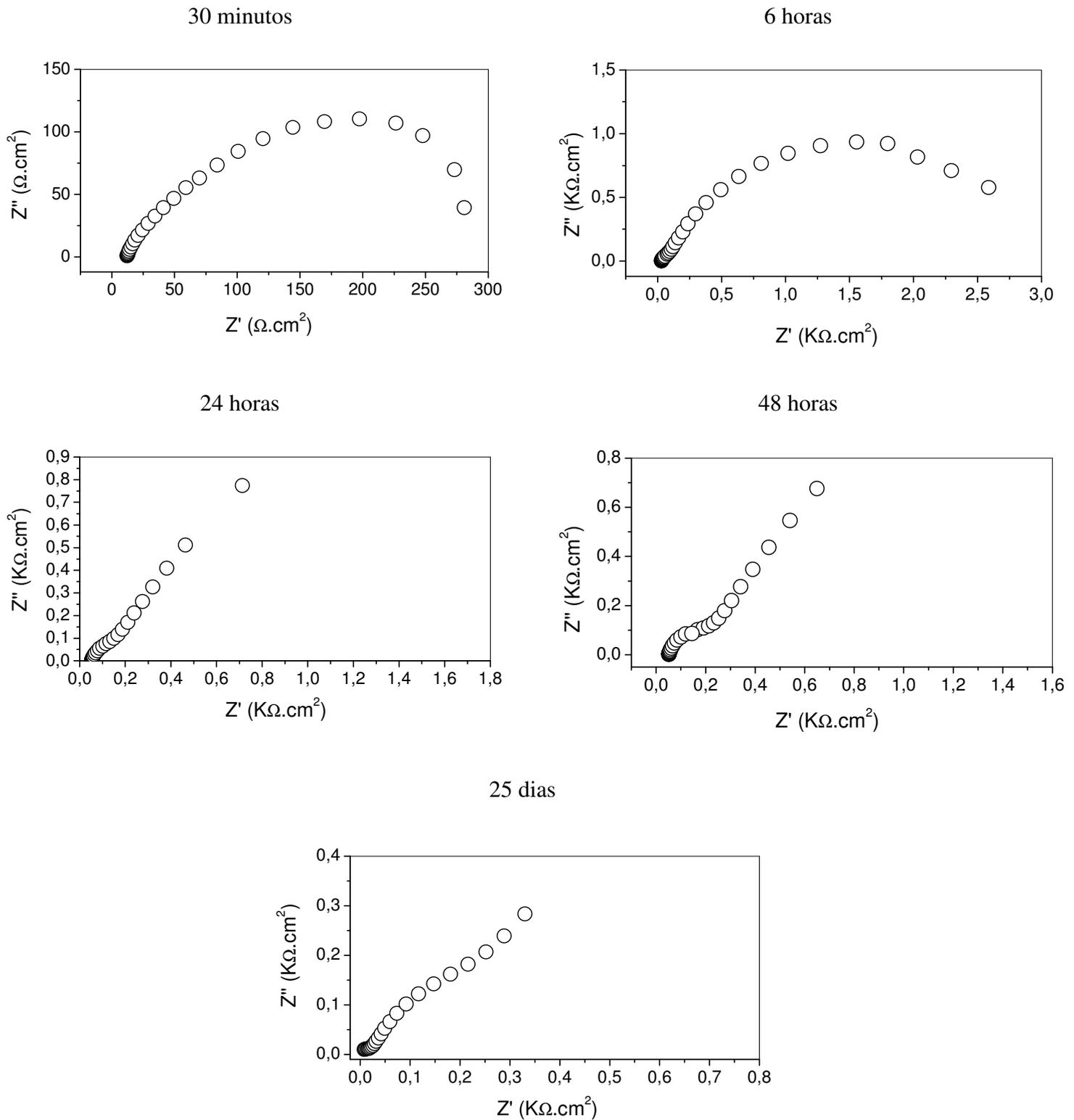


Figura 21 – Diagramas de Nyquist com o tempo de imersão das amostras de $\text{Ni}_{82}\text{Mo}_6\text{P}_{12}$.

