



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
**Faculdade de Engenharia Química – FEQ**

CAMILA ZAGO CASTELLI

**DESENVOLVIMENTO DE LIGAS METÁLICAS DE FE-NI-W  
PARA APLICAÇÃO COMO REVESTIMENTO RESISTENTE  
À CORROSÃO**

Campinas - SP

2019

CAMILA ZAGO CASTELLI

**DESENVOLVIMENTO DE LIGAS METÁLICAS DE FE-NI-W  
PARA APLICAÇÃO COMO REVESTIMENTO RESISTENTE  
À CORROSÃO**

Dissertação de mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestra em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Ambrósio Florêncio de Almeida Neto

**ESTE TRABALHO CORRESPONDE À  
VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO  
DEFENDIDA PELA ALUNA CAMILA ZAGO  
CASTELLI, E ORIENTADA PELO PROF.  
DR. AMBRÓSIO FLORÊNCIO DE ALMEIDA  
NETO.**

Campinas

2019

**Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s):** Não se aplica

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0998-964X>

Ficha Catalográfica

Universidade Estadual de Campinas

Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura

Elizangela Aparecida dos Santos Souza – CRV 8/8098

Castelli, Camila Zago, 1992.

C276d Desenvolvimento de ligas metálicas de Fe-Ni-W para aplicação como revestimento resistente à corrosão / Camila Zago Castelli – Campinas, SP : [s.n.], 2019.

Orientador: Ambrósio Florêncio Almeida Neto.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Eletrodeposição. 2. Ligas metálicas. 3. Corrosão. I. Almeida Neto, Ambrósio Florêncio, 1985-, II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Development of Fe-Ni-W metallic alloys for application as coatings resistant to corrosion

**Palavras-chave em inglês:**

Electrodeposition

Metal alloys

Corrosion

**Área de concentração:** Engenharia Química

**Titulação:** Mestra em Engenharia Química

**Banca examinadora:**

Ambrósio Florêncio Almeida Neto [Orientador]

Maria Regina Wolf Maciel

Hudson Giovani Zanin

**Data da defesa:** 31-01-2019

**Programa de Pós-Graduação:** Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Camila Zago Castelli e aprovada no dia 31 de Janeiro de 2019 pela Comissão Examinadora constituída pelos seguintes doutores:

Prof. Dr. Ambrósio Florêncio de Almeida Neto – Orientador – FEQ/UNICAMP

Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel – FEQ/UNICAMP

Prof. Dr. Hudson Giovani Zanin – FEEC/UNICAMP

A Ata da Defesa com as assinaturas dos membros da Comissão Examinadora encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Ambrósio Florência de Almeida Neto por todo suporte, disponibilidade, compreensão e paciência. Pela sua orientação crítica e apoio que facilitaram o desenvolvimento deste projeto e o tornaram possível de ser concluído.

À minha família, Cristina, Castelli, Júlia e Mariana, por terem me incentivado e apoiado desde o início com esse projeto, se mostrando presentes e prontamente dispostos a ajudar sempre que precisei.

Ao meu namorado Daniel pela compreensão, incentivo e também presença nos momentos necessários.

Aos colegas do LabPEA, pelo companheirismo e solidariedade durante a pesquisa. Em especial à Mariana Porto que me acompanhou desde o início.

Aos colegas e gestores da Unilever que acompanharam esse processo desde 2015, disponibilizando alguns períodos para que eu pudesse tomar aulas e realizar experimentos.

À banca avaliadora da qualificação e defesa pela contribuição ao trabalho.

À todos os funcionários da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp.

## RESUMO

Os revestimentos metálicos têm sua importância na proteção de estruturas contra a corrosão, ganhando relevância conforme trazem benefícios financeiros por evitar contaminação, perda de eficiência, acidentes, dentre outras situações indesejáveis e onerosas. A eletrodeposição é um mecanismo usado para aplicação dos revestimentos metálicos, e vem sendo muito utilizada industrialmente para ligas de Cromo, que acabam sendo prejudiciais ao ambiente. Dessa forma, vê-se a necessidade de estudar a eletrodeposição de outras ligas metálicas, com desempenhos similares como alternativas mais sustentáveis. É o caso da liga ternária Fe-Ni-W que pode ser obtida por processo de eletrodeposição. Assim, essa pesquisa teve como objetivo principal desenvolver ligas de Fe-Ni-W resistentes à corrosão, avaliando parâmetros de processo como temperatura, agitação mecânica, concentração de íons metálicos no banho eletrolítico e corrente elétrica. A influência desses parâmetros na eletrodeposição da liga foi acompanhada por meio da eficiência de eletrodeposição faradaica, aderência e resistência à corrosão. Os ensaios de eletrodeposição foram realizados em substrato de aço carbono previamente tratado, usando banho eletrolítico com pH ajustado de acordo com estudo de especiação metálica e aplicação de corrente elétrica com auxílio de um potenciostato. As ligas obtidas tiveram sua morfologia e cristalinidade determinadas por Microscopia Eletrônica de Varredura e Difração de Raios X. Além disso, o percentual de cada metal foi identificado pelo detector de Energia Dispersiva de Raios X acoplado ao Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). As ligas metálicas foram submetidas a ensaios de corrosão e a liga com propriedades mais anticorrosivas foi obtida com os seguintes parâmetros: pH 7,5, temperatura 80 °C, densidade de corrente elétrica de 15 mA/cm<sup>2</sup>, rotação do cátodo de 45 rpm, concentração de ferro no banho eletrolítico de 0,01 mol/L, concentração de níquel de 0,2 mol/L e concentração de tungstênio de 0,03 mol/L. A eficiência de eletrodeposição faradaica obtida para essa liga foi de 53,5% e a composição da liga foi 11 % de Fe, 65 % de Ni e 24 % de W. A resistência à polarização foi 2184 Ω, valor calculado pela corrente de corrosão obtida na extrapolação de Tafel a partir da curva de polarização. Esta liga foi avaliada com graduação Gr<sub>0</sub> na escala de aderência da norma ABNT 11003, indicando aderência máxima na escala.

**Palavras-chave:** eletrodeposição, Fe-Ni-W, ligas metálicas, corrosão, recobrimentos.

## ABSTRACT

Metallic coatings have their importance in structure protection against corrosion. They stand out as they bring financial benefits such as avoidance of contamination, efficiency losses, accidents, and other undesirable situations. Electrodeposition is a mechanism used to apply metallic coating and it's been widely used in industry for chrome which could be harmful for the environment. Thus the study of sustainable alternative metallic alloys obtained by electrodeposition is important. Ternary alloys of Fe-Ni-W are an example of alternative alloys that can be obtained by electrodeposition. This work aims to develop Fe-Ni-W alloys resistant to corrosion by varying parameters of electrodeposition process such as temperature, mechanical rotation of substrate, electrical current and metal concentration. The study of these parameters in the alloy performance such as corrosion resistance, adherence and efficiency is also relevant for the present work. Electrodeposition experiments were conducted with treated carbon steel, electrolytical bath with adjusted pH based in metallic speciation study and electrical current was applied with a potentiostat. Obtained alloys had morphology and crystallinity studied and percentual of each metal defined to contribute to the analysis. Adhesion and corrosion tests were carried out to optimize the alloys and guide subsequent experiments. The metallic alloy most resistant to corrosion was obtained using the following parameters: pH of 7.5, temperature 80 °C, electric current density 15 mA/cm<sup>2</sup>, cathode rotation 45 rpm, metallic ions concentration in electrolytic bath 0.01 mol/L iron, 0.20 mol/L nickel and 0.03 mol/L tungsten. Electrodeposition faradaic efficiency obtained for this alloy was 53.5% and percentual composition was 11 % of Fe, 65 % of Ni and 24 % of W. Resistance to polarization was 2184 Ω, calculated using the corrosion current obtained by Tafel's extrapolation curve. This alloy was rated with grade Gr<sub>0</sub> in adherence class, according to standard ABNT 11003 which is the highest class specified in that standard.

**Key-words:** electrodeposition, Fe-Ni-W, metallic alloys, metallic coatings, corrosion.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Estrutura da dupla camada (WOLYNEC, S., 2003).....	19
Figura 2. Representação gráfica da lei de Tafel (GENTIL, V., 2007).....	22
Figura 3. A) Impedância no gráfico de Nyquist (adaptado de GENTIL, Capítulo 13, 2007) B) Circuito equivalente relativo ao diagrama de Nyquist (Adaptado de Wolyneec, Capítulo 4, 2013).....	24
Figura 4. Tabela periódica que mostra metais circulados mais comumente utilizados nos revestimentos. (Figura adaptada de BROOMAN, 1982).....	27
Figura 5. Curva de Volcano, mostrando atividade catalítica como função da energia de adsorção e posição na tabela periódica. (MENDÉZ et al., 2011).....	30
Figura 6. Substrato antes (à esquerda) e depois do tratamento mecânico (à direita) .....	39
Figura 7. Sistema para ensaio de eletrodeposição.....	41
Figura 8. Dispositivo de corte cruzado (ABNT, 2009) .....	45
Figura 9. Destacamento da área quadriculada: Gr0 – sem destacamento; Gr1 – em torno de 5%; Gr2 – em torno de 15 %; Gr3 – em torno de 35 %; Gr4 – em torno de 65 %.....	46
Figura 10. Sistema para célula de ensaio de Corrosão.....	46
Figura 11. Espécies em função do pH para as concentrações do banho eletrolítico do Planejamento 2: A) Ferro 0,1 mol/L ; B) Níquel 0,2 mol/L ; C) Tungstênio 0,03 mol/L.....	49
Figura 12. Espécies em função do pH para as concentrações do banho eletrolítico do Planejamento 2: A) Ferro 0,05 mol/L; B) Níquel 0,1 mol/L; C) Tungstênio 0,015 mol/L.....	50
Figura 13. Valores preditos vs. observados de eficiência para as faixas de estudo do Planejamento 1.....	52
Figura 14. Gráfico de Pareto para os efeitos padronizados para eficiência do Planejamento 1 com confiança de 95%.....	53
Figura 15. Depósito do Ensaio 5.....	54
Figura 16. Depósito do Ensaio 7.....	54
Figura 17. Depósito do Ensaio 8.....	54
Figura 18. Depósito da repetição do Ensaio 5.....	55
Figura 19. Depósito da repetição do Ensaio 7.....	55
Figura 20. Depósito da repetição do Ensaio 8.....	55
Figura 21. Curva de Polarização (A) e gráfico E vs. i (B) para os revestimentos dos ensaios 5, 7 e 8 do Planejamento 1.....	56

Figura 22. A) Impedância pelas das curvas de Nyquist para os ensaios 5, 7 e 8 do Planejamento 1 B) Circuito equivalente para o experimento 5.....	57
Figura 23. Espectros de difração de raios-X das ligas metálicas dos experimentos 5, 7 e 8 do Planejamento 1.....	59
Figura 24. Micrografias das amostras obtidas por eletrodeposição referentes ao experimento 5 do Planejamento 1. A: com aumento de 100x, B: com aumento de 1000x e C: com aumento de 5000x.....	60
Figura 25. Micrografias das amostras obtidas por eletrodeposição referentes ao experimento 7 do Planejamento 1. A: com aumento de 100x, B: com aumento de 1000x e C: com aumento de 5000x.....	61
Figura 26. Micrografias das amostras obtidas por eletrodeposição referentes ao experimento 8 do Planejamento 1. A: com aumento de 100x, B: com aumento de 1000x e C e D: com aumento de 5000x.....	62
Figura 27. a) Curva de Polarização b) gráfico de E vs. i para os revestimentos obtidos nos ensaios do Planejamento 2.....	64
Figura 28. A) Impedância pelas curvas de Nyquist para o Planejamento 2. B) Circuito elétrico equivalente do experimento 3 considerando as informações da curva de Nyquist.....	65
Figura 29. Valores preditos vs. observados de resistência à polarização para as faixas de estudo do Planejamento 2.....	66
Figura 30. Gráfico de Pareto para os efeitos padronizados com confiança de 90% para o Planejamento 2.....	67
Figura 31. Superfície de resposta de Temperatura vs. Densidade de corrente elétrica para a resposta resistência à polarização do Planejamento 2.....	68
Figura 32. Espectros de difração de raios-X das ligas metálicas do Planejamento 2.....	69
Figura 33. Micrografias das amostras obtidas por eletrodeposição do experimento 3 aumentadas 100x (A), 1000x (B e C) e 5000x (D).....	70
Figura 34. a) Curva de Polarização b) gráfico de E vs. i para os revestimentos dos ensaios do Planejamento 3.....	72
Figura 35. A) Impedância pelas das curvas de Nyquist para os experimentos do Planejamento 3. B) Circuito elétrico equivalente para o experimento 3 com base nas informações obtidas pela curva de Nyquist.....	73
Figura 36. Valores preditos vs. observados de resistência à polarização para as faixas de estudo do Planejamento 3.....	74

Figura 37. Gráfico de Pareto para os efeitos padronizados com confiança de 95% para o Planejamento 3.....	75
Figura 38. Superfície de resposta de concentrações de Fe vs. Ni (a), Fe vs. W (b) e Ni vs. W (c) para a resistência à polarização do Planejamento 3.....	76
Figura 39. Espectros de difração de raios-X das ligas metálicas dos experimentos do Planejamento 3.....	78
Figura 40. Micrografias das amostras obtidas por eletrodeposição referentes ao experimento 3 do Planejamento 3 aumentadas 100x (A), 1000x (B) e 5000x (C).....	79
Figura 41. Micrografias das amostras obtidas por eletrodeposição do experimento 1 do Planejamento 3 aumentadas 1000x.....	79

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Ensaios de um planejamento $2^2$ em duplicata.....	26
Tabela 2. Ensaios de um planejamento $2^3$ com ponto central em triplicata.....	26
Tabela 3. Revisão Bibliográfica acerca de dados de eletrodeposição.....	36
Tabela 4. Planejamento Experimental 1: $2^3$ .....	43
Tabela 5. Planejamento Experimental 2: $2^2$ .....	43
Tabela 6. Planejamento Experimental 3: $2^3$ .....	44
Tabela 7. Eficiências faradaicas de Eletrodeposição obtidas no Planejamento 1.....	52
Tabela 8. Parâmetros indicativos de resistência à corrosão obtidos pelos métodos de Tafel e $R_p$ para os experimentos 5, 7 e 8 do Planejamento 1.....	55
Tabela 9. Composição química da liga metálica Fe-Ni-W do Planejamento 1 medida em três regiões.....	58
Tabela 10. Parâmetros indicativos de resistência à corrosão obtidos pelos métodos de Tafel e $R_p$ para o Planejamento 2.....	63
Tabela 11. Composição química das ligas metálicas de Fe-Ni-W medida em três regiões para as amostras obtidas no Planejamento 2.....	68
Tabela 12. Parâmetros indicativos de resistência à corrosão obtidos pelos métodos de Tafel e $R_p$ para o Planejamento 3.....	71
Tabela 13. Composição química das ligas metálicas de Fe-Ni-W medida em três regiões para as amostras obtidas no Planejamento 3.....	77

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DRX	Difração de raios X
E	Potencial elétrico
EDX	Energia dispersiva de raios X
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
Fe-Ni-W	Liga metálica de ferro, níquel e tungstênio
Fe	Metal ferro
i	corrente elétrica
$I_{\text{corr}}$	Corrente de corrosão
Im	número imaginário
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
Ni	Metal níquel
Re	Número real
$R_e$	Resistência à indução
$R_p$	Resistência à polarização
RPL	Método para obtenção da resistência à polarização ( $R_p$ ) e corrente de corrosão ( $I_{\text{corr}}$ )
W	Metal tungstênio

## LISTA DE SÍMBOLOS

a	indicação para “anódico”
c	indicação para “catódico”
$b_a$	beta anódico
$b_c$	beta catódico
C	Capacitância
e	elétrons
$E_x$	potencial de equilíbrio catódico
$E_{Me}$	potencial de equilíbrio anódico
F	constante de Faraday
i	densidade de corrente elétrica
j	número imaginário
n	número correspondente ao balanceamento reacional
$n_x$	número de elétrons trocados na reação de eletrodeposição
$m_x$	massas eletrodepositadas
$M_x$	massas atômicas de cada metal
Q	carga elétrica total
$Q_u$	carga elétrica útil
$R_p$	resistência à polarização
t	tempo
V	Volume
z	número de elétrons
Z	impedância
$\varepsilon$	eficiência de deposição em %
$\gamma$	ângulo que a reta da curva catódica faz com o eixo x
$\eta$	polarização
$\theta$	ângulo que a reta da curva anódica faz com o eixo x
$\omega$	rotação catódica

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E MOTIVAÇÃO À PESQUISA.....	16
2. OBJETIVOS.....	17
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
3.1 Fundamentos de reações eletroquímicas.....	18
3.2 Composição do banho eletrolítico.....	19
3.3 Parâmetros de processo.....	20
3.5 Corrosão.....	21
3.6 Polarização e Impedância.....	21
3.7 Planejamento experimental.....	25
3.8 Eletrodeposição e ciência: obtenção de ligas e suas propriedades.....	27
3.9 Estudos sobre as ligas Fe-Ni-W.....	33
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	38
4.1 Eletrodeposição.....	38
4.1.1 Preparação do Cátodo.....	38
4.1.2 Especificação Metálica e Banho Eletrolítico.....	39
4.1.3 Ensaio de Eletrodeposição.....	40
4.1.4 Eficiência de Eletrodeposição.....	41
4.2 Planejamento Experimental.....	42
4.3 Morfologia.....	44
4.4 Determinação da Aderência do Revestimento.....	45
4.5 Ensaio de Corrosão.....	46
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48
5.1 Especificação Metálica.....	48
5.2 Ligas de Fe-Ni-W do Planejamento 1.....	51
5.2.1 Eficiência de deposição de Fe-Ni-W do Planejamento 1.....	51
5.2.2 Aderência de deposição de Fe-Ni-W do Planejamento 1.....	53
5.2.3 Resistência à corrosão de Fe-Ni-W do Planejamento.....	55
5.2.4 Características de Fe-Ni-W do Planejamento 1.....	58
5.2.4.1 Homogeneidade e composição química.....	58
5.2.4.2 Cristalinidade.....	58
5.2.4.3 Morfologia.....	60

5.3 Ligas de Fe-Ni-W do Planejamento 2 .....	62
5.3.1 Aderência de deposição de Fe-Ni-W do Planejamento 2.....	62
5.3.2 Resistência à corrosão de Fe-Ni-W do Planejamento 2.....	63
5.3.3 Características de Fe-Ni-W do Planejamento 2.....	68
5.3.3.1 Homogeneidade e composição química.....	68
5.3.3.2 Cristalinidade.....	69
5.3.3.3 Morfologia.....	70
5.4 Ligas de Fe-Ni-W do Planejamento 3.....	71
5.4.1 Aderência de deposição de Fe-Ni-W do Planejamento 3.....	71
5.4.2 Resistência à corrosão de Fe-Ni-W do Planejamento 3.....	71
5.4.3 Características de Fe-Ni-W do Planejamento 3.....	76
5.4.3.1 Homogeneidade e composição química.....	76
5.4.3.2 Cristalinidade.....	77
5.4.3.3 Morfologia.....	78
6. CONCLUSÕES.....	80
7. TRABALHOS PUBLICADOS.....	82
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	83

## 1. INTRODUÇÃO E MOTIVAÇÃO À PESQUISA

Estruturas metálicas são submetidas a condições corrosivas em diversas situações e aplicações diferentes, como em peças de navios em contato com a água do mar, reatores em contato com soluções ácidas ou básicas, peças odontológicas em contato com a saliva, dentre outros exemplos. Essas condições fazem com que a vida útil dos materiais seja reduzida, e as perdas econômicas se estendem desde a substituição e manutenção das estruturas, contaminação de produtos, perda de eficiência, acidentes, até o superdimensionamento dos projetos para evitar estes custos não previstos. Dessa forma, a proteção destas estruturas contra a corrosão ganha importância (GENTIL, V., 2007, Capítulo 1).

Uma das maneiras de proteger estas estruturas é por meio de revestimentos metálicos. Este tipo de cobertura oferece não só proteção contra corrosão em diversos meios, mas também pode aumentar a dureza e durabilidade do material. O processo de eletrodeposição é amplamente utilizado na proteção contra a corrosão, uma vez que com uma fina camada de metal já fornece a proteção adequada, evitando excessos de material, e assim reduzindo custos (GENTIL, V., 2007, Capítulo 22).

Dos recobrimentos metálicos mais utilizados estão os de cromo, que de acordo com He et al. (2006), apesar de apresentarem boa aderência, resistência à corrosão e dureza, durante a sua deposição liberam efluentes tóxicos com conteúdo de  $\text{Cr}^{6+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  que são cancerígenos. Com os crescentes esforços em reduzir a emissão de poluentes e trabalhar cada vez mais com tecnologias limpas e com menor custo, a oportunidade de buscar outros recobrimentos menos tóxicos tornou-se viável. Dentre diversas opções de revestimentos, as ligas metálicas de Tungstênio apresentam propriedades comparáveis às do Cromo em termos principalmente de resistência à corrosão.

A combinação da variação dos parâmetros para obtenção das ligas metálicas pode ser estudada com auxílio de planejamentos experimentais e análises integradas com base em estatística. Os parâmetros operacionais que podem ser alterados seriam: temperatura, concentração molar dos metais no banho eletrolítico, densidade de corrente elétrica e velocidade de agitação mecânica do substrato na solução.

Assim, este trabalho de Mestrado visou contribuir, por meio dos resultados desenvolvidos, com o aperfeiçoamento da eletrodeposição de ligas ternária de ferro, níquel e tungstênio, para obtenção de materiais com resistência à corrosão. No futuro, essas investigações podem guiar a utilização dessas ligas metálicas alternativas em substituição ao cromo e outros recobrimentos.

## 2. OBJETIVOS

Esta pesquisa de Mestrado tem como objetivo principal desenvolver ligas metálicas ternárias de Fe-Ni-W resistentes à corrosão a partir do processo de eletrodeposição. Para tanto, foram propostos e alcançados os seguintes objetivos específicos:

- descrição da influência dos parâmetros do processo de eletrodeposição, tais como a velocidade de agitação, a temperatura e a densidade de corrente elétrica;
- identificação dos parâmetros mais adequados para obtenção das ligas de Fe-Ni-W, considerando a eficiência de deposição;
- análise da morfologia e composição das ligas de Fe-Ni-W;
- avaliação da aderência dos depósitos e da resistência à corrosão.

Observou-se que as ligas metálicas de Fe-Ni-W tiveram suas propriedades melhoradas conforme se avançou nos planejamentos experimentais, alcançando resultados de resistência à corrosão e eficiência de eletrodeposição superiores aos da literatura para mesma liga em mesmo substrato. Isso mostra importante contribuição para o tema.

Foi submetido artigo sobre a análise de eletrodeposição do planejamento 1 no 14º ICheaP - Congresso Internacional de Engenharia Química e de Processos organizado pela AIDIC (Associação Italiana de Engenharia Química).

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Serão cobertos na revisão bibliográfica uma breve fundamentação teórica seguida de revisão da literatura.

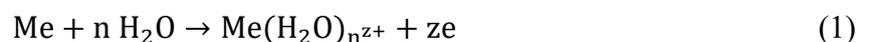
#### 3.1 Fundamentos de reações eletroquímicas

As reações eletroquímicas comumente ocorrem em meio aquoso, sendo necessária por definição passagem de corrente elétrica. Os componentes principais de um sistema eletrolítico seriam o cátodo (que recebe elétrons durante a reação) e o ânodo (que fornece elétrons durante a reação). Nos processos de eletrodeposição, o cátodo consiste no substrato metálico a ser revestido (chapa de cobre, aço, alumínio), e o ânodo seriam os complexos metálicos que se formam no banho eletrolítico. Por sua vez, no processo de corrosão em que o revestimento metálico fornece elétrons, o cátodo são os complexos que se formam na solução corrosiva, e o ânodo consiste na cobertura metálica (WOLYNEC, S., 2003).

Podem-se variar alguns desses componentes, como as concentrações dos metais no banho, corrente elétrica, substrato dentre outros fatores que podem ser adicionados e variados no sistema (temperatura, agitação, pH). Com a variação dos parâmetros do processo de eletrodeposição obtêm-se diferentes resultados de eficiências e propriedades das ligas metálicas (resistência à corrosão, dureza, adesão).

As reações eletroquímicas podem ser espontâneas no caso de apresentarem variação de energia livre eletroquímica menor que zero, ou seja, nos casos em que não é necessário aplicar nenhum tipo de energia para que a reação ocorra. Por outro lado, se a energia livre eletroquímica for maior que zero significa que a reação será espontânea no sentido inverso, ou seja, é necessário aplicar corrente elétrica para que ela se suceda no sentido desejado. Nos casos em que a energia livre eletroquímica é igual a zero, o sistema está em equilíbrio e nenhuma reação química acontece (WOLYNEC, S., 2003).

As energias livres eletroquímicas estão relacionadas ao potencial elétrico dos eletrodos formados com cada combinação de metais. A dissolução dos metais em água acontece de acordo com a Equação 1, liberando íons na solução e elétrons na superfície metálica (WOLYNEC, S., 2003):



Após o sistema atingir o equilíbrio, o metal forma uma *dupla camada elétrica*, conforme descrito na Figura 1 (WOLYNEC, S., 2003).

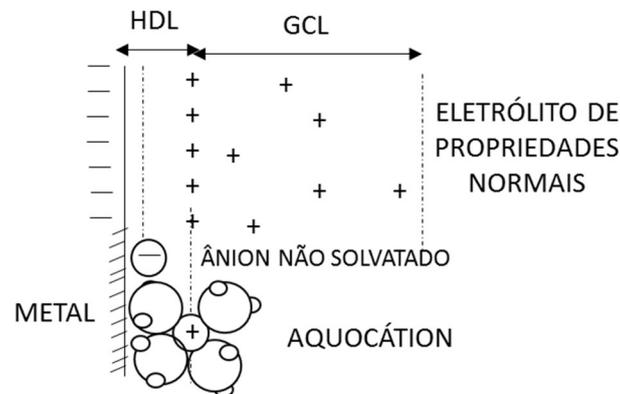


Figura 1. Estrutura da dupla camada (WOLYNEC, S., 2003).

### 3.2 Composição do banho eletrolítico

O banho eletrolítico é composto por uma solução aquosa contendo os metais que serão eletrodepositados, agentes complexantes e aditivos que melhoram o desempenho da liga metálica que será obtida. Segue breve descrição dos principais componentes do banho eletrolítico:

-Metais: dissolvidos na solução do banho eletrolítico como íons ou complexos. Serão responsáveis pela formação da liga metálica eletrodepositada. Pode haver metais isolados, dois metais diferentes que formarão uma liga binária, e no caso deste trabalho, serão usados três metais distintos na obtenção de uma liga ternária. Exemplos são: níquel, ferro, tungstênio, cobre, zinco.

-Eletrolitos: são usados para aumentar a condutividade do meio, ou ajustar o pH do sistema. Exemplos são: hidróxido de amônio, ácido nítrico.

-Agentes complexantes: auxiliam na formação de complexos que aumentam a capacidade do banho em eletrodepositar os metais. Exemplos: íons e outras moléculas como citrato de amônio.

-Aditivos: são em maioria compostos orgânicos adicionados em baixas concentrações no banho eletrolítico. São usados para modificar estrutura, propriedades ou morfologia do depósito. Os mais comuns são:

- abrillantadores: reduzem o tamanho dos grãos na formação dos depósitos, diminuindo a rugosidade da superfície e aumentando o brilho;

- modificadores de estrutura: diminuem a tensão e podem amorfizar a liga metálica;
- niveladores de espessura: são adsorvidos em pontos de elevada taxa de eletrodeposição, bloqueando nova deposição neste mesmo ponto e fazendo com que outras áreas tenham taxa de eletrodeposição elevada, tornando o depósito mais uniforme;
- surfactantes: são usados para acelerar o desprendimento das bolhas de hidrogênio da superfície do cátodo de modo a evitar a interferência delas na deposição.

### 3.3 Parâmetros do processo de eletrodeposição

- pH: é um parâmetro importante para a eletrodeposição da liga metálica. O valor ótimo de pH é avaliado em uma análise de especiação química, na qual observa-se em qual valor de pH se formam os complexos químicos responsáveis por aumentar a capacidade de eletrodeposição do banho. Quando se trata de ligas binárias ou ternárias, o ideal é considerar um pH intermediário, que esteja o mais próximo possível do ponto ótimo para todos os metais.
- Substrato: é possível variar o material do substrato, por exemplo, cobre ou aço, e ainda realizar tratamentos mecânicos e químicos. Dentre os tratamentos mecânicos está o polimento, que faz com que a rugosidade da superfície seja reduzida, favorecendo a eletrodeposição de maneira uniforme pelo substrato. Nos tratamentos químicos, submete-se o cátodo a imersão em ácido (decapagem) ou base para eliminar impurezas e evitar oxidação da superfície.
- Temperatura: a variação de temperatura interfere na velocidade de eletrodeposição e também na estrutura de formação da cobertura metálica. Combinada com os demais parâmetros pode influenciar de maneiras diferentes nas propriedades anticorrosivas e composição da liga, além de poder influenciar também a eficiência de eletrodeposição.
- Densidade de corrente elétrica: Assim como a temperatura, interfere na velocidade de eletrodeposição e na maneira como a estrutura metálica é formada. A influência da alteração desse parâmetro costuma ser muito significativa.
- Agitação mecânica: se relaciona com o mecanismo de transferência de massa presente no processo de eletrodeposição.

### 3.4 Corrosão

O processo de corrosão em meio aquoso consiste em duas ou mais reações eletroquímicas ocorrendo simultaneamente e espontaneamente, sendo pelo menos uma anódica e pelo menos uma catódica de forma que o potencial de equilíbrio da reação catódica seja maior. Se  $E_x$  é o potencial de equilíbrio da reação catódica e  $E_{Me}$  o da reação anódica, temos corrosão quando  $E_x > E_{Me}$  (WOLYNEC, 2003 – capítulo 3).

A definição dos parâmetros de potencial e taxa de corrosão, são feitos a partir de curvas de polarização no diagrama logaritmo  $E$  versus  $\log|i|$ . Esses parâmetros podem fornecer informações relacionadas ao processo corrosivo e também às proteções contra corrosão. Por exemplo, mede-se o potencial corrosivo de tubulações enterradas para avaliar a qualidade da proteção corrosiva. A corrente de corrosão pode ser definida também a partir deste mesmo diagrama, e quanto menor for seu valor, significa que o feixe de elétrons passando é menor e, portanto, o material é mais resistente à corrosão. A resistência à polarização pode ser calculada a partir do valor da corrente de corrosão, e neste caso, como essa grandeza é inversamente proporcional à corrente elétrica, quanto maior for a resistência, mais anticorrosivo será o material avaliado (WOLYNEC, 2003 – capítulo 4).

### 3.5 Polarização e Impedância

A polarização ocorre quando há variação no potencial do eletrodo devido à passagem de corrente elétrica quando comparado ao potencial de repouso. Pode-se definir pela Equação 2:

$$\eta = E - E_e \quad (2)$$

Quando  $\eta > 0$ , trata-se de polarização anódica e quando  $\eta < 0$ , trata-se de polarização catódica. O valor de  $\eta$  está associado à intensidade e sentido da corrente aplicada e está relacionado à velocidade de corrosão.

A representação de  $E$  vs.  $\log|i|$  é descrita na Figura 2. As polarizações catódicas e anódicas iniciam a partir do mesmo ponto  $E_{corr}$ , que é o potencial de corrosão em repouso. Conforme a polarização avança, as curvas se tornam independentes e aproximam-se das “Retas de Tafel”, descritas pelas Equações 3 e 4:

$$\eta_a = a_a + b_a \log i_a \quad (3)$$

$$\eta_c = a_c + b_c \log i_c \quad (4)$$

Onde as letras ‘a’ e ‘c’ subscritas indicam se o parâmetro se relaciona à polarização anódica (a) ou catódica (c), e as constantes ‘a’ e ‘b’, são as constantes de Tafel que reúnem constante dos gases (R), temperatura, coeficiente de transferência, número de oxidação da espécie eletroativa e a constante de Faraday (F) (GENTIL, CAPÍTULO 13, 2007).

Ao extrapolar as retas de Tafel, o ponto de encontro determina a densidade de corrente de corrosão. Esse método é chamado de Extrapolação da Reta de Tafel. Condição para que o método seja executado é que o conjunto de valores experimentais quando plotado em gráfico resulte em pelo menos uma reta bem definida (WOLYNEC, CAPÍTULO 5, 2003).

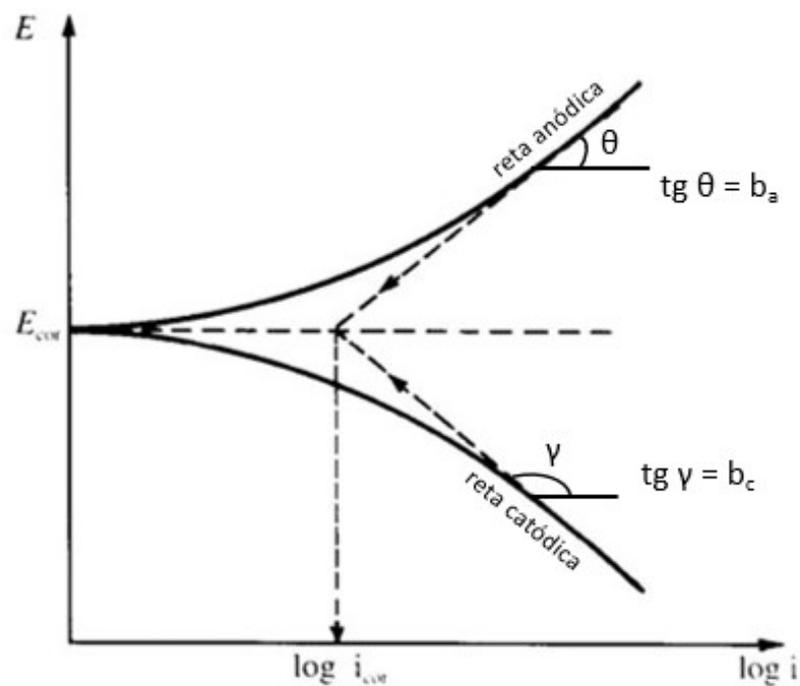


Figura 2. Representação Gráfica da lei de Tafel. (Adaptada de GENTIL, CAPÍTULO 13, 2007)

A resistência à polarização pode ser calculada a partir do valor da corrente obtida pelo método de Tafel por meio da Equação 5.

$$R = \frac{b_a \cdot b_c}{b_a + b_c} \cdot \frac{1}{i_{\text{corr}} \cdot 2,3} \quad (5)$$

As constantes de Tafel por sua vez podem ser obtidas por meio das Equações 6 e 7. Os ângulos  $\theta$  e  $\gamma$  são obtidos a partir do gráfico E vs.  $\log |i|$ , como representado na Figura 2.

$$b_a = tg \theta \quad (6)$$

$$b_c = tg \gamma \quad (7)$$

Para determinar a resistência à polarização também é possível traçar um gráfico de E vs.  $i$ , que origina uma reta cujo coeficiente angular corresponde à resistência à polarização.

A técnica de impedância pode complementar a análise de polarização, possibilitando a obtenção de parâmetros como capacitância (C) e resistência do filme. Considerando que o revestimento metálico atua como um separador de cargas entre o metal e a solução corrosiva, os recobrimentos podem ter seu desempenho comparado ao dos capacitores. Dessa forma, considerando um sinal alternado de potência (E), com frequência ( $\omega$ ) igual a  $2\pi f$  e corrente elétrica alternada (I) circulando no sistema, a impedância eletroquímica (Z) é análoga à resistência elétrica, sendo válida a relação descrita na equação 8. (GENTIL, Capítulo 13, 2007).

$$E = ZI \quad (8)$$

Na Figura 3A, pode-se observar a impedância descrita no diagrama de Nyquist, onde Z (re), real, e Z (im), imaginário, são os eixos x e y respectivamente. As equações de 9 a 13 descrevem o diagrama, em que  $Z_c$  é a impedância de um capacitor,  $Z_R$  é a impedância de um resistor e  $j$  é imaginário ( $\sqrt{-1}$ ).

$$Z_c = (j\omega C)^{-1} \quad (9)$$

$$Z_R = R \quad (10)$$

$$Z(\omega) = \frac{R}{1+\omega^2 C^2 R^2} - j \frac{\omega C R^2}{1+\omega^2 C^2 R^2} \quad (11)$$

$$Z(re) = \frac{R}{1+\omega^2 C^2 R^2} \quad (12)$$

$$Z(im) = -j \frac{\omega CR^2}{1+\omega^2 C^2 R^2} \quad (13)$$

É possível também utilizar o diagrama de Nyquist de maneira comparativa entre as ligas metálicas, de modo que quanto maior o raio do arco, maior será a resistência à polarização. Essa análise pode ser feita de maneira qualitativa, de modo a completar e reforçar a análise com os parâmetros obtidos nas curvas de polarização.

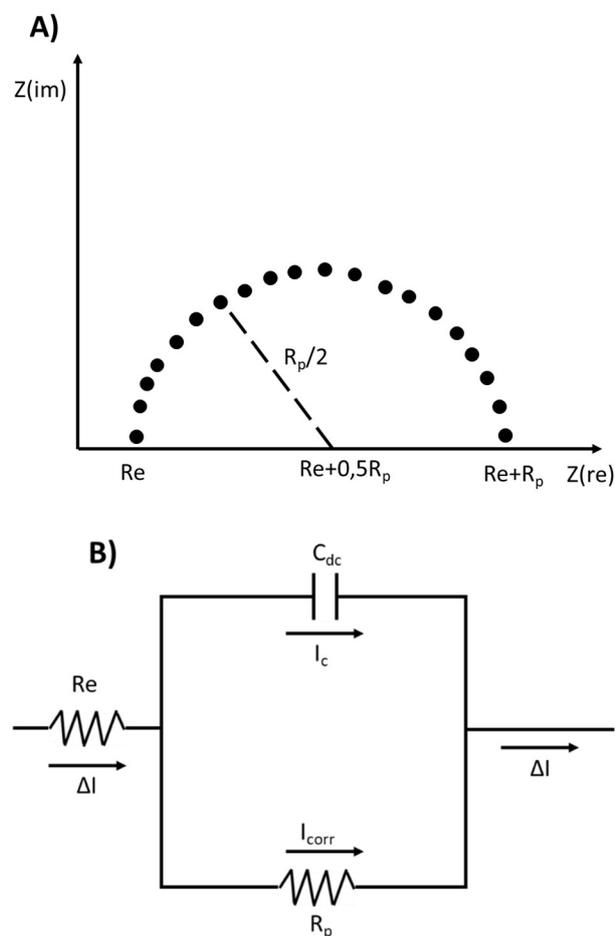


Figura 3. A) Impedância no gráfico de Nyquist (adaptado de GENTIL, Capítulo 13, 2007) B) Circuito equivalente relativo ao diagrama de Nyquist (Adaptado de Wolyneec, Capítulo 4, 2013).

Por meio do diagrama de Nyquist identifica-se a correlação entre os diferentes componentes do sistema eletroquímico com as funções elétricas em um circuito equivalente, conforme exemplificado na Figura 3B. Nesta figura, observa-se que  $R_e$  comporta-se como a

resistência à condução e expressa a queda ôhmica.  $R_p$ , por sua vez, representa a resistência à polarização do eletrodo, acompanhado da corrente de corrosão. Apresentando o funcionamento de um capacitor,  $C_{dc}$  corresponde à dupla camada elétrica formada devido a distribuição de cargas na interface entre o cátodo e o banho eletrolítico.

### 3.6 Planejamento experimental

Planejamentos experimentais baseados em princípios estatísticos são usados para definir os ensaios. Dessa forma, os parâmetros que serão variados e como variam são estrategicamente e matematicamente definidos de acordo com a resposta escolhida para ser otimizada. A condução das análises dos resultados também é guiada estatisticamente.

Por exemplo, no caso da eletrodeposição os fatores podem ser a temperatura usada nos ensaios, concentrações dos metais, velocidade de agitação do cátodo, e, a resposta poderia ser espessura da cobertura eletrodepositada, eficiência de eletrodeposição, dureza do material. Para executar um planejamento experimental determinam-se os níveis de cada fator a ser estudado, que são os valores atribuídos a eles nos ensaios.

Um planejamento fatorial  $2^2$  consiste em um conjunto de ensaios estruturados para variar dois fatores em dois níveis diferentes (+1 e -1) consistindo em 4 experimentos ( $2 \times 2$ ). Pode-se ter também três fatores e dois níveis, sendo esse um planejamento  $2^3$  ( $2 \times 2 \times 2$ ), com 8 experimentos. Dentre muitas outras opções, essas são as mais comuns e simples de realizar e analisar, suficientes para casos em que existem poucos fatores considerados relevantes e passíveis de controle e variação.

Para calcular o erro intrínseco dos resultados pode-se realizar duplicada dos ensaios, ou adicionar triplicata apenas do ponto central (nível 0: média entre níveis -1 e 1 de todos os fatores). Além disso, a aleatoriedade na ordem dos experimentos é importante para garantir a variabilidade total do processo e garantir a análise coerente ao final do estudo. (BARROS NETO et al, CAPÍTULO 3, 2010)

Nas Tabelas 1 e 2, mostra-se de maneira genérica como seriam os experimentos em  $2^2$  e  $2^3$ , sendo “+1” e “-1” referências aos valores dos níveis maior e menor, respectivamente, dos fatores em estudo.

Tabela 1. Ensaios de um planejamento  $2^2$  em duplicata

Ensaio	Níveis	
	Fator 1	Fator 2
1 e 5	-1	-1
2 e 6	+1	-1
3 e 7	-1	+1
4 e 8	+1	+1

Tabela 2. Ensaios de um planejamento  $2^3$  com ponto central em triplicata

Ensaio	Níveis		
	Fator 1	Fator 2	Fator 3
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

Na análise dos resultados destes ensaios, calculam-se os efeitos de cada fator de maneira isolada e combinada. O “efeito” é o que acontece com a resposta quando os fatores mudam de nível. Dessa forma, é possível destacar quais fatores são mais determinantes na obtenção da resposta, e entender como manipulá-los para chegar aos melhores resultados. Isso guia o planejamento de próximos ensaios de maneira mais assertiva. Para calcular os efeitos realiza-se a diferença da soma média das respostas de nível (+) e (-) para cada fator conforme mostra a Equação 14.

$$\text{Efeito} = y_+ - y_- \quad (14)$$

As Equações 15, 16 e 17 demonstram o cálculo dos efeitos de um planejamento  $2^2$ , onde  $y_i$  é a resposta observada no  $i$ -ésimo ensaio:

$$\text{Efeito}_{\text{Fator1}} = [(y_2 - y_1) + (y_4 - y_3)] / 2 \quad (15)$$

$$\text{Efeito}_{\text{Fator2}} = [(y_3 - y_1) + (y_4 - y_2)] / 2 \quad (16)$$

$$\text{Efeito}_{\text{Fator1} \times \text{Fator2}} = [(y_1 - y_2) + (y_4 - y_3)] / 2 \quad (17)$$

É possível também criar uma superfície de resposta com efeitos vs. resposta, onde observa-se graficamente os fatores que interferem na resposta e se a interferência é positiva ou negativa conforme aumentam ou diminuem de valor.

### 3.7 Eletrodeposição e ciência: obtenção de ligas e suas propriedades

Os revestimentos metálicos podem ser obtidos por eletrodeposição em soluções aquosas, substituindo métodos a seco como deposição a vácuo. Esse processo se aplica a formatos mais complexos de substrato, além de possibilitar coberturas mais finas. (DINI, 1982). Os metais que podem ser eletrodepositados dessa forma estão em destaque na tabela periódica da Figura 4. Em adição a eles, tungstênio e molibdênio podem ser codepositados formando ligas metálicas. (BROOMAN, 1982)

Dini (1982) explora a eletrodeposição de cobre e pontua que dentre os fatores que podem ser manipulados na eletrodeposição, como agentes aditivos, composição da solução, densidade de corrente e temperatura, o que mais interfere nos revestimentos estudados pelo autor são os aditivos. Tais aditivos são compostos orgânicos ou inorgânicos usados em baixas concentrações no banho eletrolítico (0,001% a 1,0% massa/volume) para reduzir tamanho das partículas, aumentar o brilho, uniformidade e reduzir estresse interno.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rm
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og

Figura 4. Tabela periódica que mostra metais circulos mais comumente utilizados nos revestimentos. (Figura adaptada de BROOMAN, 1982)

Além de aditivos em revestimentos puros, para manipular as propriedades das coberturas metálicas, é possível também obter ligas metálicas com dois ou mais metais em diferentes combinações e composições pelo processo de eletrodeposição. Yar-Mukhamedova

et al. (2016) comparou, por exemplo, ligas binárias e ternárias de ferro combinado com molibdênio e tungstênio. Os revestimentos obtidos por eletrodeposição de ferro possuem dureza superior do que o ferro fundido, por exemplo, contudo há uma fragilidade devido ao estresse interno. Nesse caso, a adição de tungstênio e molibdênio à estrutura diminuiu o estresse interno, tornando o revestimento uma liga mais resistente.

O estudo de Yar-Mukhamedova et al. (2016) foi motivado a substituir de maneira efetiva o cromo nos revestimentos metálicos com materiais de baixo custo e usando princípios ecológicos e sustentáveis. Neste estudo foram usadas ligas de ferro obtidas por meio de eletrodeposição pulsada e galvânica em substratos de aço inoxidável (304). Os resultados são muito promissores para ligas ternárias de Fe-W-Mo obtidas com eletrodeposição por corrente pulsada. O revestimento apresentado nessa condição se mostrou mais uniforme, com menos impurezas e foi obtido por um processo com maior eficiência, cerca de 79 – 83 % versus 69 % obtida na liga binária. Todas as estruturas avaliadas (quatro condições de obtenção: ligas Fe-Mo e Fe-Mo-W obtidas pelos processos de galvanização e corrente pulsada) eram majoritariamente amorfas. Os autores usaram em sua análise a especiação química, dispersão de raios X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios X.