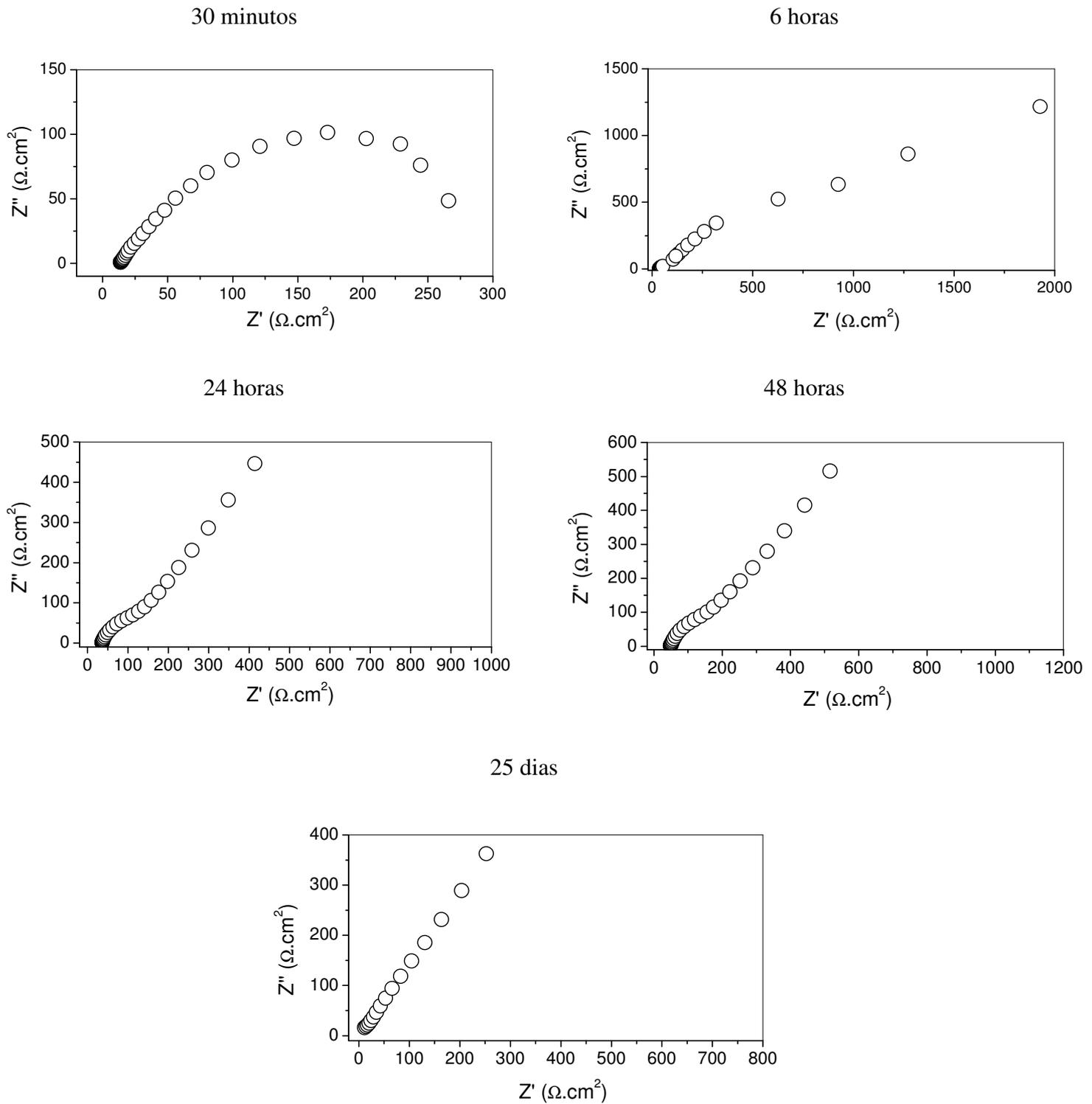
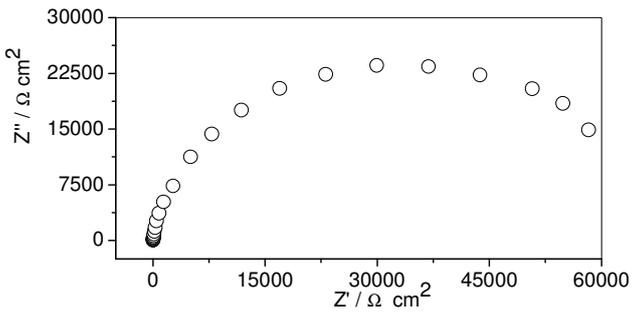
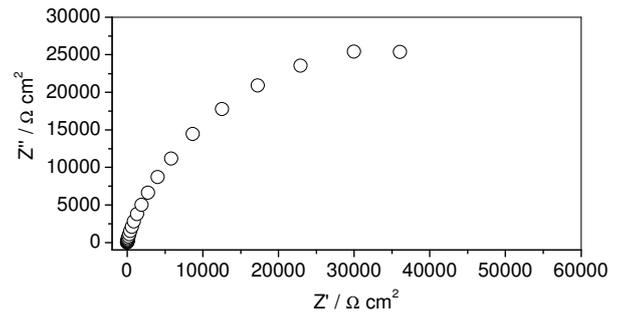