Almeida Neto et al. (2005) estudaram também uma liga de ferro e tungstênio (Fe-W-B) a fim de otimizar os parâmetros de sua obtenção considerando eficiência mais alta como referência de “ótimo”. Os parâmetros variados e avaliados com auxílio de planejamento experimental  $2^3$  com ponto central foram concentrações do banho eletrolítico: ferro, tungstênio e citrato de amônio, agente complexante do ferro. As conclusões levam à concentração do sulfato de ferro no banho eletrolítico como fator mais influente estatisticamente na eficiência faradaica. O valor máximo de eficiência faradaica obtido foi de 52%, que é considerado baixo, contudo, está de acordo com outros estudos de ligas de tungstênio na literatura.

Amarante et al. (2017) realizaram um planejamento experimental  $2^2$  com ponto central para avaliar a eficiência em ligas de Zn-Ni produzidas por eletrodeposição com diferentes concentrações de metais no banho eletrolítico. Neste trabalho, os autores apresentam a especiação metálica para definição do pH, e fazem utilização de análises de microscopia eletrônica de varredura para avaliação da morfologia. A maior eficiência obtida foi de 94% para as maiores concentrações de metais: 0,23 mol/L de zinco e 0,04 mol/L de níquel. A densidade de corrente elétrica aplicada foi 12,5 mA/cm<sup>2</sup> e a temperatura 25 °C.

Santana et al. (2007) fizeram análise similar à de Almeida Neto et al. (2005), acrescentando ensaios de corrosão para a mesma liga de Fe-W-B e comparando as propriedades com uma liga Fe-Mo-B. A conclusão foi que a liga com tungstênio é mais resistente à corrosão, com valor de resistência à polarização máximo de 14.630  $\Omega$ . As eficiências de eletrodeposição obtidas foram similares nos dois estudos, ambas próximos de 30 %, além de que a concentração de sulfato de ferro mais uma vez se mostrou fator mais importante na interferência da eficiência faradaica.

A codeposição eletrolítica de tungstênio na formação de ligas binárias e ternárias de cobre e cobalto foi tratada por Vernickaite et al. (2016). O tungstênio foi escolhido como co-depositor devido a resultados prévios muito promissores de obtenção de ligas com boa aparência, boas propriedades mecânicas, magnéticas e anticorrosivas. Foram avaliadas ligas metálicas de Co-W, Cu-W e Co-Cu-W, e todas foram obtidas com uniformidade e boa aderência.

Vernickaite et al. (2016) verificaram que a temperaturas elevadas o percentual de tungstênio se eleva. Nas ligas de Cu-W, o percentual de tungstênio chegou a no máximo 6%, e após a introdução de cobalto esse valor subiu para até 14%. Conforme se aumentou a concentração do cobre no eletrólito para a liga ternária, o percentual de tungstênio decresceu.

Observou-se que as eficiências decresceram com o aumento do potencial catódico, nos casos em que o percentual de tungstênio era mais alto nos depósitos. A temperatura do banho pouco interferiu nos resultados desse parâmetro, que variou de 20 % para as ligas de Cu-W até 90 % para a liga ternária Co-Cu-W.

Krstajić et al. (2008) trazem em pauta estudos sobre ligas metálicas submetidas à reação de evolução de hidrogênio em soluções alcalinas. A liga binária Ni-Mo é desenvolvida para aumentar a atividade eletrocatalítica necessária para desenvolver a reação. De acordo com a curva de Volcano apresentada na Figura 5, a atividade eletrolítica depende do calor de adsorção do intermediário na superfície do eletrodo e da posição do elemento na tabela periódica.

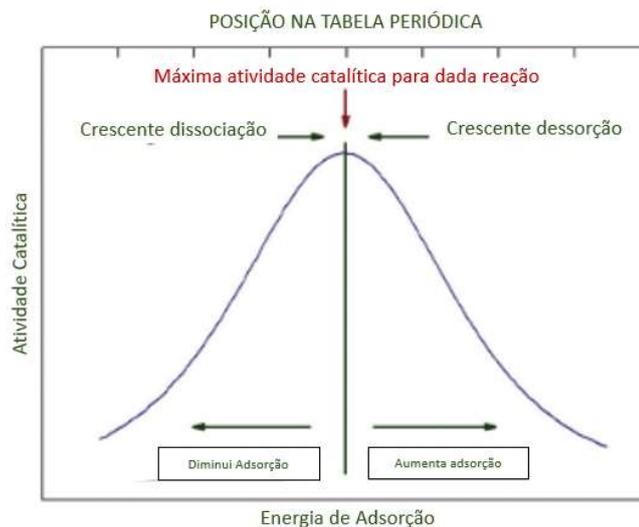


Figura 5. Curva de Volcano, mostrando atividade catalítica como função da energia de adsorção e posição na tabela periódica. (MENDÉZ et al., 2011)

Interpretando a curva de Volcano segundo o princípio Sabatier, na catálise da mesma reação por diferentes metais, observa-se correlação entre a taxa de reação e a posição do metal na tabela periódica. Para uma dada reação, a atividade catalítica máxima será alcançada por uma energia intermediária de adsorção onde existe equilíbrio entre processos de dissociação e dessorção, pois, a interação superfície molécula quando é fraca não se liga aos reagentes e nem produz ativação para favorecer a reação, por outro lado se é forte demais faz com que os reagentes sejam bloqueados. É possível modificar a estrutura eletrônica da superfície a fim de ter um resultado catalítico diferente fazendo uso de ligas metálicas. Dessa forma, é possível obter compostos com maior atividade catalítica combinando metais, de forma mais barata do que os usando puros. Defeitos na superfície podem causar variação na atividade catalítica também, tais como degraus, vacâncias, ou diferentes planos cristalográficos (MENDÉZ et al., 2011).

Krstajić et al. (2008) compararam as atividades catalíticas pela reação de evolução de hidrogênio para o níquel metálico, e ligas Ni-Mo com diferentes percentuais de Mo. A conclusão foi que todas as ligas tiveram maior atividade catalítica do que o metal puro, as ligas com menor percentual de molibdênio (15 %) tiveram menor atividade catalítica do que as com maior percentual de molibdênio (41 %). Durante a polarização anódica dos materiais em solução de 1 M de NaOH a 25 °C ocorre a oxidação na superfície do eletrodo, alterando as características de polarização do material. Dessa forma, ao submeter o material a uma reação de evolução de hidrogênio a camada de oxidação seria reduzida. Por outro lado, se os

eletrodos fossem submetidos a condições industriais de polarização, a 22 % de NaOH a 85 °C, a performance original não é mantida e a liga é destruída permanentemente.

Beltowska-Lehman e Indyka (2012) estudaram também as ligas de Ni-Mo, explorando a cinética da eletrodeposição em banhos de citrato ricos em níquel. O citrato funciona como aditivo orgânico nos banhos eletrolíticos e pode atuar como nivelador, abrillantador e buffer no processo de obtenção das ligas metálicas. Os citratos atuam formando heteropolimolibdatos, evitando a oxidação de molibdênio e a formação de ligas com pouca aderência. A eletrodeposição de Ni-Mo nas condições estudadas apresentou-se mais favorável à de níquel puro. As ligas obtidas tem microestrutura amorfa com nanocristais de  $\text{MoNi}_4$  distribuídos aleatoriamente.

Utilizou-se neste estudo o eletrodo rotativo em diferentes velocidades, e foi possível controlar as condições hidrodinâmicas do processo. Conforme a rotação do eletrodo aumenta, as taxas do processo catódico aumentam também, indicando influência significativa do transporte de massa na deposição da liga.

A manipulação do pH interferiu na concentração de sais e citratos de níquel II e molibdênio IV de maneira que ao se aumentar a concentração de níquel II e sua taxa de eletrorredução, o potencial do cátodo fica mais negativo, aumentando a concentração de molibdênio IV na solução que se deposita a uma taxa pequena. Em pH 11, a composição da liga contém menos molibdênio e é obtida com uma eficiência maior do que em pH 8. Em altas concentrações de  $\text{MoO}_4^{2-}$  os íons atingem o cátodo formando óxidos que bloqueiam sua superfície, reduzindo a eficiência de deposição. Essa condição ocorre em pH 8.

Além das ligas binárias e ternárias, é possível também desenvolver ligas com mais metais por eletrodeposição, e de maneiras distintas a fim de se otimizar a performance delas. Crnkovic et al. (2004) compararam ligas ternárias de Ni-Fe-Mo com ligas de Ni-Fe-Mo-Zn obtidas de diferentes formas. A liga ternária foi obtida da maneira como usualmente são eletrodepositadas as ligas metálicas em solução aquosa: prepara-se a solução, monta-se o sistema, aplica-se a corrente nos parâmetros definidos e aguarda o período de deposição (cem minutos nesse caso). Uma das ligas quaternárias foi obtida da mesma forma, e para a obtenção da outra se iniciou o processo como liga ternária e nos últimos quarenta minutos de eletrodeposição incluiu-se no banho o zinco. Esse procedimento garantiu melhores propriedades à liga e se mostrou muito adequado neste caso, uma vez que a liga quaternária obtida da maneira usual não apresentou boa aderência e estabilidade eletroquímica e, por isso, não seguiu para os demais ensaios comparativos.

O objetivo inicial do trabalho era, com a inclusão do zinco, aumentar a área superficial e a atividade catalítica da liga que já possuía boa resistência à corrosão e bom comportamento frente à reação de evolução de hidrogênio (Ni-Fe-Mo). Apesar de a liga quaternária apresentar maior rugosidade, o aumento da área superficial não foi tão acentuado com a inclusão do zinco, indicando que o processo pode ser ainda melhorado. De qualquer forma a liga quaternária com inclusão tardia do zinco apresentou menor potencial nas reações de evolução de hidrogênio, e sua durabilidade a longo prazo na indústria também é maior quando comparada à liga ternária. A durabilidade pode estar associada ao fato de a liga quaternária ter passado por um tratamento químico com hidróxido de potássio, que tudo indica ter removido o excesso de molibdênio (oxidado na superfície).

Aaboubi et al. (2015) estudaram a interferência da aplicação de um campo magnético uniforme durante a eletrodeposição de ligas de Ni-Mo. Sabe-se que a qualidade dos depósitos pode ser otimizada com a convecção adicional que a aplicação do campo magnético pode imprimir no processo. Dentre os resultados obtidos nesse estudo, estão a determinação de que o efeito do campo magnético não depende da orientação do eletrodo, contudo a posição vertical para o mesmo evita variações de corrente que podem causar desprendimento de bolhas que pioram a qualidade dos depósitos. Em todos os casos de estudo a corrente eletrolítica aumentou com a aplicação do campo e os depósitos se tornam amorfos devido às perturbações de processos secundários que o campo magnético fomenta como a evolução de hidrogênio, redução de molibdênio e inibição da adsorção. Nota-se também que com ou sem a aplicação do campo magnético os percentuais de molibdênio e níquel se mantêm similares.

Imaz et al. (2014) avaliaram corrosão por imersão em ambiente salino de recobrimentos de cromo obtidos por eletrodeposição em substratos de aço carbono. A obtenção das ligas metálicas por meio de corrente pulsada possibilitou resistência à polarização de 170000  $\Omega$ , valor extremamente alto e que garante propriedade anticorrosiva para a liga. Por outro lado, a liga obtida por corrente direta alcançou apenas resistência à polarização de 6400  $\Omega$ .

Outro estudo com ligas de cromo foi desenvolvido por Giovanardi e Orlando (2011). Foi realizada coeletrodeposição de ligas de Cr-Ni, que resultou em revestimentos com conteúdo de cromo de 50-60 % e boas propriedades de aderência e morfologia. Fez-se uso também de agente complexante para eletrodeposição de cromo, ácido fórmico, de forma que foram desenvolvidas ligas com boas propriedades e muito baixas eficiências (0,7 %) e ligas com altas eficiências, porém com defeitos morfológicos (alta rugosidade na superfície).

### 3.8 Estudos sobre as ligas Fe-Ni-W

Sriraman et al. (2007) estudaram a formação de ligas metálicas de tungstênio combinado com outros metais por meio de processo de eletrodeposição. Os revestimentos que contém mais de um metal são interessantes quando comparados com as ligas simples, pois combinam as características dos diferentes metais, trazendo um conjunto de propriedades únicas, que em geral não se encontra em apenas um componente. Ademais, há metais que não são eletrodepositados sem combinação com outros, como é o caso do tungstênio.

Para obtenção das ligas estudadas - binárias Ni-W e ternárias Ni-Fe-W - o banho eletrolítico foi alcalino com pH de 8 e 8,5, foram testadas diferentes densidades de corrente elétrica, de 50 a 200 mA/cm<sup>2</sup> e temperaturas de 65 a 85°C. As concentrações dos componentes do banho foram iguais, exceto pela presença de ferro na liga ternária.

Apesar de já conhecida a variação das propriedades dos depósitos com parâmetros de processo e composição do banho na eletrodeposição, Sriraman et al. (2007) concluíram que se variando a temperatura, obtinha-se níveis diferentes de adesão das coberturas no substrato e também diferentes eficiências de deposição. O efeito da densidade de corrente também foi observado, de forma que a concentração de tungstênio aumentou, conforme se aumentou a densidade de corrente. A concentração de tungstênio por sua vez interfere na resistência à corrosão.

Para entendimento das propriedades anticorrosivas dos materiais, foram aplicados métodos de Tafel a partir de uma curva de polarização e também descrição do diagrama de Nyquist. Nesse trabalho, a liga binária Ni-W mostrou ser mais resistente à corrosão quando comparada à liga ternária Fe-Ni-W em solução 3,5% de NaCl. Aumentando-se a resistência conforme a concentração de tungstênio se eleva, até um máximo de 7,54%, composição em que a liga atinge resistência à polarização de 6770  $\Omega$ . Após esse valor, a resistência passa a decrescer. Para a liga ternária Fe-Ni-W, o comportamento é similar, contudo, a concentração de tungstênio que corresponde à máxima resistência à corrosão, 436,7  $\Omega$  e 9,20 %.

A interferência da concentração de Tungstênio em ligas metálicas é estudada também por He et al. (2007). Diferentes concentrações de tungstênio são usadas no banho eletrolítico para sintetizar os revestimentos metálicos de ligas de Fe-Ni-W. Pela variação dessas concentrações, obtiveram-se ligas com diferentes concentrações de tungstênio (18 %, 35 %, 55 %) e diferentes arranjos estruturais (cristalinos e amorfos). A resistência à corrosão das diferentes ligas obtidas também variou, bem como a eficiência geral de cada uma delas.

Para a obtenção das três diferentes concentrações de tungstênio nas ligas metálicas, He et al. (2007) realizaram três configurações de parâmetros nas eletrodeposições, onde variaram a concentração dos componentes do banho eletrolítico e densidade de corrente elétrica, mantendo temperatura e pH constantes. Após a obtenção dos depósitos, foram estudados tratamentos térmicos a diferentes temperaturas, a fim de avaliar a eliminação de impurezas, mudanças estruturais e de desempenho das ligas.

Os depósitos de 18% de tungstênio apresentaram estrutura cristalina, enquanto as coberturas com 35 e 55 % de tungstênio se mostraram amorfas. Após tratamento térmico, contudo, os depósitos de 35 % e 55 % passam por alterações morfológicas, tornando-se estruturas mistas a partir de 400 °C e cristalinas a partir de 650 °C. Em relação à resistência à corrosão em ambientes 5 % NaCl e 35 °C, a liga 55 % não apresentou nenhuma resistência, e as ligas de 18 % e 35 % resistiram bem à corrosão, melhorando ainda mais após os tratamentos térmicos.

Ribic-Zelenovic et al. (2012) estudaram também as ligas ternárias Fe-Ni-W desenvolvidas por eletrodeposição, porém no formato em pó. Com aplicação em nanotecnologia, as ligas são obtidas em matriz amorfa. A densidade de corrente elétrica variando de 500 a 1000 mA.cm<sup>-2</sup> afetou a morfologia e tamanho das partículas, mas não interferiu em composição. A variação de temperatura de 50 a 70 °C também não influenciou a composição das ligas metálicas, mas o tratamento térmico posterior alterou a permeabilidade magnética do material. A composição obtida foi Ni - 65 %, Fe - 24 %, W - 11 %.

He et al. (2006) fizeram um estudo de comparação das ligas ternárias Fe-Ni-W desenvolvidas em laboratório com ligas de cromo consolidadas no mercado. A obtenção da liga ternária envolveu densidade de corrente elétrica de  $7 \pm 5$  A/cm<sup>2</sup>,  $75 \pm 2$  °C, pH alcalino e substrato de aço inoxidável. As ligas ternárias obtidas foram amorfas e permaneceram amorfas após tratamento térmico a 540°C, nas seguintes composições do revestimento metálico: Fe 40%, Ni 25%, W 35% (fração molar).

Após o tratamento térmico, a liga Fe-Ni-W apresentou maior dureza em relação às ligas de Cromo, além de apresentar também melhor resistência à corrosão em ambientes 5% NaCl, 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 5% NaOH. A partir desses resultados, a possibilidade de utilizar ligas menos agressivas ao ambiente se mostra promissora e é revelada também a importância dos estudos de desenvolvimento de ligas metálicas alternativas.

Outras técnicas além da eletrodeposição com corrente constante também são estudadas, como é o caso do trabalho de Donten, Cesiulis e Stojek (2000) que apresenta

diferenças nos resultados para as mesmas ligas usando eletrodeposição com corrente constante e pulsada. Para a liga ternária Fe-Ni-W, obtém-se nível de tungstênio mais elevado (maior dureza) para o método de corrente pulsada, além de textura do depósito de maior qualidade. As desvantagens levantadas nesse método foram complexidade de *set up* instrumental e queda de eficiência de eletrodeposição.

A avaliação de diferentes parâmetros da eletrodeposição, e como as propriedades das ligas metálicas se relacionam com eles é importante para nortear novos estudos de desenvolvimento de ligas metálicas. Oliveira et al. (2015) fizeram essa avaliação para a liga ternária Fe-Ni-W, otimizando os parâmetros de obtenção da liga para obtenção da melhor resistência à corrosão.

Foi realizado um planejamento experimental  $2^2$  com ponto central em duplicata, totalizando sete experimentos em que se variou temperatura (30 – 70 °C) do banho e densidade de corrente elétrica (50 - 125 mA/cm<sup>2</sup>) em dois níveis (-1, +1). Foram obtidos depósitos de diferentes concentrações das três espécies metálicas. Quando se aumentou a densidade de corrente elétrica e a temperatura, a concentração de tungstênio nos depósitos foi maior, resultando em depósitos amorfos, mais duros e com a melhor resistência à corrosão. Comparando com o que há na literatura, a resistência à corrosão foi também superior 14000  $\Omega$ . Neste estudo foi utilizado substrato de cobre.

Outros dois estudos que envolvem ligas binárias e ternárias, Vernickaite et al. (2016) e Yar-Mukhamedove et al. (2016) trazem vantagens em relação às ligas ternárias. Por exemplo, Yar-Mukhamedove et al. (2016) afirmam que as ligas ternárias possuem maior dureza em relação às ligas binárias, e Vernickaite et al (2016) mostram a redução de microfissuras quando comparam a liga ternária Ni-Co-W com a liga binária Co-W.

Tendo em vista a importância que os revestimentos metálicos apresentam e o caráter ambientalmente positivo do processo de eletrodeposição, torna-se relevante aprofundar os estudos no desenvolvimento de ligas metálicas. A partir dos estudos de Sriraman et al. (2007), He et al. (2006), He et al. (2007), Ribic-Zelenovic et al. (2012), Donten et al. (2000) e Oliveira et al. (2015) observa-se que existe a oportunidade de se estudar o efeito das variações de parâmetros de processo combinadas no desenvolvimento de ligas de tungstênio, a fim de buscar desenvolver ligas mais resistentes à corrosão, ou tão resistentes quanto às mais utilizadas atualmente. Com base na revisão da literatura, alguns parâmetros de eletrodeposição de Ni-Fe-W foram organizados na Tabela 3.

Tabela 3. Revisão bibliográfica acerca de dados de eletrodeposição

Parâmetros	Referências							
	HE, 2006	RIBIC- ZELENOVIC, 2012	HE, 2007			OLIVEIRA, 2015	SRIRAMAN, 2007	
Sulfato de Ferro	0,09	0,004	0,1	0,036	0,0115	0,005	0,02	
Sulfato de Níquel	0,14	0,012	0,2	0,084	0,0122	0,025	0,06	
Tungstato de Sódio	0,13	0,01	0,03	0,12	0,12	0,30	0,15	
Ácido Bórico	0,16	1	0,16	0,16	0,16	-	1	
Ácido Cítrico	0,026	-	0,028	0,024	0,19	-	-	
Concentração Reagentes (mol/L)								
Brometo de Sódio	-	0,15	-	-	-	-	0,15	
Citrato de Sódio	0,2	0,06	0,303	0,187	-	0,4	0,3	
Sacarina Sódica	-	-	-	-	-	-	0,08	
Lauril Sulfato de Sódio	-	-	-	-	-	-	0,0867	
Sulfato de Amônio	-	-	-	-	-	0,5	-	
Cloreto de Amônio	-	-	-	-	-	-	0,5	
mA/cm <sup>2</sup>								
Densidade de Corrente Elétrica	7000±0,5	500-1000	40	70	100	50-125	50, 100, 150, 200	
°C								
Temperatura	75±2	50 a 70	80	80	80	30-70	65	
-								
pH	7 a 8	11,7 a 12	8	8	8	9	8	

Nesse contexto, foram escolhidos parâmetros de composição do banho eletrolítico, bem como faixas de temperatura e corrente elétrica para se variar nos planejamentos experimentais. O diferencial deste trabalho é variar primeiro parâmetros de processo para depois partir para otimização da concentração dos metais a fim de se obter as melhores ligas em termos de resistência à corrosão.

Para concentrações dos metais foram escolhidos valores de mínimo e máximo contemplando a maior parte da faixa do que a literatura cobre para cada metal. A escolha da concentração de ácido bórico de 0,15 mol/L como ponto de partida dos planejamentos foi feita com base na Tabela 3, de acordo com o que a maioria dos autores usou (0,16 mol/L). A concentração de citrato de amônio foi definida por meio de um paralelo com as concentrações de citrato de sódio que os autores da literatura utilizaram. O valor utilizado como ponto de partida para este trabalho foi de 0,3 mol/L, um valor médio com base no que os autores usaram que variou principalmente de 0,2 a 0,4 mol/L.

Os valores de temperatura usados nos ensaios de eletrodeposição da literatura variaram de 30 °C até 80 °C, e este trabalho também cobriu esta faixa, variando de 25 °C até 80 °C.

Para densidade de corrente elétrica, a escolha para este trabalho foi trabalhar com uma faixa de valores mais baixos, partindo de 15 até 50 mA/cm<sup>2</sup>, e na literatura os menores valores estão entre 40 - 50 mA/cm<sup>2</sup>, apresentando bons resultados. Essa escolha foi feita a fim de tentar reduzir os gastos energéticos na obtenção das ligas metálicas, para que no futuro, quando estas ligas forem produzidas industrialmente e em larga escala, seu processo de produção possa ser diferenciado.

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

Os materiais listados abaixo estão disponíveis no Laboratório de Processos Eletroquímicos e Anticorrosão (LabPEA) do DDPP/FEQ/UNICAMP, no qual os ensaios de eletrodeposição, corrosão e aderência foram desenvolvidos.

- Estufa;
- pH-metro;
- Destilador-deionizador;
- Balança analítica;
- Potenciostato/galvanostato;
- Eletrodos e células eletrolíticas;
- Kit norma ABNT de medição de aderência.

A caracterização das ligas metálicas quanto à composição e morfologia foi realizada no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da FEQ/UNICAMP. As análises realizadas foram:

- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX);
- Difração de Raios X (DRX).

### 4.1 Eletrodeposição

Ensaio de eletrodeposição foram realizados com a preparação do cátodo e do banho eletrolítico seguido pela montagem do sistema experimental, para se iniciar a eletrodeposição da liga no substrato por meio de corrente elétrica aplicada por um potenciostato.

#### 4.1.1 Preparação do Cátodo

Pequenas placas de aço carbono 1020 de comprimento 2 cm, largura 2 cm e espessura aproximada de 0,5 mm foram usadas como cátodos nas reações de eletrodeposição. A preparação do cátodo, ou substrato, consistiu em tratamento mecânico e químico. O polimento ou tratamento mecânico foi realizado com o auxílio de lixas de granulometria 220 mm, 400 mm e 1200 mm, respectivamente, para a remoção de impurezas e uniformização da

superfície. Na Figura 6, pode-se observar a diferença do substrato antes e depois do polimento.

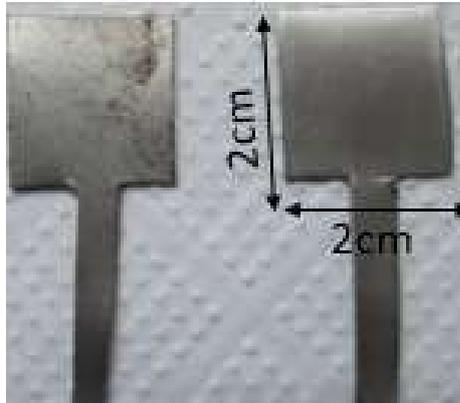


Figura 6. Substrato antes (à esquerda) e depois do tratamento mecânico (à direita)

Foram realizados três diferentes tratamentos químicos ao longo dessa pesquisa, que consistiram em:

- 1) Imersão por um minuto em hidróxido de sódio 10% para remoção de oleosidade e mais um minuto em ácido sulfúrico 1% para ativação do substrato. A superfície foi então lavada com água deionizada e seca em estufa a 100 °C.
- 2) Imersão por um minuto em ácido nítrico 1% para ativação do substrato. A superfície foi então lavada com água deionizada, retirada a umidade com papel e seca em dessecador em temperatura ambiente.
- 3) Imersão por um minuto em ácido nítrico 1% para ativação do substrato e mais um minuto em hidróxido de sódio 10% para remoção de oleosidade. A superfície foi então lavada com água deionizada, retirada a umidade com papel e seca em dessecador em temperatura ambiente.

Foi realizada aplicação de verniz incolor na haste para que a deposição fosse limitada às áreas quadradas de 4 cm<sup>2</sup> em cada lado e na sequência a placa foi seca. Antes de iniciar os ensaios de eletrodeposição foi feita a pesagem do cátodo em balança analítica, bem como a medida da espessura da placa por um micrômetro digital.

#### 4.1.2 Especificação Metálica e Banho Eletrolítico

A especificação metálica consistiu em avaliar a formação de complexos químicos em diferentes faixas de pH, de acordo com os componentes do banho eletrolítico e suas concentrações. Utilizou-se para especificação metálica o software *Hydra Medusa* que possui

uma base de dados para simular interação entre os componentes do banho, permitindo assim a determinação do pH para os ensaios.

Na preparação do banho eletrolítico foram usados reagentes com elevado grau de pureza, pesados em balança analítica e solubilizados em água destilada e deionizada. O banho eletrolítico do primeiro planejamento foi constituído de tungstato de sódio 0,03 mol/L ( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ), fonte de tungstênio; sulfato de níquel 0,2 mol/L ( $\text{NiSO}_4$ ), fonte de níquel; sulfato de ferro 0,1 mol/L ( $\text{FeSO}_4$ ), fonte de ferro; citrato de amônio 0,3 mol/L ( $(\text{NH}_4)_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ), agente complexante; ácido bórico 0,15 mol/L ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) utilizado no banho como agente amorfizante e 1-dodecil-sulfato de sódio  $1 \cdot 10^{-4}$  mol/L, que tem a função de surfactante. No segundo planejamento experimental usou-se metade dessas concentrações, e o terceiro planejamento manteve as concentrações do primeiro, exceto pelos íons metálicos que variaram conforme o desenho experimental apresentado no item 4.6. Os valores de concentração dos íons metálicos foram definidos com base nos valores da Tabela 3 e os resultados que os autores obtiveram em cada caso. O pH do banho foi ajustado por meio de adição de ácido nítrico ou hidróxido de amônio, de acordo com estudo preliminar de especiação química.

#### 4.1.3 Ensaios de Eletrodeposição

Para realização dos ensaios de eletrodeposição foi utilizado o sistema apresentado na Figura 7. O banho eletrolítico (1) foi posicionado na plataforma ajustável abaixo do eletrodo rotativo (4), marca AMETEK, modelo 616A, que por sua vez estava conectado ao potenciostato (5) AMETEK VersaSTAT3. Ao eletrodo rotativo foi conectado o substrato (cátodo) de aço carbono (3) previamente tratado. O contraeletrodo, também conectado ao potenciostato, é representado pela malha cilíndrica de platina (2) posicionada ao redor do substrato de forma centralizada em relação à solução de banho eletrolítico. A corrente elétrica foi aplicada pelo potenciostato de acordo com planejamento experimental, bem como a rotação do eletrodo e a temperatura do banho eletrolítico.

Após 60 minutos de ensaio, o substrato foi removido do sistema, lavado com água destilada e deionizada e após seco, foi pesado em balança analítica. A massa após eletrodeposição foi comparada com a massa inicial para definição da massa de liga eletrodepositada. A montagem do sistema consistiu em posicionar os equipamentos adequadamente: garantiu-se que a placa metálica onde será feita a eletrodeposição não colidisse com o eletrodo cilíndrico de platina que fica ao redor dela, posicionou-se os cabos

para formação do circuito: aterramento, cabo para o eletrodo de referência na malha de platina e o cabo do cátodo conectado ao potenciostato de forma a atingir o substrato. Nos casos em que houve controle de temperatura, garantiu-se banho termostático em temperatura correta e b quer com mais de 50% de seu volume mergulhado na água do banho termostático.

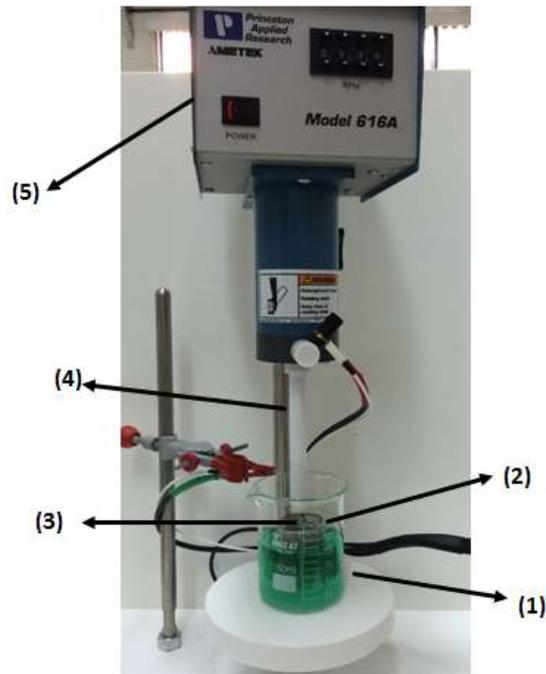


Figura7. Sistema para ensaio de eletrodeposi o.

#### 4.1.4 Eficiência de Eletrodeposi o

A eficiência faradaica de deposi o da liga Fe-Ni-W foi calculada especificamente para este sistema, de acordo com a Equa o 18.

$$\varepsilon = \frac{Q_u}{Q} \cdot 100 \quad (18)$$

em que,  $Q_u$    a carga elétrica usada para reduzir os  ions metálicos no cátodo e  $Q$    a carga elétrica total aplicada; as duas medidas em Coulombs (C) e a eficiência faradaica ( $\varepsilon$ ) em %.

A carga elétrica total  $Q$    obtida como mostra a Equa o 19.

$$Q = i \cdot t \quad (19)$$

Na qual,  $i$  é a corrente elétrica (A) e  $t$  o tempo em segundos.

A carga elétrica  $Q_u$ , por sua vez, é dada pelas equações 20, 21, 22 e 23.

$$Q_{Fe} = \frac{n_{Fe} \cdot m_{Fe} \cdot F}{M_{Fe}} \quad (20)$$

$$Q_{Ni} = \frac{n_{Ni} \cdot m_{Ni} \cdot F}{M_{Ni}} \quad (21)$$

$$Q_W = \frac{n_W \cdot m_W \cdot F}{M_W} \quad (22)$$

$$Q_u = Q_{Fe} + Q_{Ni} + Q_W \quad (23)$$

onde,  $m$  é a massa em gramas de cada metal,  $M$ , a massa molar (g/mol),  $n$  é o número de elétrons trocados nas reações de eletrodeposição e  $F$  é a constante de Faraday igual a 96.485,34 C/mol.

## 4.2 Planejamento Experimental

O planejamento experimental fatorial possibilita que os parâmetros avaliados fossem investigados ao mesmo tempo, com o menor número de experimentos possível e ainda favoreceu uma análise de qual variável independente interferiu mais na eficiência de deposição e resistência à corrosão. Nessa avaliação foram usados dois níveis e os planejamentos possuem 2 ou 3 fatores. Esse método permitiu uma análise objetiva e conclusões científicas bastante apuradas, uma vez que os resultados foram analisados estatisticamente.

O planejamento experimental foi utilizado por outros autores (Baldesin et al., 2018, Costa et al., 2018, Porto et al., 2017 e Amarante et al., 2017) para obtenção de ligas metálicas, variando os parâmetros operacionais do processo de eletrodeposição.

Para desenvolver e otimizar a eletrodeposição da liga metálica de Ni-Fe-W, foram realizados três planejamentos experimentais. O primeiro deles, com caráter preliminar foi um planejamento 2<sup>3</sup> com ponto central em triplicata, denominado de Planejamento 1. Nesse planejamento foram avaliadas a temperatura, a densidade de corrente elétrica e a rotação do cátodo. Para esse primeiro planejamento as concentrações dos metais no banho eletrolítico foram constantes, conforme descrito no item 4.1.2. O objetivo foi compreender quais

parâmetros físicos foram mais relevantes para a produção dessa liga, observando eficiência, aderência e resistência à corrosão. Considerando estudos da literatura, foram usados os níveis de cada variável descritos na Tabela 4 para realizar os ensaios de eletrodeposição.

Tabela 4. Planejamento Experimental 1: 2<sup>3</sup>

Parâmetros	Níveis		
	-1	0	+1
Temperatura (°C)	Ambiente (25)	47,5	70
Densidade de corrente elétrica (mA/cm <sup>2</sup> )	20	35	50
Rotação (rpm)	15	30	45

Considerando os resultados do Planejamento 1, foi estabelecido um segundo planejamento que consistiu em um planejamento fatorial 2<sup>2</sup>, com variação apenas dos parâmetros que se mostraram relevantes nos resultados do Planejamento 1. Nesse segundo planejamento, denominado Planejamento 2, a rotação do cátodo foi fixada em 45 rpm e concentrações dos íons ferro, níquel e tungstênio e demais componentes do banho eletrolítico foram fixadas em metade do valor das concentrações descritos no item 4.1.2. Os novos níveis para a temperatura e a densidade de corrente elétrica estão descritos na Tabela 5. O planejamento foi realizado em duplicata.

Tabela 5. Planejamento Experimental 2: 2<sup>2</sup>

Parâmetros	Níveis	
	-1	+1
Temperatura (°C)	60	80
Densidade de corrente elétrica (mA/cm <sup>2</sup> )	15	25

Depois de analisar o Planejamento 2, foram estabelecidos os parâmetros de processo do terceiro planejamento, variando as concentrações de ferro, níquel e tungstênio do banho eletrolítico, num planejamento fatorial 2<sup>3</sup>, denominado Planejamento 3, com ponto central em triplicata. Para o Planejamento 3 fixou-se a temperatura em 80 °C, a rotação em 45 rpm e a densidade de corrente elétrica em 15 mA/cm<sup>2</sup>. Os níveis dos parâmetros do Planejamento 3 foram listados na Tabela 6.

Tabela 6. Planejamento Experimental 3: 2<sup>3</sup>

Parâmetros (mol/L)	Níveis		
	-1	0	+1
Concentração de Sulfato de Ferro	0,01	0,055	0,10
Concentração de Sulfato de Níquel	0,01	0,105	0,20
Concentração de Tungstato de Sódio	0,03	0,120	0,21

### 4.3 Morfologia

Foram realizadas análises da microestrutura para verificar microtrincas, pequenas bolhas que podem interferir na aderência da liga metálica ao substrato e também padrão da formação da estrutura – cristalina ou amorfa. Além disso, obteve-se as composições percentuais mássicas das ligas, a partir das quais foi possível quantificar o ferro, o níquel e o tungstênio nas ligas. Para tanto, foram realizadas as análises de Microscopia Eletrônica de Varredura, Difração de Raio X (DRX) e Energia Dispersiva de Raios X (EDX). Outros autores usaram estas análises em seus respectivos trabalhos para quantificar e discutir seus resultados. É o caso de He et al., 2006 e 2007, Rao et al., 2007, Oliveira et al., 2015, Ribić-Zelenović et al., 2012, Donten et al., 2000.

As imagens obtidas no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) são produzidas por um microscópio do tipo LEO, modelo LEO 440i. As ampliações obtidas foram de 100, 1000 e 5000 vezes, e pelo menos uma delas foi usada para realização de um mapeamento dos metais que compõe a liga (Fe, Ni e W). A análise de EDX foi realizada no detector acoplado à câmara de vácuo do MEV. Esse detector foi capaz de medir a energia contida nos orbitais dos átomos, determinando os elementos químicos em três regiões da superfície da liga de Fe-Ni-W, denominados Região 1 que corresponde ao canto superior direito, Região 2 que foi o centro e Região 3 localizada no canto inferior esquerdo da amostra. O equipamento utilizado para a análise de DRX foi da marca Philips, modelo X'PERT com a radiação  $K\alpha$  do cobre, o comprimento de onda 1,54 Å, a tensão de 40 Kv, a corrente elétrica de 40 mA, o tamanho do passo 0,02 ° com velocidade 0,05 °/s, e ângulo 2 $\theta$  variando de 35 até 90 °. Todos os equipamentos para essas análises pertencem ao Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP (LRAC/FEQ/UNICAMP).

#### 4.4 Determinação da Aderência do Revestimento

Também foi avaliada a aderência das amostras, que pode estar relacionada com a corrosão, segundo He et al., 2006 e 2007. Para a determinação da aderência, as amostras foram submetidas ao método de corte em grade, com dispositivo específico de acordo com a norma NBR 11003 da ABNT (2009). Esse dispositivo de corte é um conjunto de seis gumes com distância de 2 mm, conforme Figura 8.

Na execução deste ensaio foi selecionada a área mais plana possível, livre de imperfeições, limpa e seca do revestimento de Fe-Ni-W. A espessura da área, na qual foi determinada a aderência, foi medida em micrômetros ( $\mu\text{m}$ ), conforme ABNT NBR 10443. Com o dispositivo da Figura 8, foram feitos cortes cruzados em ângulo reto na liga metálica, formando uma grade de 25 quadrados. Os cortes foram realizados com um movimento uniforme e contínuo. O substrato foi observado por meio de uma lupa de ampliação mínima de sete vezes (ABNT, 2009).

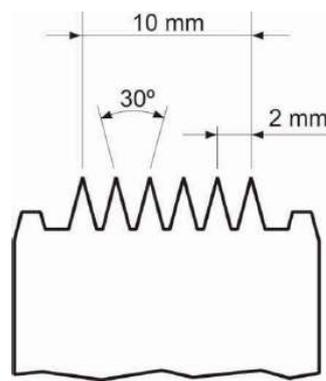


Figura 8. Dispositivo de corte cruzado (ABNT, 2009).

Após a realização dos cortes cruzados, utilizou-se uma fita adesiva de largura de 25 mm, espessura de 0,2 mm, adesão mínima ao aço de 55 gf/mm e resistência à tração mínima de 4,6 kgf/mm, removendo uma volta completa da fita no início de cada série de ensaios, que não foi utilizada e destacando de maneira uniforme e contínua, 10 cm de fita, que foi aplicada sobre a área quadriculada em um dos sentidos dos cortes (ABNT, 2009).

Em seguida, a fita foi alisada com o dedo na área quadriculada e depois se esfregou uma borracha no sentido longitudinal da fita para obtenção de uniformidade da fita aplicada. A fita foi removida no intervalo de 1 min a 2 min da aplicação, puxando-a firme e continuamente com uma velocidade aproximada de 20 cm/s e um ângulo tão próximo de 180° quanto possível. Na avaliação da área riscada, quanto ao destacamento, logo após a remoção

da fita, classificou-se a aderência de acordo com a Figura 9, adaptada da NBR 11003 (ABNT, 2009).

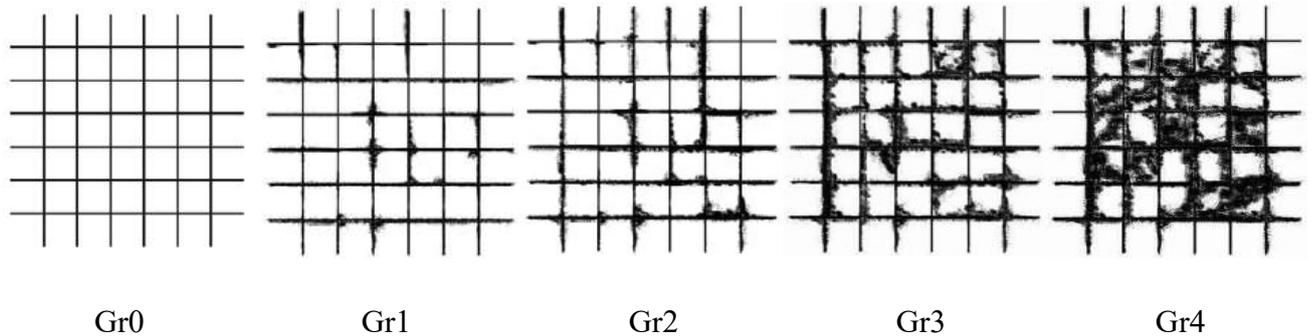


Figura 9. Destacamento da área quadriculada: Gr0 – sem destacamento; Gr1 – em torno de 5%; Gr2 – em torno de 15 %; Gr3 – em torno de 35 %; Gr4 – em torno de 65 %.

#### 4.5 Ensaios de Corrosão

Os ensaios de corrosão são realizados com os ânodos provenientes dos ensaios de eletrodeposição, placas de aço carbono revestidas com depósitos de ligas de Fe-Ni-W. O banho corrosivo foi composto de soluções de NaCl 3%, simulando água do oceano. He et al., 2006 e Sriraman et al., 2007 também usaram como meio corrosivo soluções salinas. O sistema empregado está descrito na Figura 10.

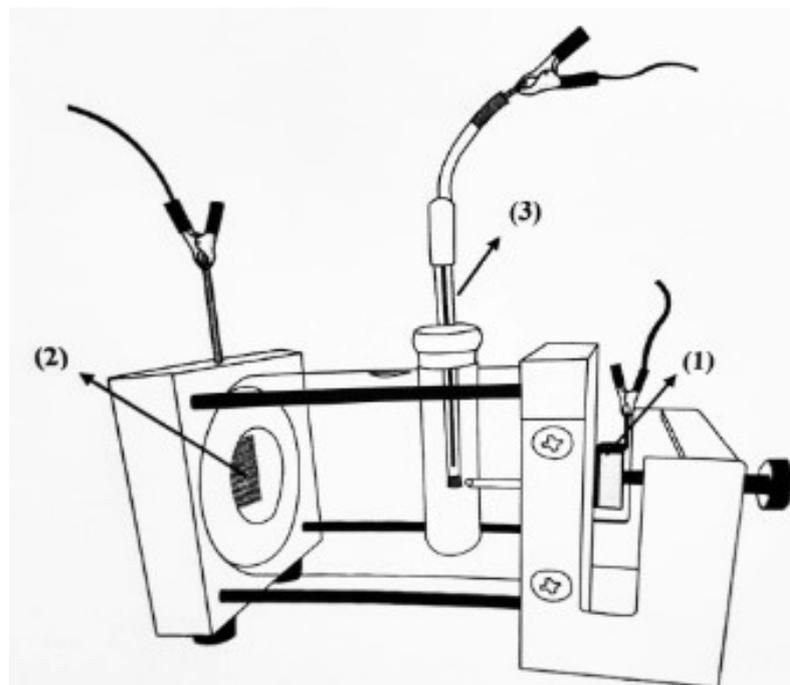


Figura 10. Sistema da célula para ensaio de corrosão

A placa de aço com revestimento metálico foi posicionada na extremidade do sistema (1), e a área circular em contato com a solução corrosiva foi de 1 cm<sup>2</sup>. A solução corrosiva por sua vez foi colocada no interior da célula em um volume que ultrapassava o nível do eletrodo de trabalho e do contraeletrodo (2), malha quadrada de platina. O eletrodo de referência (3) foi direcionado à placa de aço por meio de um capilar de Luggin a fim de minimizar a polarização ôhmica. Este sistema foi aterrado e conectado ao potenciostato que varreu uma faixa de potenciais pré-definidas e registrou as correspondentes correntes elétricas. Dessa forma, a curva de Tafel foi traçada, resistência à polarização definida e os testes de impedância foram realizados.

Nos três ensaios corrosivos foi utilizado o potenciostato VersaSTAT 3, e antes de iniciar as medições, o sistema foi colocado em circuito aberto até atingir o equilíbrio. O equilíbrio foi verificado por meio da estabilidade do valor de potencial do sistema, que demandava em média uma hora para ser alcançado.