Figura 22 – Diagramas de Nyquist com o tempo de imersão das amostras de $\text{Ni}_{73}\text{Mo}_{21}\text{P}_6$.

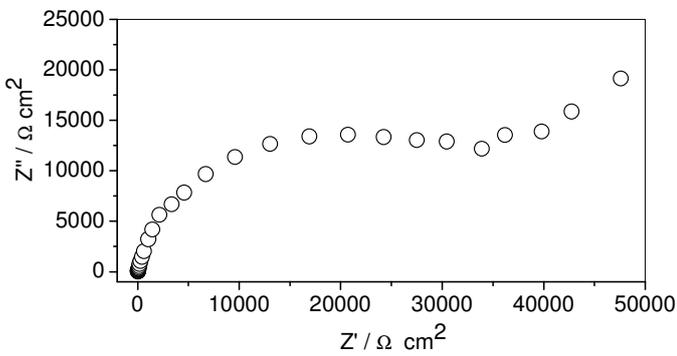
30 minutos



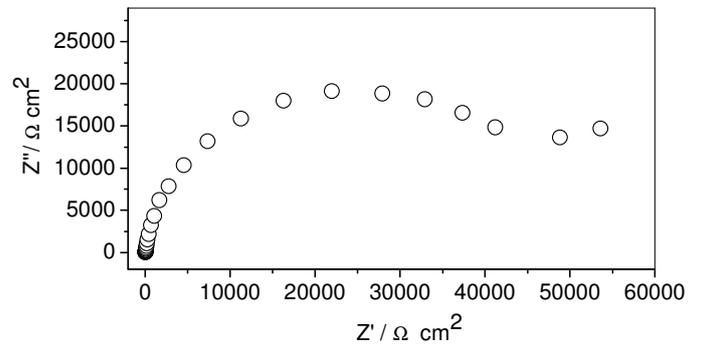
6 horas



24 horas



48 horas



25 dias

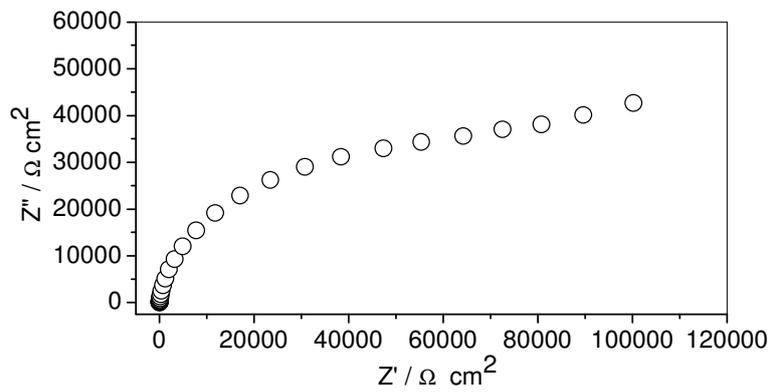


Figura 23 – Diagramas de Nyquist com o tempo de imersão das amostras de Cromo Duro.