Os ensaios de polarização potenciodinâmica foram realizados no intervalo de -0,02 V a 0,02 V, com velocidade de varredura de 1 mV/s. Foi possível, assim, obter a corrente de corrosão ( $I_{corr}$ ) e a resistência à polarização ( $R_p$ ) das ligas metálicas testadas. Para obtenção das curvas de Tafel utilizou-se intervalo de -0,25 V a 0,25V e mesma velocidade de varredura do ensaio de polarização, ou seja 1 mV/s. Pela curva de Tafel foram obtidos a  $I_{corr}$ , beta anódico ( $b_a$ ) e beta catódico ( $b_c$ ) e a partir desses valores a  $R_p$  pôde ser calculada. Nos ensaios de impedância eletroquímica foi aplicada uma corrente alternada em torno do valor de corrente de corrosão determinado pelos ensaios de polarização potenciodinâmica. A perturbação de amplitude utilizada foi 10 mV numa faixa de frequência de 0,01 Hz a 10000 Hz.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste item serão apresentados os resultados conforme os objetivos propostos. A descrição da influência dos parâmetros do processo de eletrodeposição bem como a identificação dos parâmetros mais adequados para otimizar eficiência de eletrodeposição para as ligas de Fe-Ni-W são discutidas no item 5.2.1. Os resultados de DRX, MEV e EDX são apresentados para análise de morfologia, cristalinidade e composição tratada nos itens 5.2.4, 5.3.3 e 5.4.3 para os três planejamentos realizados. A resistência à corrosão em meio NaCl 3% e aderência das ligas também foi apresentado e discutido conforme itens 5.2.2, 5.2.3, 5.3.1, 5.3.2, 5.4.1 e 5.4.2.

Ao longo da apresentação dos resultados é possível observar que as ligas metálicas tiveram suas propriedades melhoradas com o desenvolvimento do trabalho, chegando nas melhores condições no último planejamento.

### 5.1 Especificação Metálica

Para definição do pH mais adequado para o banho eletrolítico, foi realizada a especificação química, que mostrou a fração de cada complexo formado em função do pH. Os fatores que influenciaram a especificação química foram a concentração dos metais, força iônica e o pH. Os íons citrato são agentes complexantes, adicionados ao banho eletrolítico com a função de formar os complexos de ferro e níquel. Se o pH estiver adequado, estes complexos poderão potencializar a eficiência de deposição.

Na Figura 11 foi apresentada a especificação química dos íons de ferro, níquel e tungstênio, para as respectivas concentrações 0,1 mol/L, 0,2 mol/L e 0,03 mol/L, que foram usadas no banho eletrolítico do Planejamento 1, e em um dos ensaios do Planejamento 3. Observou-se na Figura 11B que o citrato de ferro se apresentou em maior fração molar entre os pHs 4-9, apresentando valor máximo em 7,7. Na Figura 11B, o citrato de níquel foi obtido em pHs entre 4-8, sendo a maior fração desse complexo em pH 7,0. Na Figura 11C, o paratungstato de sódio, se mostrou em altas frações molares nos pHs entre 6,5-8,5 e maior fração em pH 7,8. Considerando um valor intermediário que atendeu às três faixas de pH e foi o mais próximo possível dos valores máximos de fração dos complexos, o pH do banho eletrolítico foi ajustado com hidróxido de amônio ou ácido nítrico para 7,5.

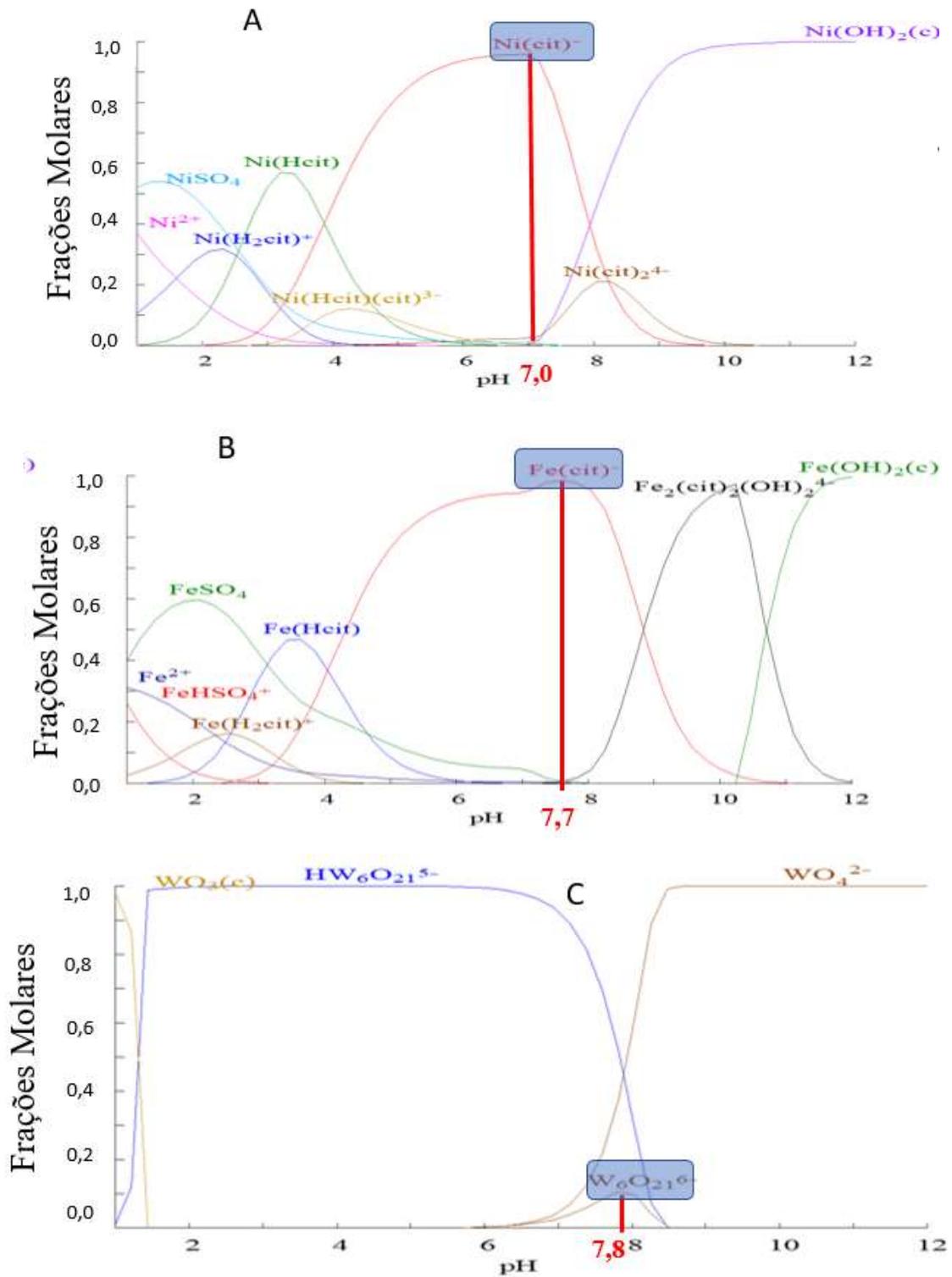


Figura 11. Espécies em função do pH:

A) Níquel 0,2 mol/L B) Ferro 0,1 mol/L C) Tungstênio 0,03 mol/L.

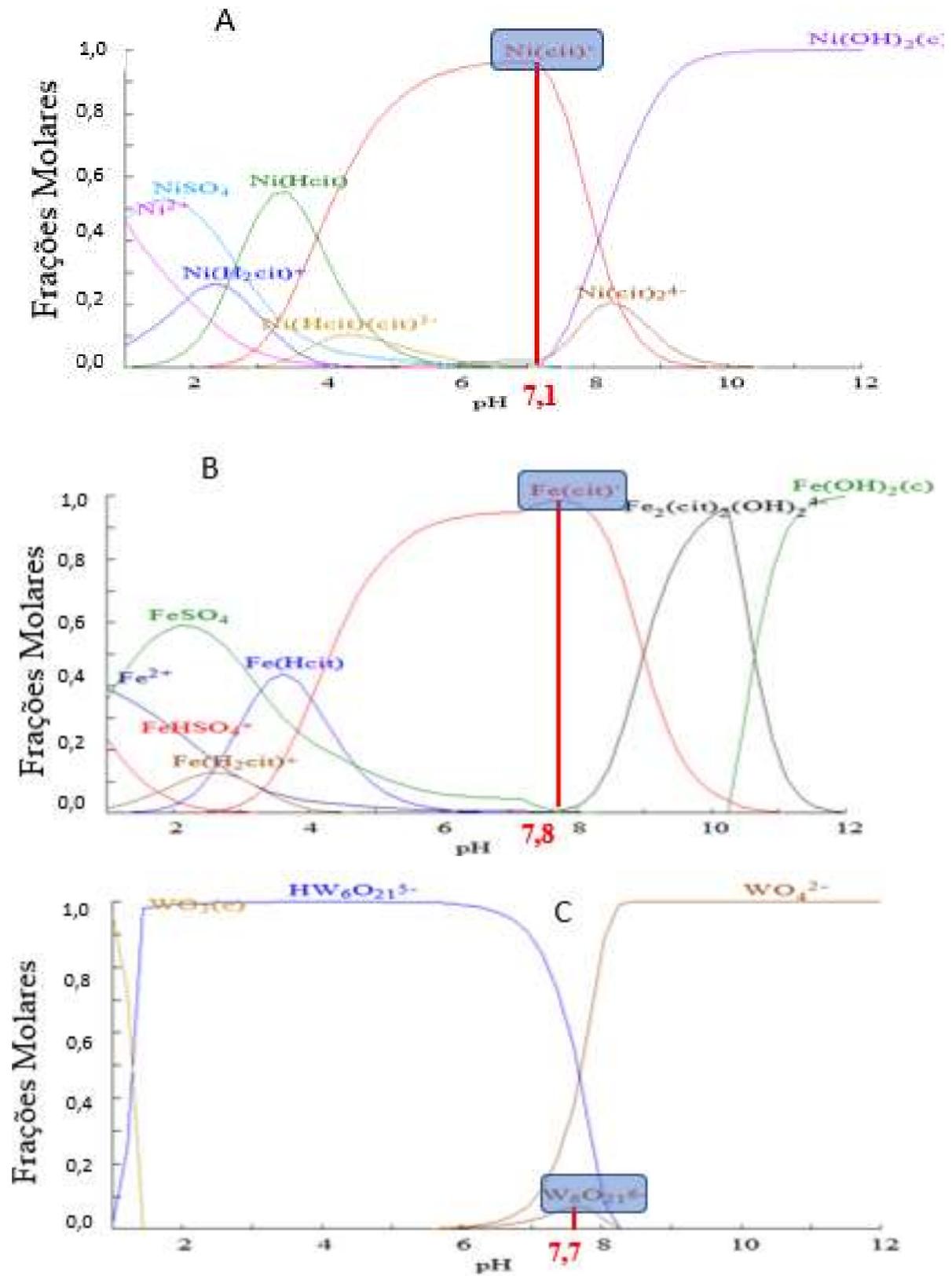


Figura 12. Espécies em função do pH:

A) Níquel 0,1 mol/L B) Ferro 0,05 mol/L; C) Tungstênio 0,015 mol/L.

Na Figura 12, as espécies químicas de ferro, níquel e tungstênio foram apresentadas, para as concentrações de 0,05 mol/L, 0,1 mol/L e 0,015 mol/L, respectivamente. Tais concentrações foram usadas no Planejamento 2. Nesse caso, os valores de pH ideal para cada metal se alteraram um pouco, sendo aproximadamente 7,1 para o níquel, 7,8 para o ferro, e 7,7 para o tungstênio. Porém, para fins de comparação com o Planejamento 1, o pH de 7,5 foi mantido, atendendo à formação de complexos de eletrodeposição de todos os metais da liga.

Diagramas de especiação metálica também foram feitos para as várias concentrações de ferro, níquel e tungstênio do Planejamento 3. Todavia, com a variação dessas concentrações, foram mínimas as diferenças obtidas nos diagramas, sendo esses muito similares aos diagramas das Figuras 11 e 12. Assim, o pH de 7,5 foi mantido conforme as análises apresentadas para os Planejamentos 1 e 2.

## 5.2 Ligas de Fe-Ni-W do Planejamento 1

### 5.2.1 Eficiência de deposição de Fe-Ni-W do Planejamento 1

Os ensaios do Planejamento 1 foram realizados em ordem aleatória, sendo as eficiências e parâmetros descritos na Tabela 7. As eficiências foram calculadas após os resultados de EDX. Os valores de eficiência para este planejamento variaram entre 40 - 60 %, o que absolutamente parece não ser elevado, contudo, para esta liga, quando se compara com dados da literatura, observa-se que na verdade são eficiências maiores do que o comum. Oliveira et al., 2015, por exemplo conseguiram 34 % como maior eficiência e Donten et al., 2000 alcançaram apenas 11 %. O maior valor de eficiência deste planejamento foi 57,9 %, observado para o ensaio 7, cujos parâmetros de obtenção foram densidade de corrente de 20 mA/cm<sup>2</sup>, 25 °C e 15 rpm de rotação.

Com esses resultados, é possível estimar os efeitos, e assim o modelo descrito na Equação 24, que permitiu calcular a eficiência ( $\varepsilon$ ) a partir da rotação ( $\omega$ ), temperatura (T) e densidade de corrente elétrica (i) nos intervalos dos níveis do Planejamento 1.

$$\varepsilon = 49 + 1,9\omega + 0,29T - 5,9i - 0,55\omega.T - 1,95\omega.i + 6,95i.T \quad (24)$$

Observou-se que a Equação 24 prediz uma reta, conforme o gráfico da Figura 13. A tendência dos pontos experimentais neste gráfico seguiu a mesma direção da reta predita pela Equação 24. Dois experimentos do ponto central tiveram valores de eficiência próximos de 50%, enquanto um desses apresentou aproximadamente 46% de eficiência. Com esse

resultado, deduz-se que provavelmente esse os dois valores similares de eficiência do ponto central estejam mais condizentes.

Tabela 7. Eficiências faradaicas de eletrodeposição obtidas no Planejamento 1

Ensaio	Densidade de corrente elétrica (mA/cm <sup>2</sup> )	Temperatura (T°C)	Rotação (rpm)	Eficiência (%)
1	50	70	45	49,8
2	50	70	15	50,6
3	50	25	45	43,3
4	50	25	15	42,6
5	20	70	45	50,9
6	20	70	15	47,4
7	20	25	45	57,9
8	20	25	15	53,9
9	35	47,5	30	50,5
10	35	47,5	30	49,8
11	35	47,5	30	45,6

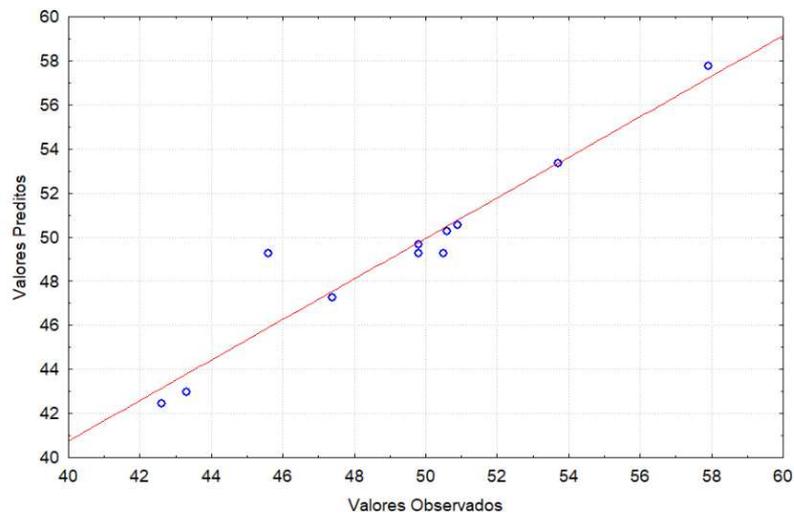


Figura 13. Valores preditos vs observados de eficiência de deposição para o Planejamento 1

O gráfico de Pareto apresentado na Figura 14 indicou que a densidade de corrente elétrica isolada e combinada com a temperatura teve efeito significativo, com 95% de confiança. Como o efeito da densidade de corrente elétrica foi negativo, conforme a densidade de corrente elétrica diminuiu, a eficiência de deposição aumentou. A combinação dos efeitos de temperatura e densidade de corrente elétrica influenciou positivamente na eficiência, ou

seja, quando a densidade de corrente elétrica diminuiu e a temperatura diminuiu, a eficiência de deposição aumentou, pois, esse efeito combinado foi positivo.

O aumento da eficiência com a redução da densidade de corrente elétrica não é um resultado esperado. Segundo Oliveira et al., 2015 que estudou ligas de Fe-Ni-W, conforme se aumenta a densidade de corrente elétrica, a eficiência faradaica também aumenta. Em ligas de Ni-Mo, ao se diminuir a densidade de corrente elétrica, a eficiência faradaica também diminui, como verificado por Donten et al., 2004. Este resultado faz com que as ligas desenvolvidas neste trabalho sejam mais interessantes para implementar industrialmente, uma vez que ao se reduzir a corrente elétrica a eletrodeposição se maximize em termos de eficiência, reduzindo potencialmente o consumo de energia, e assim o custo de produção. Em geral as indústrias setam os valores máximos de densidade de corrente elétrica a fim de obterem os melhores resultados e em menor tempo. Contudo, este resultado mostra que nem sempre essa prática é a mais indicada.

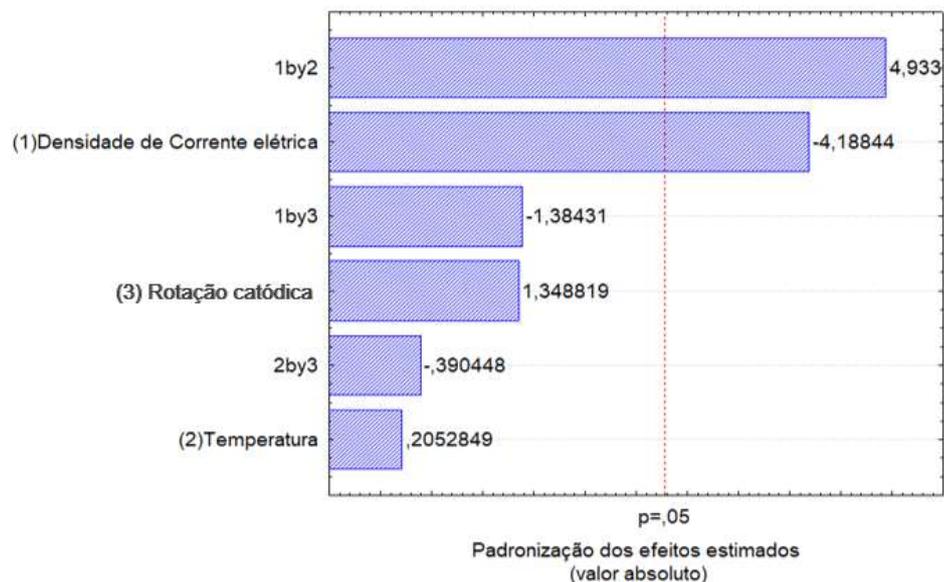


Figura 14. Gráfico de Pareto para avaliação de significância estatística dos efeitos calculados para eficiência de eletrodeposição do Planejamento 1.

### 5.2.2 Aderência de Fe-Ni-W do Planejamento 1

Foram realizados testes de aderência para todas as amostras segundo a norma ABNT NBR 11003 para corte em grade (método B), e o resultado foi que nenhuma liga demonstrou aderência nesse método. Todas apresentaram graduação Gr<sub>4</sub> que é a pontuação para “menos aderente” da escala. Contudo, avaliou-se também qualitativamente, além da

norma, a aderência das ligas antes de iniciar os testes. O padrão foi identificar quanto da liga ainda estava presa nas amostras, e na maioria das amostras quase todo o metal eletrodepositado já havia se desprendido. Os depósitos que não se desprenderam das placas foram obtidos a partir dos ensaios 5, 7 e 8, como se observa nas imagens das Figuras 15, 16 e 17. Na literatura, é visto que aderência e resistência à corrosão estão relacionados (He et al., 2007, He et al., 2006), portanto foram escolhidos estes 3 depósitos para repetição com alteração no método do tratamento do substrato. A proposta seria confirmar as suspeitas de estas serem as melhores ligas para seguir com análises de corrosão e caracterização a fim de se obter respostas para otimização no próximo planejamento. Foi verificado a partir da análise de eficiência de deposição no item 5.2.1 que estas foram as ligas com maiores eficiências catódicas, endossando as boas propriedades destes revestimentos.

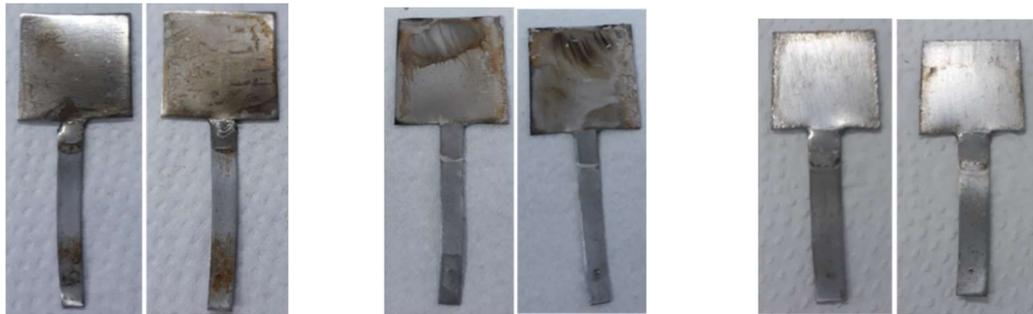


Figura 15. Depósito do Ensaio 5    Figura 16. Depósito do Ensaio 7    Figura 17. Depósito do Ensaio 8

Os ensaios 5, 7 e 8 foram repetidos a fim de se confirmar aderência e brilho obtidos. Foram consideradas nas repetições dos ensaios as mesmas condições de operação e parâmetros de processo, alterando-se o pré-tratamento químico e a secagem do substrato de (1) para (3), conforme o item 4.1.1. O tratamento (2) foi realizado sem sucesso, pois não houve eletrodeposição nesse caso.

Com o novo procedimento verificou-se uma deposição mais uniforme e aderente para as ligas obtidas nos ensaios 5, 7 e 8: graduação de aderência  $Gr_0$ ,  $Gr_0$  e  $Gr_2$  na norma ABNT NBR 11003, respectivamente, conforme Figuras 18, 19 e 20. Com estas três ligas, foram realizados ensaios de corrosão, e caracterização por MEV, EDX e DRX.



Figura 18. Depósito da repetição do Ensaio 5



Figura 19. Depósito da repetição do Ensaio 7



Figura 20. Depósito da repetição do Ensaio 8

### 5.2.3 Resistência à corrosão de Fe-Ni-W do Planejamento 1

Os ensaios de corrosão foram conduzidos com três ligas escolhidas neste planejamento de acordo com a melhor aderência obtida. Os resultados foram analisados comparativamente usando três diferentes métodos, que indicaram o mesmo resultado. A Tabela 8 sumariza os parâmetros  $I_{\text{corr}}$  ( $\mu\text{A}$ ) e  $R_p$  ( $\Omega$ ) obtidos por dois destes métodos: extrapolação de Tafel pela curva de polarização para obtenção da corrente de corrosão e cálculo da resistência à polarização; e obtenção de  $R_p$  com a obtenção do coeficiente da reta no eixo E (mV) vs. i ( $\mu\text{A}$ ) (RPL).

Tabela 8. Parâmetros indicativos de resistência à corrosão obtidos pelos métodos de Tafel e RPL para os experimentos 5, 7 e 8 do Planejamento 1

Exp	Tafel		RPL	
	$I_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}$ )	$R_p$ ( $\Omega$ )	$I_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}$ )	$R_p$ ( $\Omega$ )
Exp 5	37,7	811	32,1	677
Exp 7	60,1	691	55,9	389
Exp 8	39,1	757	40,0	544

Para um revestimento mais resistente à corrosão,  $R_p$  deve ser a maior possível e, inversamente proporcional,  $I_{\text{corr}}$  deve ser a menor possível. Nesse caso, comparando as correntes de corrosão obtidas pelo método de Tafel, observa-se que a amostra obtida no experimento 5 apresenta a menor de todas 37,7  $\mu\text{A}$ , bem como para o mesmo método, a mesma amostra apresenta a maior resistência à polarização 811  $\Omega$ . No caso do método de resistência à polarização (RPL), a resistência à corrosão é a maior quando comparada com o valor pros outros ensaios 677  $\Omega$ , e a corrente de corrosão é a menor com valor de 32,1  $\mu\text{A}$ . Isso indica que a amostra obtida pelo experimento 5 possui maior resistência à corrosão dentre as três amostras analisadas.

Na literatura, para corrosão da liga de Fe-Ni-W em ambiente salino, são encontradas correntes de corrosão de  $7 \mu\text{A}$  (OLIVEIRA et al, 2015) e  $27 \mu\text{A}$  (SRIRARAMAN et al, 2007), e resistência à polarização de  $14000 \Omega$  (OLIVEIRA et al, 2015) e  $436 \Omega$  (SRIRARAMAN et al, 2007). Não se pode dizer, portanto, que a liga do experimento 5 é mais resistente à corrosão do que as encontradas na literatura, porque nem todos os dados indicativos de corrosão são superados por ela, já que Oliveira et al, 2015 estudam uma liga com resistência à polarização maior, e os dois artigos apresentam corrente de corrosão menor do que a encontrada neste trabalho.

Na Figura 21 foram apresentados os gráficos que permitiram obter os dados da Tabela 8, sendo o gráfico da Figura 21A a curva de Tafel e o da Figura 21B a reta de resistência à polarização. Na Figura 21A, observa-se que a curva de polarização que se posiciona mais à direita em relação ao eixo do potencial (E), se mostra mais resistente à corrosão, que é o caso do experimento 5. Na Figura 21B, a reta que possui a maior inclinação deveria ter o maior valor de resistência à corrosão, uma vez que o potencial deveria ser igual à multiplicação entre resistência e corrente. Dessa forma, observando-se que a curva do experimento 5 é a mais inclinada, conclui-se que este o revestimento obtido no ensaio 5 possui a maior resistência à polarização e, portanto, é o mais resistente à corrosão.

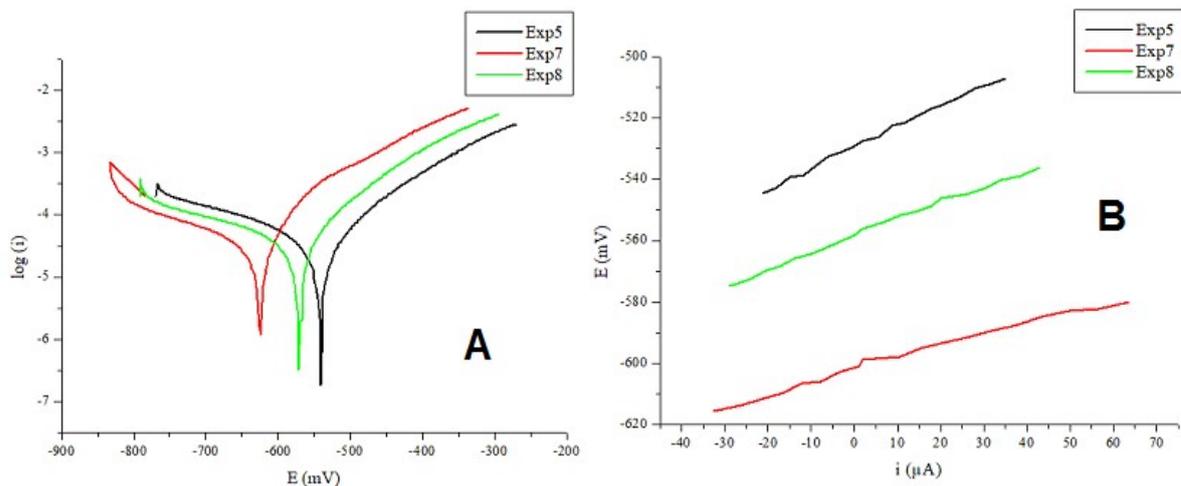


Figura 21. (A) Curva de Polarização e (B) reta de resistência à polarização para os revestimentos dos ensaios 5, 7 e 8 do Planejamento 1.

As curvas de impedância de Nyquist foram apresentadas na Figura 22A juntamente com o circuito elétrico equivalente para o experimento que apresentou maior resistência à corrosão na Figura 22B. Observou-se que o maior  $R_p$  correspondeu à amostra do

experimento 5, com aproximadamente  $250 \Omega$ , indicando que essa amostra é mais resistente à corrosão do que as demais.  $R_e$  é muito próximo de zero, indicando que a indução não tem grande importância nos termos resistivos.  $I_{corr}$  calculada através de  $R_p$  com a perturbação do potencial aplicada no sistema se aproxima dos valores encontrados por meio dos demais métodos de análise da corrosão.

Uma vez que todos os métodos apontaram o mesmo resultado, concluiu-se com precisão científica que a liga obtida no experimento 5 é mais resistente à corrosão dentre as ligas testadas obtidas pelo Planejamento 1. Desta forma, o Planejamento 2 partiu dos parâmetros do experimento 5 ( $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $15 \text{ m A/cm}^2$  e  $45 \text{ rpm}$ ) para aperfeiçoar suas características e aumentar a resistir à corrosão da liga de Fe-Ni-W.

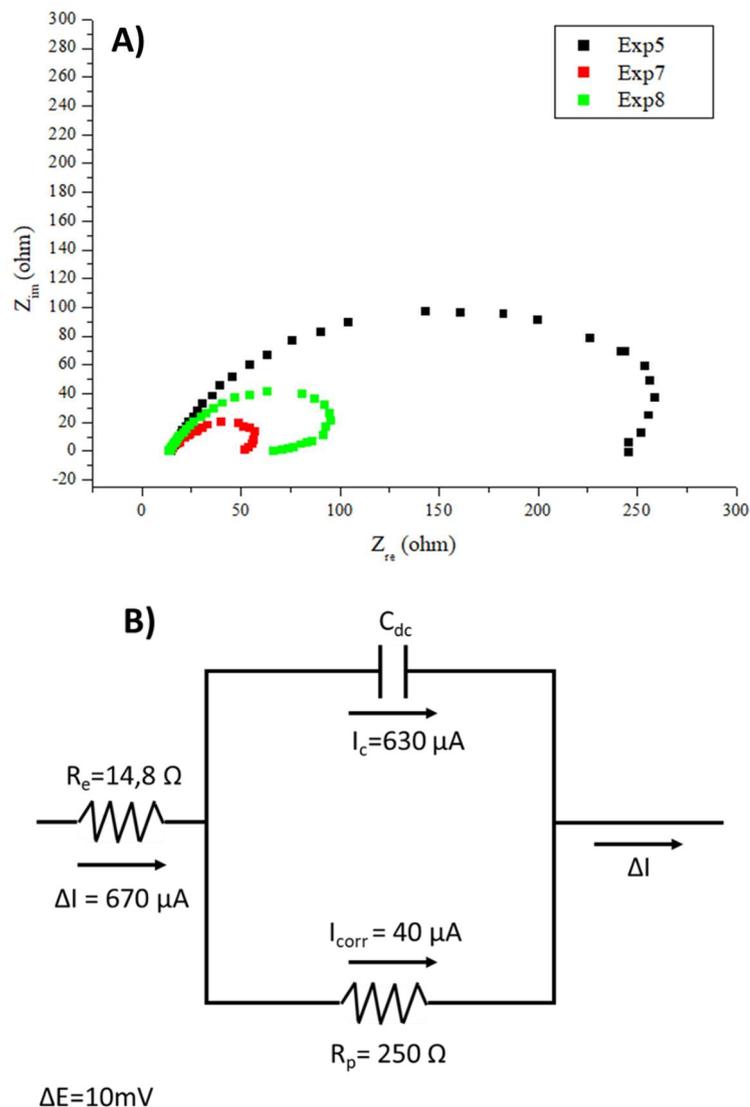


Figura 22. A) Impedância de Nyquist para os experimentos 5, 7 e 8 do Planejamento 1  
 B) Circuito equivalente para o experimento 5.

## 5.2.4 Características de Fe-Ni-W do Planejamento 1

### 5.2.4.1 Homogeneidade e composição química

As análises realizadas com a técnica de EDX (Energia dispersiva de Raios X) possibilitaram determinar a composição da superfície dos recobrimentos em diversos pontos da placa. Desta forma, foi possível avaliar se as amostras foram uniformes em termos de composição, e definir qual seria a composição média de cada liga, relacionando o percentual de tungstênio com a resistência à corrosão. A Tabela 9 apresentou os dados de composição em três diferentes pontos, e a média deles.

Tabela 9. Composição química das ligas metálicas Fe-Ni-W do Planejamento 1 medida em três regiões

Exp	Composições da superfície das ligas metálicas (%)											
	Região 1			Região 2			Região 3			Média		
	Fe	Ni	W	Fe	Ni	W	Fe	Ni	W	Fe	Ni	W
Exp 5	25	53	23	31	42	28	29	42	29	28	45	27
Exp 7	32	42	26	44	28	28	40	32	28	39	34	27
Exp 8	44	29	26	48	27	26	41	34	25	44	30	26

Em todas as amostras do Planejamento 1, observou-se que há regiões em que a composição se mostrou não homogênea. Isso pode ter ocorrido porque a corrente elétrica se distribuiu na amostra de forma não homogênea, concentrando-se nas bordas e gerando, nessa regiões, um depósito poroso e com pouca aderência, além da composição distinta do restante. Esse fenômeno é conhecido como “efeito de borda”.

Na Tabela 9 verificou-se que o percentual médio de tungstênio não variou muito de um experimento para o outro, sendo obtido na amostra 5 valor de 27%. Nessa amostra o percentual de ferro foi 30% e de níquel 42%. De acordo com a literatura, Oliveira et al., 2015, He et al., 2006, He et al., 2007 e Sriraman et al., 2007, encontraram valores de 40%, 35%, 18% e 9,2% de percentual de tungstênio para as ligas mais resistentes à corrosão dos respectivos trabalhos.

### 5.2.4.2 Cristalinidade

As estruturas amorfas são formadas por arranjos estruturais aleatórios e desordenados, sem presença de cristais e alguns defeitos estruturais que as ligas cristalinas por

vezes podem apresentar. As ligas metálicas amorfas se mostram mais resistentes à corrosão, e por esse motivo elas são desejáveis. A análise de DRX foi realizada para correlacionar o tipo de estrutura com a resistência à corrosão.

Na Figura 23, pode ser observado o gráfico de DRX, que nos permitiu analisar os picos de difração e definir a estrutura de cada uma das ligas.

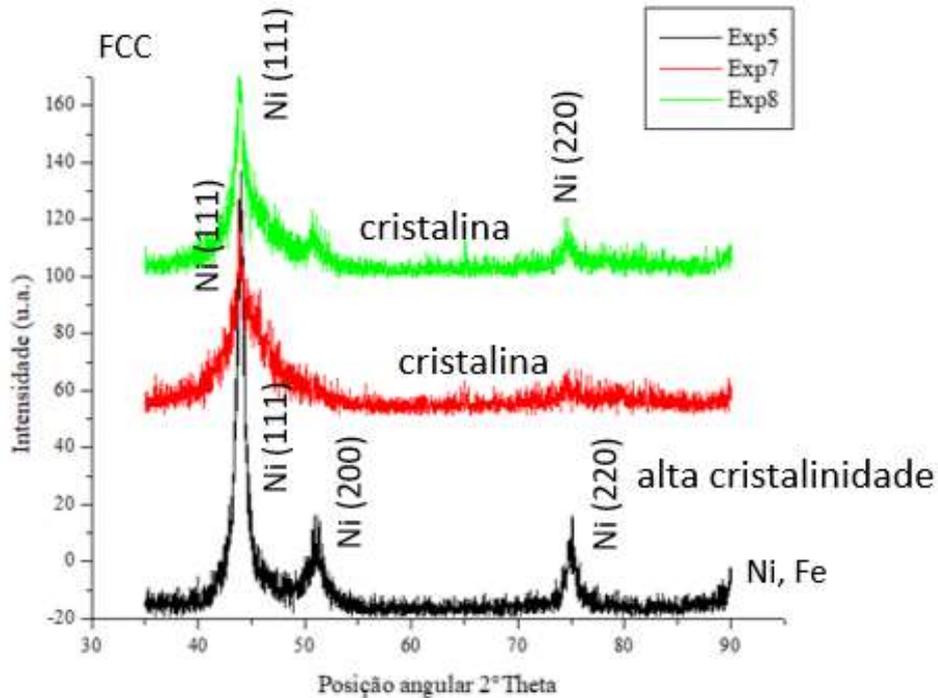


Figura 23. DRX das ligas de Fe-Ni-W dos experimentos 5, 7 e 8 do Planejamento 1.

Ribić-Zelenović et al., 2012 obtiveram estruturas cristalinas de Fe-Ni-W em pó a partir da eletrodeposição, com objetivo de desenvolver nanoestruturas. As curvas de DRX reportadas mostraram os picos bem definidos como foi visto na Figura 23. Ademais, além dos picos em 45°, 51° e 75°, observam-se outros em 92° e 98°. Rao et al., 2018, apresentaram resultados similares aos de Ribić-Zelenović et al., 2012. Oliveira et al., 2015, por sua vez, obtiveram um pico largo no gráfico de DRX, em 45°, com vários outros picos pequenos, indicando uma estrutura menos cristalina. Na Figura 23, foi possível observar que há um pico em 45°, indicando cristalinidade e presença de arranjos FCC de níquel e também, a presença de outros arranjos de Ni (111, 200 e 220). Isso indica que o tungstênio e o ferro estão dispostos nestas matrizes, de forma a gerar stress devido ao tamanho do átomo de tungstênio. Isso poderia explicar as trincas observadas nas amostras. He et al., 2007, submeteram três diferentes ligas na análise de DRX e observaram que conforme o percentual de tungstênio aumentou de 18% para 35% e 55%, a estrutura diminui a cristalinidade. Nesse caso, pode-se

concluir que todas as amostras analisadas por DRX obtidas no Planejamento 1 foram cristalinas, sendo o pico mais intenso da amostra do experimento 5 correspondendo ao resultado de maior cristalinidade. Neste caso em que os picos identificados mostram arranjos de níquel, é possível que este elemento esteja contribuindo para o aumento da resistência à corrosão. Combinando essa análise com o percentual de níquel do experimento 5 ser o maior dentre os experimentos analisados, essa hipótese ganha força.

#### 5.2.4.3 Morfologia

Nas Figuras 24, 25 e 26 tem-se as micrografias das amostras obtidas nos experimentos 5, 7 e 8 do Planejamento 1, ampliadas em 100, 1000 e 5000 vezes.

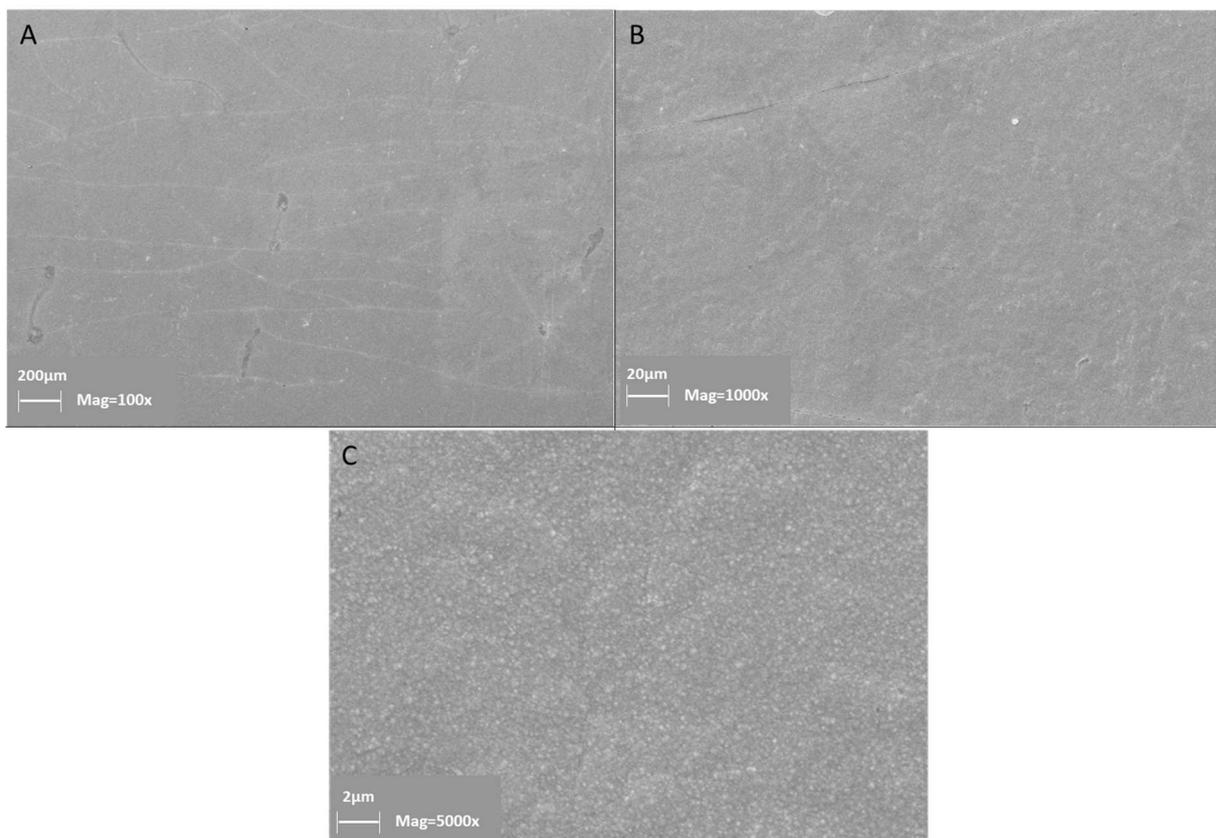


Figura 24. Micrografias das amostras obtidas por eletrodeposição referentes ao experimento 5 do Planejamento 1. A: com aumento de 100x, B: com aumento de 1000x e C: com aumento de 5000x.

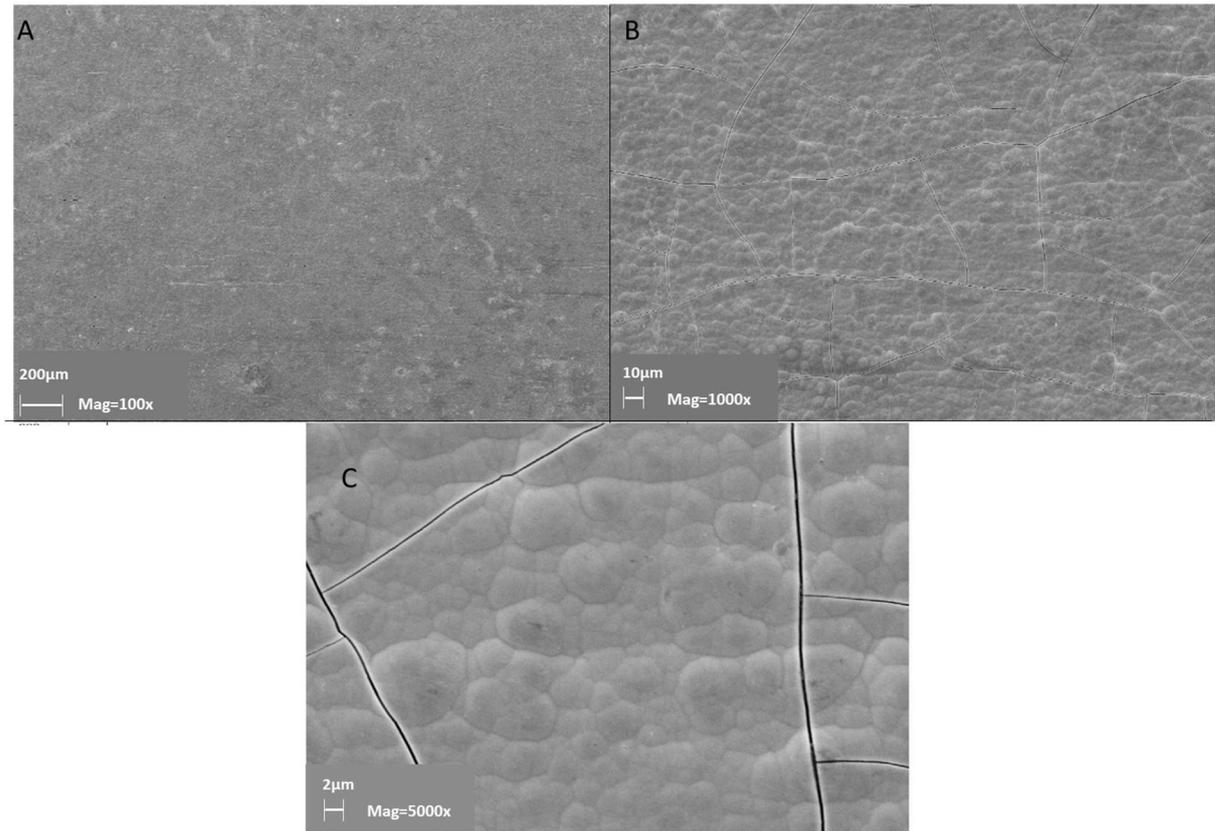


Figura 25. Micrografias das amostras obtidas por eletrodeposição referentes ao experimento 7 do Planejamento 1. A: com aumento de 100x, B: com aumento de 1000x e C: com aumento de 5000x.