A Figura 24 mostra o gráfico do monitoramento do potencial de circuito aberto (ECA) dos revestimentos estudados durante os 25 dias de imersão. Em geral, verifica-se que nas primeiras horas de imersão ocorre uma tendência a aumentar os valores de potencial, indicando que para todos os revestimentos pode ocorrer a formação de uma película protetora, que aumenta a resistência à corrosão da camada.

Para o revestimento de Cr duro observa-se que os valores de potencial tendem a ter um aumento para valores mais nobres, logo sugere-se que os produtos de corrosão gerados provavelmente aumentam a nobreza da camada.

Os potenciais das camadas de Ni-Mo-P a partir de 200 horas de imersão tendem a um patamar constante. Para a camada de $\text{Ni}_{78}\text{Mo}_{10}\text{P}_{12}$ observa-se que os valores de potencial após 10 horas em imersão são mais nobres que os das outras camadas de Ni-Mo-P, apresentando uma tendência à formação de uma película protetora mais estável. Logo os potenciais da liga de $\text{Ni}_{83}\text{Mo}_{10}\text{P}_7$ são os mais negativos, indicando um caráter menos nobre da liga. Para as camadas de $\text{Ni}_{82}\text{Mo}_6\text{P}_{12}$, observa-se que os valores de potencial nas primeiras horas são elevados e após algum tempo vai decrescendo, com isso provavelmente sendo devido à formação de um filme de passivação de baixa estabilidade. Já a camada de $\text{Ni}_{73}\text{Mo}_{21}\text{P}_6$ apresenta baixos valores de potencial, porém quase idênticos aos do revestimento de $\text{Ni}_{78}\text{Mo}_{10}\text{P}_{12}$.

De acordo com os potenciais de circuito aberto verifica-se que à proporção que se incorpora Fósforo na camada contrabalançado com maior teor de Molibdênio, o potencial tende para valores mais nobres, demonstrando que o teor equilibrado de P e Mo influenciam positivamente na proteção contra a corrosão, porém não chega a ser tão eficiente quanto o cromo.

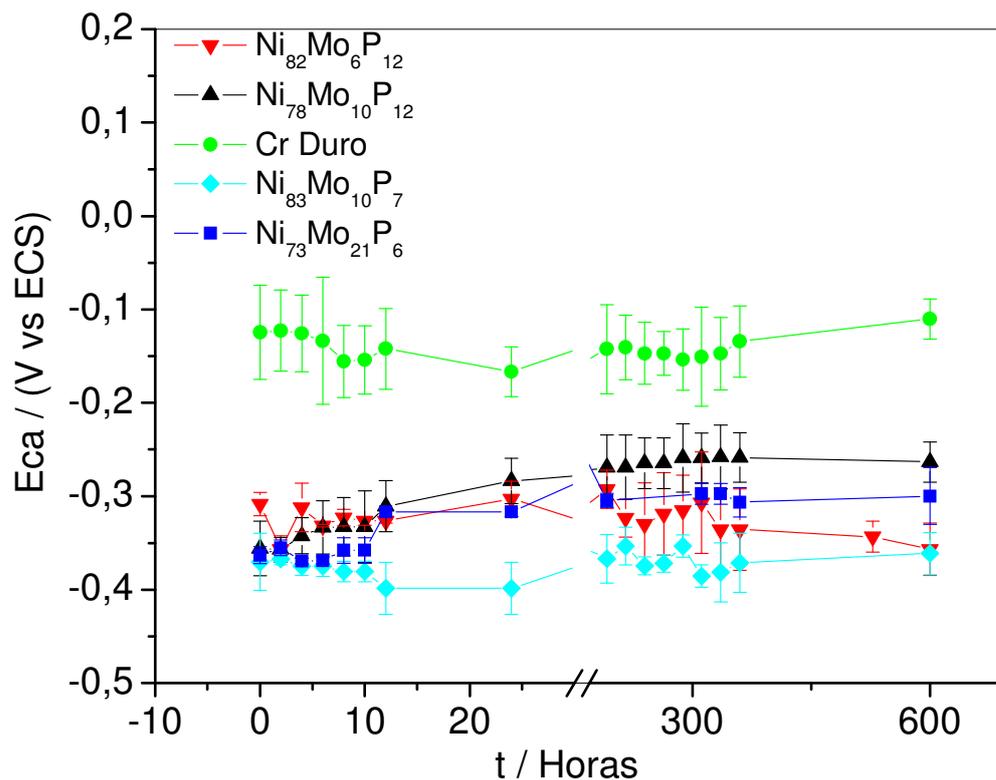
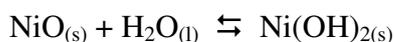