Todas as amostras apresentaram trincas, e as trincas mais severas foram observadas na amostra do experimento 7, conforme imagem 25B e na amostra do experimento 5 elas foram mais superficiais, como pode ser visualizado na Figura 24. Essas trincas podem comprometer a resistência à corrosão, pois permitem a passagem do líquido corrosivo para camadas mais internas, podendo atingir a superfície do metal que foi recoberto.

O efeito de borda pode ser observado na Figura 26D, que corresponde à borda da amostra obtida no experimento 8. Pode-se notar que há camadas a mais de deposição em relação às amostras do centro presentes nas Figura 26A, 26B e 26C. A morfologia é diferente pois a imagem mostra nódulos formando camadas adicionais de eletrodeposição. Esse fenômeno pode ser explicado pelo aumento da corrente elétrica nas extremidades da placa de aço carbono.

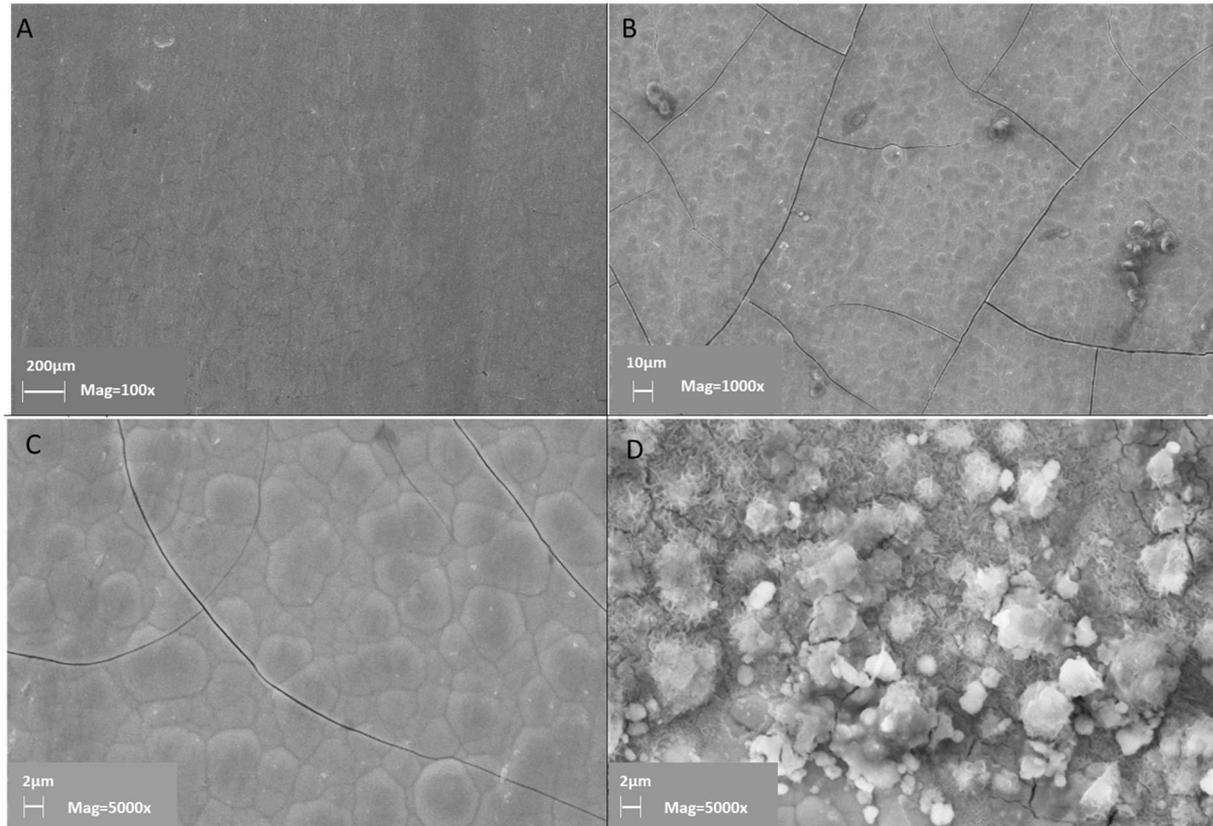


Figura 26. Micrografias das amostras obtidas por eletrodeposição referentes ao experimento 8 do Planejamento 1. A: com aumento de 100x, B: com aumento de 1000x e C e D: com aumento de 5000x.

### 5.3 Ligas de Fe-Ni-W do Planejamento 2

O segundo planejamento experimental, 2<sup>2</sup>, foi realizado na ordem aleatória. A eficiência de deposição foi avaliada para a amostra de maior resistência à corrosão, uma vez que essa informação não direcionou o aperfeiçoamento das ligas.

#### 5.3.1 Aderência de Fe-Ni-W do Planejamento 2

Foram testados para aderência segundo a norma ABNT 11003 os depósitos obtidos por eletrodeposição no Planejamento 2. Os resultados indicaram amostra do 1 como graduação Gr<sub>3</sub>, amostra do experimento 2 como graduação Gr<sub>0</sub>, amostra do experimento 3 também como graduação Gr<sub>0</sub>, e amostra do experimento 4 como graduação Gr<sub>4</sub>. Isso indica que as amostras mais aderentes deste planejamento correspondem às obtidas nos experimentos 2 e 3.

### 5.3.2 Resistência à corrosão de Fe-Ni-W do Planejamento 2

Na Tabela 10, foram apresentados os dados de corrente de corrosão e resistência à polarização, obtidos pelo método de Tafel e por polarização linear, onde também foram apresentados os parâmetros do processo de eletrodeposição, que originou cada uma das amostras testadas. As amostras foram expostas a ambiente corrosivo de NaCl 3%.

Tabela 10. Parâmetros indicativos de resistência à corrosão obtidos pelos métodos de Tafel e RPL para o Planejamento 2.

Exp	Temperatura (°C)	Densidade de Corrente elétrica (mA/cm <sup>2</sup> )	Tafel		RPL	
			I <sub>corr</sub> (μA)	R <sub>p</sub> (Ω)	I <sub>corr</sub> (μA)	R <sub>p</sub> (Ω)
Exp 1	60	15	28,2±1,7	1079±78	28,8±0,9	745±24
Exp 2	60	25	42,6±4,1	818±76	32,3±1,3	672±27
Exp 3	80	15	22,9±4,8	1411±312	23,0±5,1	969±214
Exp 4	80	25	28,2±0,35	1214±180	27,6±0,2	787±6

Pode-se dizer que a amostra do experimento 3 mostrou-se a mais resistente à corrosão. Ela apresentou a menor corrente de corrosão obtida pelo método de Tafel (22,9 ± 4,8 μA) e maior R<sub>p</sub> calculada a partir desta corrente (1411 ± 312 Ω). Além disso, a resistência à polarização obtida pelo coeficiente da reta de E vs i (método RPL) foi máxima para o experimento 3, com valor de 969 ± 214 Ω e a corrente obtida a partir desta resistência foi mínima também para o experimento 3, com valor de 23 ± 5,1 μA. Pode-se dizer que essa liga é mais resistente à corrosão do que a desenvolvida por Sririraman et al., 2007, que apresentou resistência à polarização de 436 Ω e 27 μA de corrente de corrosão, e também mais resistente em relação à liga do experimento 5 obtida no planejamento 1 deste trabalho.

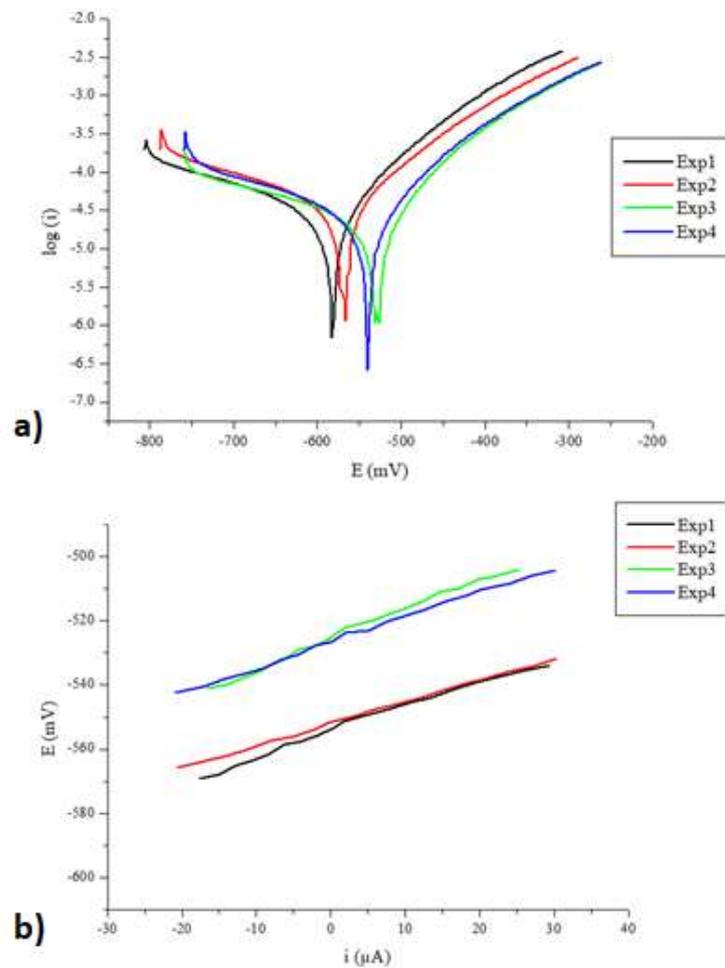


Figura 27. a) Curva de Polarização b)reta de resistência à polarização para os revestimentos do Planejamento 2.

Nota-se a partir da observação da Figura 27 (a) que os testes de polarização nas amostras mais resistentes à corrosão resultam em curvas mais à direita do gráfico, onde as curvas anódica e catódica se encontram em valores mais altos de potencial, como é o caso da curva da amostra do experimento 3. Esse mesmo comportamento foi observado no experimento 5 do planejamento 1. Outro comportamento similar ao do Planejamento 1 foi a inclinação da reta de  $E$  vs.  $i$  ser maior para a amostra com maior resistência à corrosão, como pode-se ver na Figura 27 (b).

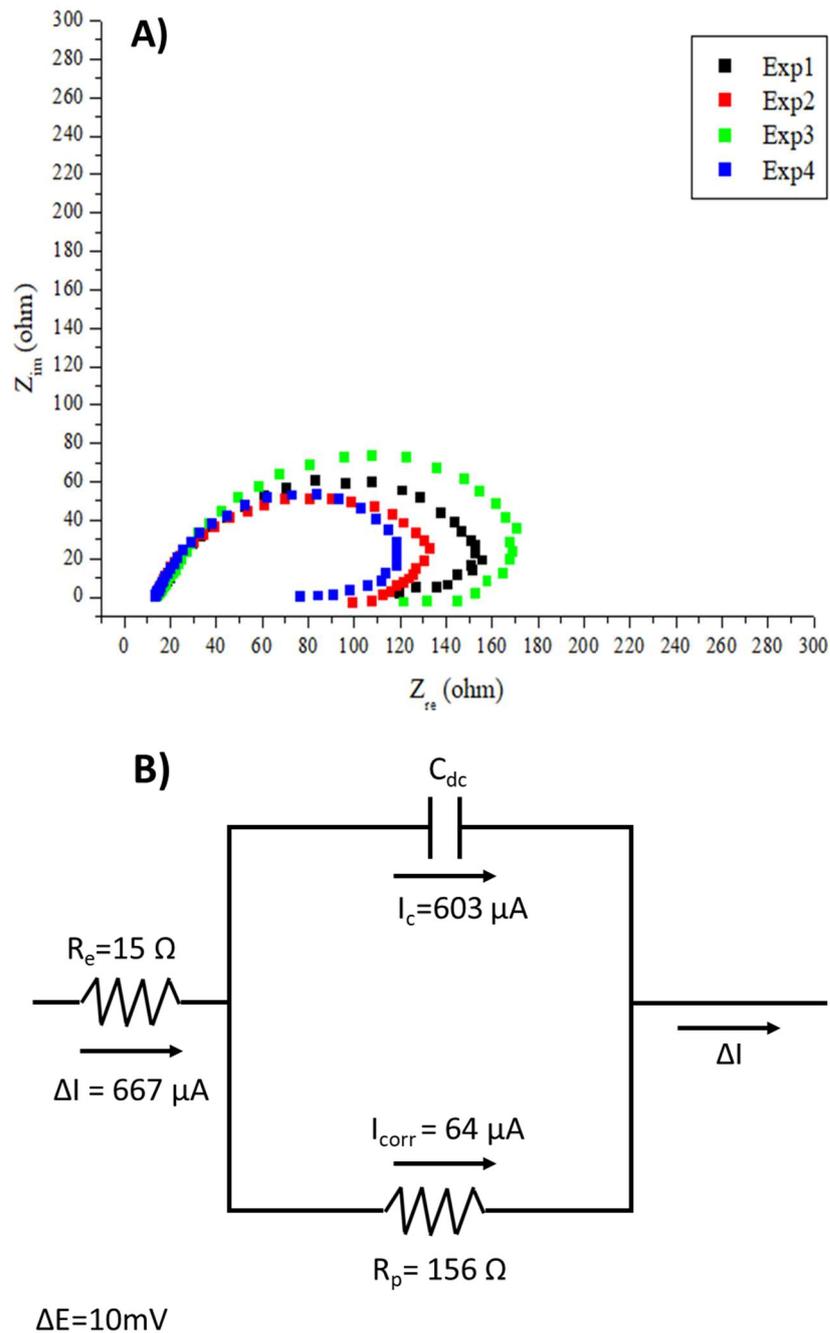


Figura 28. A) Impedância pelas curvas de Nyquist para o Planejamento 2

B) Circuito elétrico equivalente do experimento 3 considerando as informações da curva de Nyquist

Na Figura 28A estão descritas as curvas de Nyquist, obtidas pelos testes de impedância para todos os ensaios do Planejamento 2, usando as curvas médias das duplicatas. Na Figura 28B encontra-se o circuito elétrico equivalente correspondente ao experimento 3 que apresentou maior resistência à corrosão. Neste gráfico o maior  $R_p$  foi encontrado para o

ensaio 3, indicando que este seria mais resistente à corrosão do que os demais. A amostra obtida pelo experimento 3 já foi identificada por meio de outras análises como bastante resistente à corrosão.

As análises estatísticas foram realizadas com todos os resultados, incluindo os das replicatas, para considerar o erro entre os experimentos. Com os resultados dos ensaios do Planejamento 2, estimou-se os efeitos para resistência à polarização calculada com o coeficiente das retas E vs i. E assim obteve-se uma correlação, descrita na Equação 25, que permite calcular a resistência à polarização ( $R_p$ ) a partir da temperatura (T) e da densidade de corrente elétrica (i) nesse intervalo de estudo.

$$R_p = 796 + 165T - 132i - 50i.T \quad (25)$$

A Equação 25 prediz uma reta, descrita no gráfico da Figura 29. A tendência dos pontos observados neste gráfico tem a mesma direção da reta, apesar de ser observada uma variação entre os pontos preditos vs. observados. Essa variação pode acontecer por desvios durante a execução dos experimentos, e por isso a replicata se mostra importante, quando, de certa forma, neutraliza estas variações na análise.

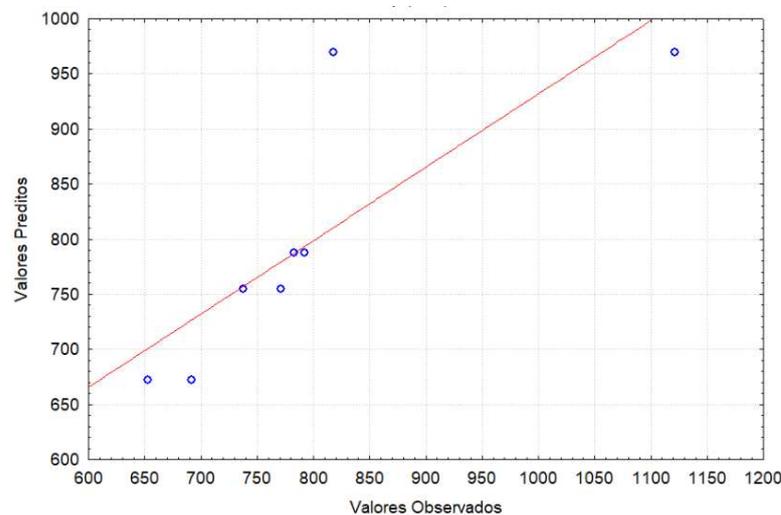


Figura 29. Valores preditos vs. observados de resistência à polarização para as faixas de estudo do Planejamento 2

Na Figura 30, o gráfico de Pareto mostra a padronização dos efeitos estimados em valor absoluto para 90% de confiança. Neste caso o único efeito significativo é o da temperatura que quando manipulada interfere na resistência à polarização. De acordo com o valor positivo deste efeito, aumentando-se a temperatura, a resistência à polarização aumenta.

Com isso, pode-se concluir que ligas metálicas produzidas por eletrodeposição em condições de temperatura mais alta serão mais resistentes à corrosão.

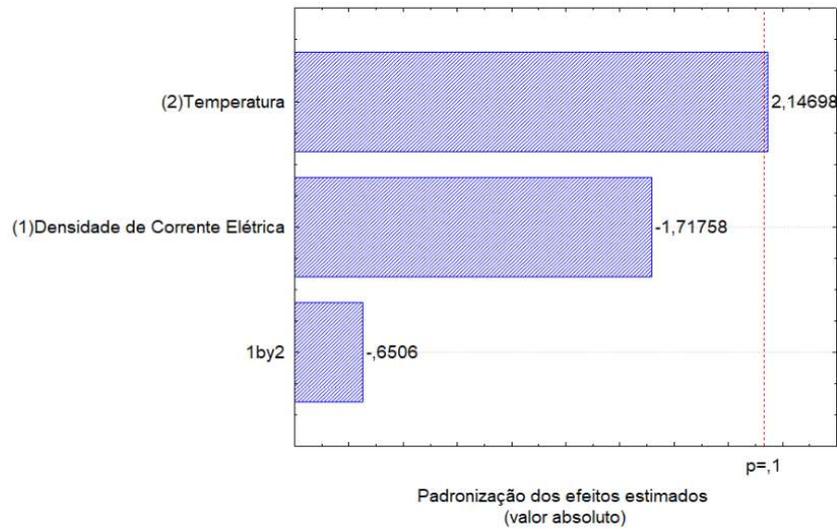


Figura 30. Gráfico de Pareto para os efeitos padronizados com confiança de 90% para o Planejamento 2

A superfície de resposta apresentada na Figura 31 ilustra a manipulação das variáveis temperatura e densidade de corrente elétrica, combinadas. Observa-se que, contribuindo com a análise dos efeitos, conforme a temperatura aumenta a resistência à polarização também aumenta. Por outro lado, a variação na densidade de corrente elétrica não demonstra ter muita influência na resposta de acordo com o gráfico, mas os valores mais altos de resistência à polarização são apresentados para os menores valores de densidade de corrente elétrica. Ao se combinar esse resultado com o resultado do Planejamento 1, que indica que menores densidades de corrente elétrica fornecem maior eficiência de eletrodeposição, reforça-se a oportunidade de se industrializar as ligas de Fe-Ni-W com boas propriedades e redução de custo.

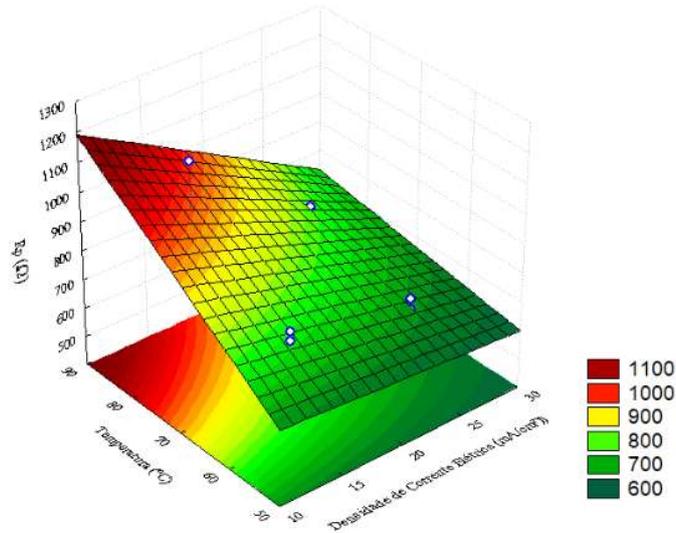


Figura 31. Superfície de resposta de Temperatura vs. Densidade de corrente elétrica para a resposta resistência à polarização do Planejamento 2

### 5.3.3 Características das Ligas de Fe-Ni-W do Planejamento 2

#### 5.3.3.1 Homogeneidade, composição e eficiência

A Tabela 11 apresenta os dados de composição em três diferentes pontos, e a média deles.

Nas amostras correspondentes aos experimentos 2, 3 e 4, observa-se que há regiões em que a composição se mostra diferente, indicando que as amostras não são homogêneas, e pode ter ocorrido “efeito de borda” nestas amostras. Apesar de o efeito de borda ter o potencial de prejudicar a resistência à corrosão, as amostras foram testadas contra corrosão sempre na região central, de forma a evitar a área com composição e morfologias distinta.

Tabela 11. Composição química das ligas metálicas de Fe-Ni-W medida em três regiões para as amostras obtidas no Planejamento 2

Composições da superfície das ligas metálicas (%)												
Experimento	Região 1			Região 2			Região 3			Média		
	Fe	Ni	W	Fe	Ni	W	Fe	Ni	W	Fe	Ni	W
Exp1	31	43	26	33	42	26	32	40	28	32	42	26
Exp 2	40	28	31	49	22	29	43	26	31	44	26	30
Exp 3	23	54	23	28	47	25	31	43	26	27	48	25
Exp 4	30	41	28	34	37	29	40	31	30	35	36	29

O percentual de tungstênio variou de 25-30%, como pode ser observado na Tabela 11, sendo menor na amostra do experimento 3, que apresentou maior resistência à corrosão. Nessa amostra o percentual de tungstênio foi 25%, o de ferro 27% e o de níquel 48%. A composição não é muito diferente da amostra 5 obtida no planejamento 1.

Com a composição, foi possível calcular a eficiência de deposição para as amostras com maior resistência à corrosão, correspondentes ao experimento 3. O valor obtido foi 51,5 %, menor do que obtido no experimento 5 do planejamento 1, e maior do que o valor encontrado na literatura.

### 5.3.3.2 Cristalinidade

O gráfico de Intensidade vs. Posição angular está apresentado na Figura 32. A amostra correspondente ao experimento 2 apresenta um grande pico em 43°, indicando arranjo cristalino de  $Fe_3W_3C$ . Os demais experimentos apresentam os picos em 45° e 75°, indicando novamente arranjos FCC de Níquel (111 e 220). Todas as amostras obtidas são cristalinas, sendo a 2 a mais cristalina por obter um pico mais intenso e uma curva com menos ruídos. Ao retornar à Tabela 11, observa-se que a amostra do experimento 3 que apresentou maior resistência à corrosão possui também o maior percentual de níquel dentre os experimentos avaliados neste planejamento, indicando mais uma vez que os arranjos de níquel podem melhorar as propriedades anticorrosivas das ligas metálicas.