Figura 24 – Monitoramento do potencial de circuito aberto das camadas selecionadas durante 25 dias de imersão.

Tomando como referência o DIAGRAMA DE POURBAIX⁴⁸, pode-se a partir dos diagramas sugerir alguns dos possíveis produtos de corrosão formados em meio de cloreto de sódio.

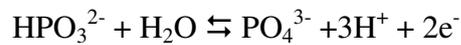
Em meio neutro e a partir dos valores de potencial de circuito aberto mostrados na Figura 24 e de acordo com o diagrama de Pourbaix, um dos possíveis produtos de corrosão do Níquel é o NiO que em meio aquoso está em equilíbrio com o hidróxido. O Níquel também pode sofrer dissolução e passar para o meio como o seu cátion bivalente⁴⁸.



O Molibdênio pode encontrar-se na forma de seu óxido ou hidróxido, que apresentam coloração preta, fato que pode ser observado visualmente nas amostras que permaneceram em imersão. O potencial de formação desse óxido é mais negativo que o do Níquel⁴⁸.



Para o Fósforo, os prováveis produtos de corrosão⁴⁸ que podem ser encontrados no meio neutro são o hipofosfito e o fosfito com a posterior formação de fosfato.



A imersão das camadas de Cromo em meio neutro pode resultar na formação de óxidos de Cromo bivalente ou trivalente⁴⁸ como possíveis produtos de corrosão, que são responsáveis pela passivação do revestimento de Cromo já mostrado na curva de polarização. Os potenciais apresentados para as reações de oxidação do Cromo possuem valores de potenciais mais nobres que para a liga de Ni-Mo-P, sendo que na Figura 24 o potencial de circuito aberto para as amostras de Cromo são mais positivos que aqueles apresentados para as ligas estudadas no presente trabalho.



O monitoramento dos valores de impedância total do Z_{real} em 6,0 mHz dos revestimentos estudados são apresentados na Figura 25. Observa-se que para as ligas de Ni-Mo-P, os valores de impedância aumentam nas primeiras horas de imersão. Já para o revestimento de Cr, nas primeiras horas de imersão, verifica-se que os valores de impedância tendem a uma redução. Para o revestimento de Cr as impedâncias totais são superiores às apresentadas por todas as outras composições de camadas estudadas.

As ligas de Ni-Mo-P apresentaram-se com comportamento muito semelhantes entre si e com valores de impedância total menores que algumas ligas amorfas⁴⁹ como Ni-P e Ni-Co-P. O revestimento de $\text{Ni}_{78}\text{Mo}_{10}\text{P}_{12}$ mostra desempenho superior aos estudados no presente trabalho, com exceção à camada de cromo.

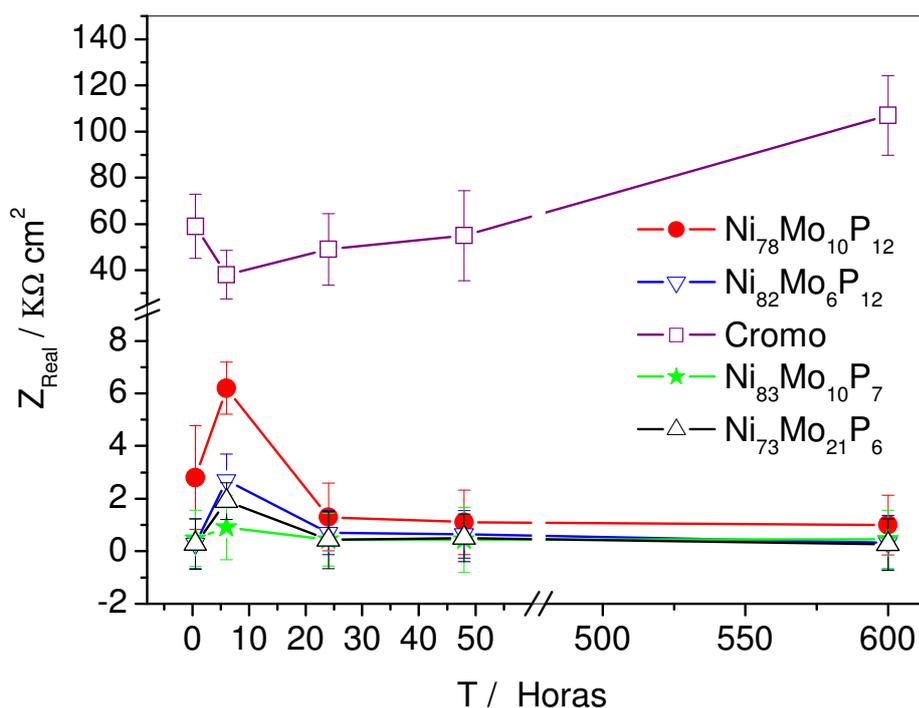


Figura 25 – Monitoramento da impedância total das camadas estudadas durante 25 dias de imersão.

CAPÍTULO 5

5.1. CONCLUSÕES

O método de eletrodeposição mostrou ser eficiente para a síntese da liga de Ni-Mo-P. A formulação dos banhos utilizados permitiu a obtenção de camadas com diferentes composições químicas, sendo essas camadas de morfologia nodular e homogênea como pode ser observado nas imagens micrográficas.

A densidade de corrente mostrou estar relacionada a formação da estrutura amorfa e a composição química pois o teor de Fósforo aumenta com o aumento da densidade de corrente e em menor intensidade com o aumento da temperatura. O aumento do teor de Fósforo na camada não afeta significativamente os teores de níquel, mas ocasiona uma redução do teor de Molibdênio. Pelo processo eletroquímico de obtenção foi formado eletrodepósitos aderentes e que apresentaram uma estrutura amorfa.

Ocorre nos eletrodepósitos de Ni-Mo-P uma superposição de camadas com a formação de uma primeira camada sobre o substrato e a de uma segunda camada já sobre o material codepositado.

O processo de tratamento térmico permitiu obter uma estrutura cristalina, conforme comprovado pela difração de raios-X. O aumento da temperatura de tratamento térmico leva a um aumento da dureza do eletrodepósito de Ni-Mo-P, sendo esta característica uma vantagem em relação aos eletrodepósitos de cromo duro, uma vez que nestes, a dureza diminui com o aumento da temperatura de tratamento térmico. O aumento da dureza do revestimento de Ni-Mo-P tratado termicamente deve-se a formação das fases duras de NiMo e Ni₃P com o aumento da temperatura de tratamento.

Quanto à resistência do material aos ensaios de corrosão pode ser observado que a adição de Fósforo ao eletrodepósito, tanto nas fases amorfas e cristalizadas, contribuiu para diminuir a velocidade de dissolução destes materiais em NaCl $0,1\text{mol L}^{-1}$. Visto que revestimentos com menor teor de Fósforo apresentaram rápida velocidade de dissolução neste meio.

De acordo com os potenciais de circuito aberto apresentados podemos considerar que o cromo apresentou os potenciais mais nobres em comparação aos de Ni-Mo-P, logo desses revestimentos a camada de $\text{Ni}_{78}\text{Mo}_{10}\text{P}_{12}$ foi a que o potencial tendeu para valores mais nobres, demonstrando que o teor equilibrado de P e Mo influenciam positivamente na proteção contra a corrosão. Deste modo a liga de $\text{Ni}_{78}\text{Mo}_{10}\text{P}_{12}$ é que apresentou um melhor desempenho anti-corrosivo entre as várias composições estudadas dos eletrodepósitos de Ni-Mo-P.

CAPÍTULO 6

6.1. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] LANDOLT D., *Electrochimica Acta*, vol. 52, p. 7171 - 7172, 2007.
- [2] GENTIL, V., *Corrosão*, 3ª Edição, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, RJ, 1996.
- [3] KOTZ, J.C., TREICHEL, P.M., *Química Geral 2 e Reações Químicas*, Thomson Learning Edições, São Paulo, SP, 2005.
- [4] HASEGAWA R., *Materials Science and Engineering*, vol. 375, p. 90–97, 2004.
- [5] PARDO A., MERINO M.C., OTERO E., LÓPEZ M.D., M'HICH A., *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 352 p. 3179 – 3190, 2006.
- [6] HADAVI S.M.M., ABDOLLAH-ZADEH A., JAMSHIDI M.S., *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 147, p. 385 - 388, 2004.
- [7] FERREIRA A.D.Q., *Química Nova*, vol. 25, p. 572-578, 2002.
- [8] BROOMAN, E. W., *Metal Finishing*, vol. 102, p. 42-54, 2004.
- [9] BROOMAN, E. W., *Metal Finishing*, vol. 102, p. 75-82, 2004.
- [10] BRENNER, A., *Electrodeposition of Alloys*, vol. 1-2, Academic Press, Nova York, 1963.
- [11] ZENG Y., LI Z., MA M., ZHOU S., *Electrochemistry Communications*, vol. 2, p. 36 - 38, 2000.
- [12] GÓMEZ E., PELLICER E., VALLÉS E., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 517, p. 109 – 116, 2001.
- [13] MARLOT A., KERN P., LANDOLT D., *Electrochimica Acta*, vol. 48, p. 29 – 36, 2002.

- [14] TAE-HWAN N., INOUE A., FUJIMORI H., MASUMOTO T., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 123, p. 35-40, 1993.
- [15] GUOJIN LU, ZANGARI G., *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 150, p. C777-C786, 2003.
- [16] DONTEN M., STOJEK Z., *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 26, p. 665-672, 1996.
- [17] ARAVINDA C. L., MURALIDHARAN V. S., MAYANNA S. M., *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 26, p. 665-672, 1996.
- [18] ARAVINDA C. L., MURALIDHARAN V. S., MAYANNA S. M., *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 30, p. 601-606, 2000.
- [19] BRENNER A., COUCH E. D., WILLIAMS E. K., *Journal of the Research of the National Bureau Standards*, vol. 44, p. 109-122, 1950.
- [20] PALANIAPPA M., SESHADRI S.K., *Wear*, vol. 265, p. 735-740, 2008.
- [21] PODLAHA E. J., LANDOLT D., *Journal of Electrochemist Society*, vol. 143, p. 855, 1996.
- [22] PODLAHA E. J., LANDOLT D., *Journal of Electrochemist Society*, vol. 143, p. 893, 1996.
- [23] GÓMEZ E., PELLICER E., VALLÉS E., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 580, p. 222-230, 2005.
- [24] KUZNETZOV, V. V., PAVLOV, M. R., CHEPELEVA, S. A., KUDRYAVTSEV, V. N., *Russian Journal of Electrochemistry*, vol. 41, p. 75-81, 2005.
- [25] DULAL S.M.S.I., YUN H. J., SHIN C. B., CHANG-KOO K. , *Applied Surface Science*, 2009
- [26] WANG X.-C, CAI W., WANG W., LIU H., YU Z., *Surface and Coatings Technology*, vol. 168, p. 300-306, 2003.

- [27] PRASAD S., MARINHO F.A., SANTANA F.S.M., *Brasilian Journal of Chemical Engineering*, vol. 17, p. 4-7, 2000.
- [28] DONTEN, M., CESIULIS, H., STOJEK, Z., *Electrochimica Acta*, vol. 50, p. 1405-1412, 2005.
- [29] GUÉRIN R., SERGENT M., *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, vol. 81, p. 777, 1975.
- [30] ORYSHCHYN S. V., KUZ'MA Yu.B., MARKIV N. G., *Dopovidi Natsional'noi Akademii Nauk Ukraini*, vol. 43, p. 80, 1981.
- [31] KOIWA I., MASAHIKO U., YAMADA K., OSAKA T., *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 135, p. 718-726, 1988.
- [32] OSAKA T., YAMZAKI H., SAITO I., *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 136, p. 3418-3422, 1989.
- [33] GUOJIN L., ZANGARI G., *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 150, p. C777-C786, 2003.
- [34] SHERVEDANI R. K., LASIA A., *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 145, p. 2219-2225, 1998.
- [35] LIMA-NETO P., SILVA G.P., CORREIA A.N., *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 17, p. 1419-1427, 2006.
- [36] SANTANA R.A.C., PRASAD S., CAMPOS A.R.N., ARAÚJO F.O., DA SILVA G.P., LIMA-NETO P., *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 36, p. 105-113, 2006.
- [37] LEE, J. D., *Química Inorgânica um novo texto conciso*, 3ª edição, Editora Edgard Blucher Ltda, 1980.
- [38] CAPELA, J.M.V., CAPELA, M.V., MAGNANI, R., *Eclética Química*, vol. 28, p. 63-67, 2003.
- [39] LIMA-NETO P., SILVA G.P., CORREIA A.N., *Electrochimica Acta*, vol. 51, p. 4929-4933, 2006.

- [40] BALARAJU J.N., RAJAM K.S., *Surface & Coatings Technology*, vol. 195, p. 154-161, 2005.
- [41] CHASSAING E., PORTAIL N., LEVY A., WANG G., *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 34, p. 1085-1091, 2004.
- [42] SHIPWAY P.H., CAPEL H., HARRIS S. J., *Wear*, vol. 225, p 917-923, 2003.
- [43] PALAMIAPPA M., SESHADRI S.K., *Materials Science and Engineering A*, vol. 460, p. 638–644, 2007.
- [44] WIKIPÉDIA, Dilatação Térmica, Disponível em: http://pt.wikipedia.org/wiki/Dilata%C3%A7%C3%A3o_t%C3%A9rmica acessado em: 02/03/2009.
- [45] ORYSHCHYN S. V., SÉNÉCHAL C. Le, DÉPUTIER S., BAUER J., GUÉRIN R., AKSELRUD L. G., *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 160, p. 156-166, 2001.
- [46] ICHIRO K., MASAHIKO U., KEIZO Y., TETSUYA O., *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 135, p. 718-726, 1988.
- [47] YOUNAN M.M., ALY I.H.M. , NAGEEB M.T., *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 32, p. 439–446, 2002.
- [48] POURBAIX M., *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Pergamon Press, 1ª edição inglesa, 1966.
- [49] PARENTE M.M.V., MATTOS O.R., DÍAZ S.L., LIMA-NETO P., FABRI MIRANDA F.J., *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 31, p. 677-683, 2001.