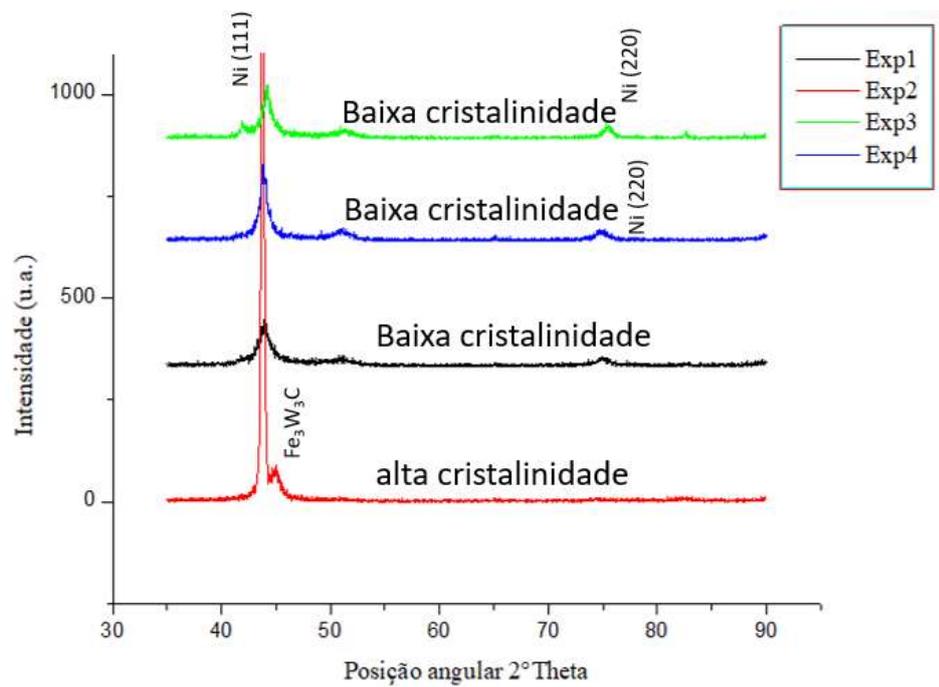


Figura 32. Espectros de difração de raios-X das ligas metálicas do Planejamento 2.

### 5.3.3.3 Morfologia

Foi escolhida a amostra do experimento 3 para apresentar a morfologia, uma vez que ela teve a maior resistência à corrosão.

As micrografias dos experimentos do planejamento 2 são encontradas na Figura 33, aumentadas em 100, 1000 e 5000 vezes. A Figura 33 A, 33C e 33 D mostram uma superfície com um filme que apresenta textura couve-flor. Pode-se observar na Figura 33B que a amostra possui trincas de até 0,5  $\mu\text{m}$  de espessura, que podem impactar negativamente a capacidade de resistir à corrosão, uma vez que a espessura da trinca supera o raio dos íons solvatados permitindo que cheguem à superfície do metal recoberto e gerem pontos de corrosão. Dessa forma, existe a necessidade de eliminar estas trincas dos depósitos. Mesmo após a alteração do método de secagem das amostras após eletrodeposição as trincas persistiram apesar de terem melhorado, podendo indicar stress na formação da estrutura cristalina.

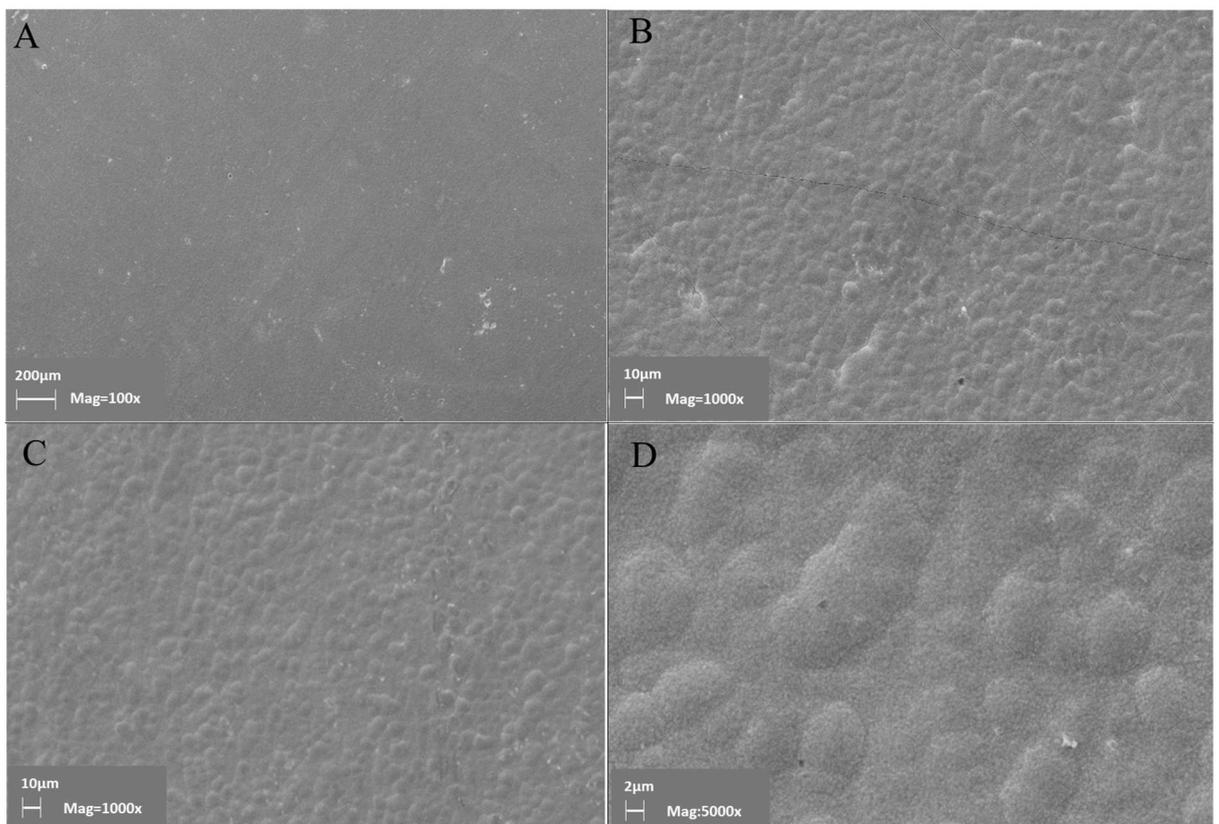


Figura 33. Micrografias das amostras obtidas por eletrodeposição do experimento 3 aumentadas 100x (A), 1000x (B e C) e 5000x (D).

### 5.4 Ligas de Fe-Ni-W do Planejamento 3

O terceiro e último planejamento experimental 2<sup>3</sup> foi realizado com ponto central em triplicata e em ordem aleatória. Variaram-se as concentrações dos metais e mantiveram-se fixos temperatura em 80°C, densidade de corrente elétrica em 15 mA/cm<sup>2</sup> e rotação de 45 rpm. A eficiência foi avaliada apenas para a amostra de melhor resistência à corrosão, assim como foi feito para o Planejamento 2.

#### 5.4.1 Aderência de Fe-Ni-W do Planejamento 3

As amostras foram testadas para aderência segundo a norma ABNT 11003, e neste planejamento todas apresentaram a graduação de aderência máxima Gr<sub>0</sub>. Neste caso a correlação entre a resistência à corrosão e a aderência não é possível de ser realizada. Por outro lado, considerando que a cada planejamento as ligas deveriam estar sendo otimizadas, esse é um resultado importante, que mostra que a aderência melhorou conforme se conduziu a otimização e desenvolvimento das ligas metálicas.

#### 5.4.2 Resistência à corrosão de Fe-Ni-W do Planejamento 3

Foram testadas para corrosão todas as amostras obtidas conforme apresentado na Tabela 12, onde estão dispostos também os parâmetros do processo de eletrodeposição que originou cada uma das ligas metálicas. Foram avaliadas corrente de corrosão e resistência à polarização obtidas pelos métodos de extrapolação de Tafel por meio do método RPL.

Tabela 12. Parâmetros indicativos de resistência à corrosão obtidos pelos dos métodos de Tafel e R<sub>p</sub> para o Planejamento 3

Exp	Concentrações (mol/L)			Tafel		RPL	
	FeSO <sub>4</sub>	NiSO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	I <sub>corr</sub> (μA)	R <sub>p</sub> (Ω)	I <sub>corr</sub> (μA)	R <sub>p</sub> (Ω)
1	0,01	0,01	0,03	29,0	1246	28,9	753
2	0,01	0,01	0,21	35,6	1090	34,9	623
3	0,01	0,2	0,03	11,8	2184	11,3	1918
4	0,01	0,2	0,21	30,5	978	29,6	734
5	0,1	0,01	0,03	40,4	1122	40,9	532
6	0,1	0,01	0,21	39,9	1241	40,8	533
7	0,1	0,2	0,03	21,1	1521	21,0	1035
8	0,1	0,2	0,21	24,7	1173	24,6	884
9	0,055	0,105	0,12	21,5	1728	21,9	995
10	0,055	0,105	0,12	22,3	1571	22,4	972
11	0,055	0,105	0,12	21,8	1464	21,5	1009

Mirando os dados da Tabela 12, pode-se dizer que para os dois métodos aplicados, o experimento 3 apresentou maior resistência à corrosão, uma vez que se mostrou com a menor corrente de corrosão pelo método de Tafel ( $11,8 \mu\text{A}$ ) e  $R_p$  ( $11,3 \mu\text{A}$ ), além disso teve a maior resistência à polarização também para os dois métodos, de  $2184 \Omega$  quando calculada a partir da corrente obtida na extrapolação de Tafel e  $1918 \Omega$  quando obtida por meio do coeficiente da curva de polarização. Pode-se dizer que essa liga é mais resistente à corrosão do que a desenvolvida por Sriraman et al, 2007, que apresentou resistência à polarização de  $436 \Omega$  e  $27 \mu\text{A}$  de corrente de corrosão, e também mais resistente em relação às ligas dos experimentos anteriores deste trabalho.

Nota-se da observação da Figura 34A que os testes de polarização nas amostras mais resistentes à corrosão resultam em curvas mais à direita do gráfico, onde as curvas anódica e catódica se encontram em valores mais altos de potencial, como é o caso da amostra do experimento 3. Esse mesmo comportamento foi observado nos experimentos 3 do Planejamento 2 e 5 do Planejamento 1. Outro comportamento similar aos outros dois planejamentos, foi a inclinação das retas de E vs. i serem maiores para a amostra com maior resistência à corrosão, como pode-se ver na Figura 34B.

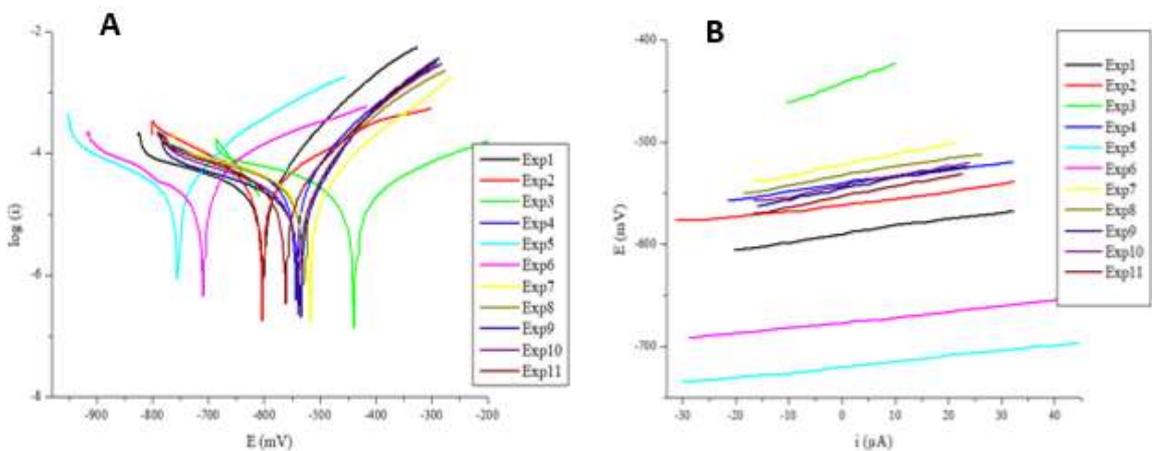


Figura 34. A) Curva de Polarização B) reta de resistência à polarização para os revestimentos dos ensaios do Planejamento 3.

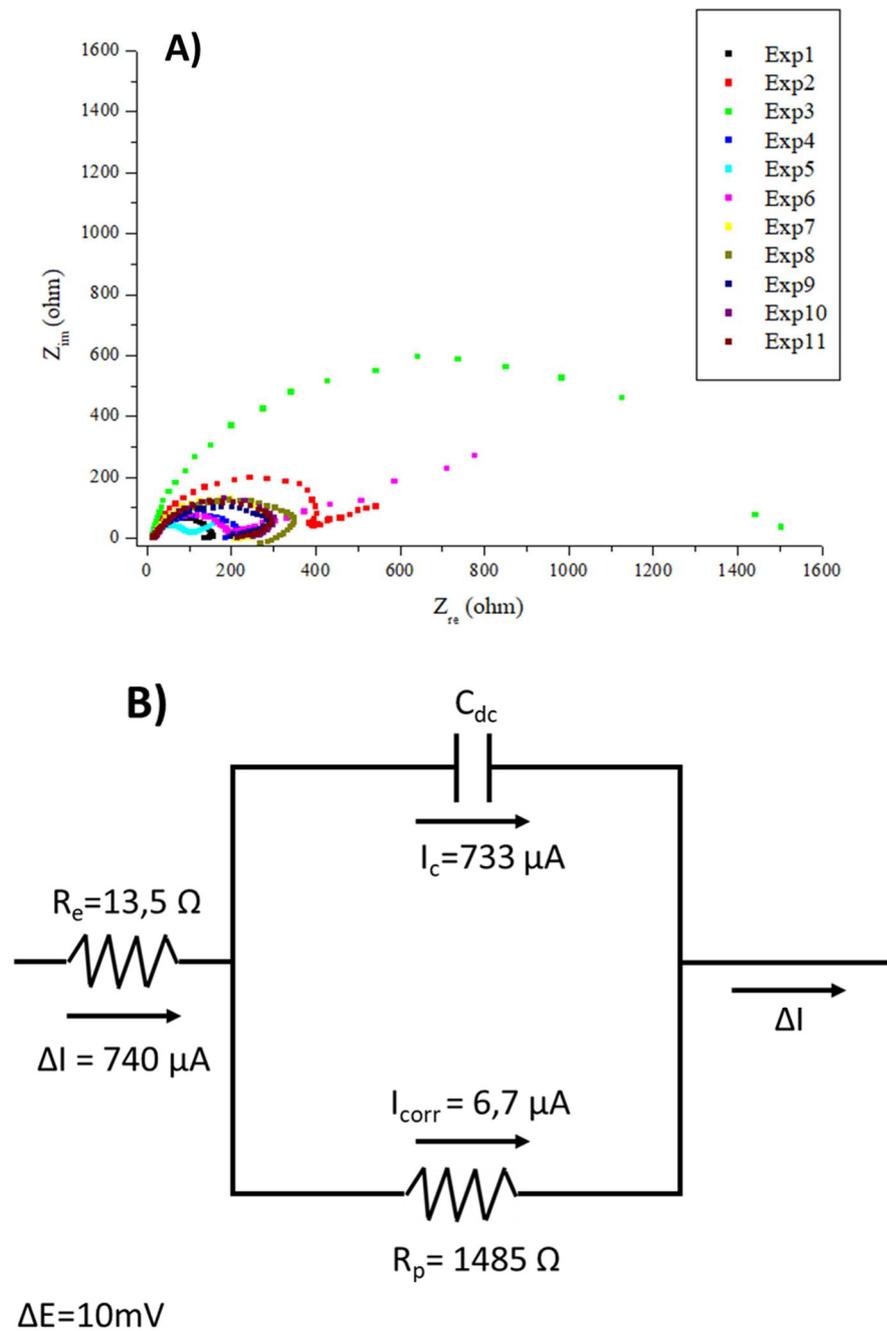


Figura 35. A) Impedância pelas das curvas de Nyquist para os experimentos do Planejamento 3 B) Circuito elétrico equivalente para o experimento 3 com base nas informações obtidas pela curva de Nyquist

Na Figura 35A estão as curvas de Nyquist, obtidas pelos testes de impedância. Neste gráfico os maiores diâmetros dos semicírculos são encontrados para o experimento 3, indicando que o revestimento obtido neste ensaio seria mais resistente à corrosão do que os demais. Na Figura 35B observa-se o circuito equivalente correspondente ao experimento 3.

Com os dados da Tabela 12, foram estimados os efeitos para resistência à polarização calculada com auxílio das retas E vs i, e assim obteve-se uma fórmula, descrita na Equação 26, que permitiu calcular a  $R_p$  a partir das concentrações dos metais ferro (Fe), níquel (Ni) e tungstênio (W) no banho eletrolítico.

$$R_p = 908 - 366Fe + 533Ni - 261W - 302Fe.Ni + 291Fe.W - 106Ni.W + 226Fe.Ni.W(26)$$

A Equação 26 contribui cientificamente de modo que pode ser usada para prever a resistência à polarização de uma liga metálica de Fe-Ni-W nas faixas de concentração de íons Fe, Ni e W de 0,01 a 0,1 mol/L, de 0,01 a 0,2 mol/L e de 0,03 a 0,21 mol/L, respectivamente. A temperatura e densidade de corrente elétrica usadas na eletrodeposição das ligas para faixa em que a equação é válida são de 80 °C e 15 mA/cm<sup>2</sup>. A reta descrita no gráfico da Figura 36 é obtida por meio da Equação 26. A tendência dos pontos neste gráfico segue a mesma direção da linha, com poucos desvios, indicando que o modelo está adequado à faixa de desenvolvimento analisada.

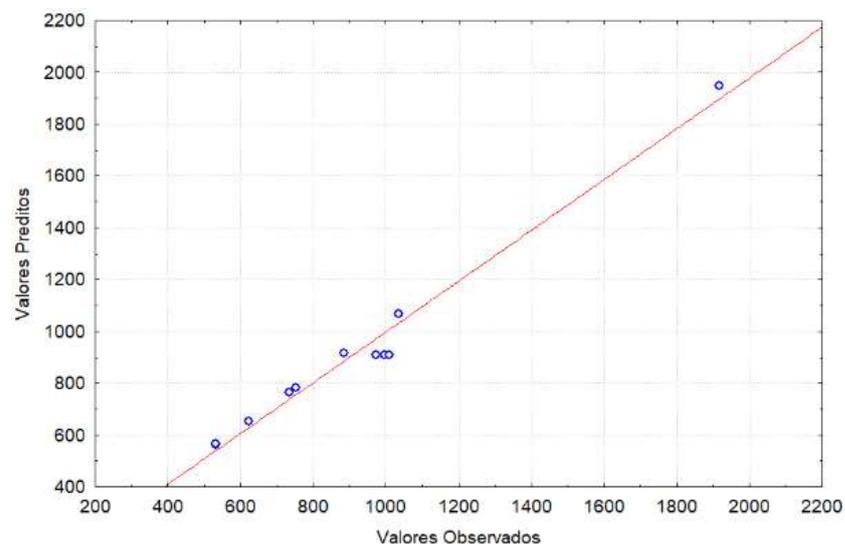


Figura 36. Valores preditos vs. observados de resistência à polarização para as faixas de estudo do Planejamento 3

Na Figura 37, o gráfico de Pareto mostra a padronização dos efeitos estimados em valor absoluto. Neste caso, praticamente todos os efeitos são significantes para 95% de confiança, exceto pelo efeito combinado das concentrações de todos os metais no banho

eletrolítico. O efeito mais significativo na resposta de resistência à polarização é a concentração de níquel, que conforme aumenta, aumenta também a resposta.

As superfícies de resposta da Figura 38 ilustram a manipulação das variáveis de concentração combinadas. Observa-se na Figura 38a que, conforme se aumenta a concentração de níquel no banho eletrolítico e se reduz a concentração de ferro, a resistência à polarização aumenta, tornando o recobrimento mais resistente à corrosão. Ao se reduzir as concentrações de ferro e tungstênio no banho eletrolítico simultaneamente, observa-se na Figura 38b que a resistência à corrosão aumenta. A Figura 38c mostra que aumentando-se a concentração de níquel no banho e reduzindo a de tungstênio também faz com que a resistência à polarização aumente.

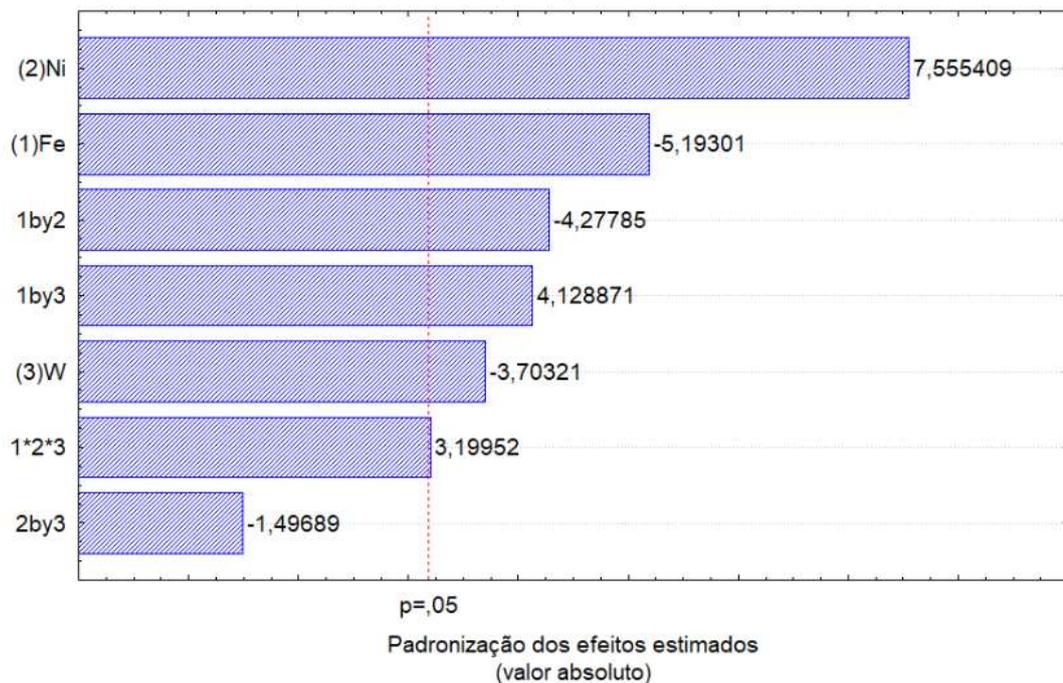


Figura 37. Gráfico de Pareto para os efeitos padronizados com confiança de 95% para o Planejamento 3

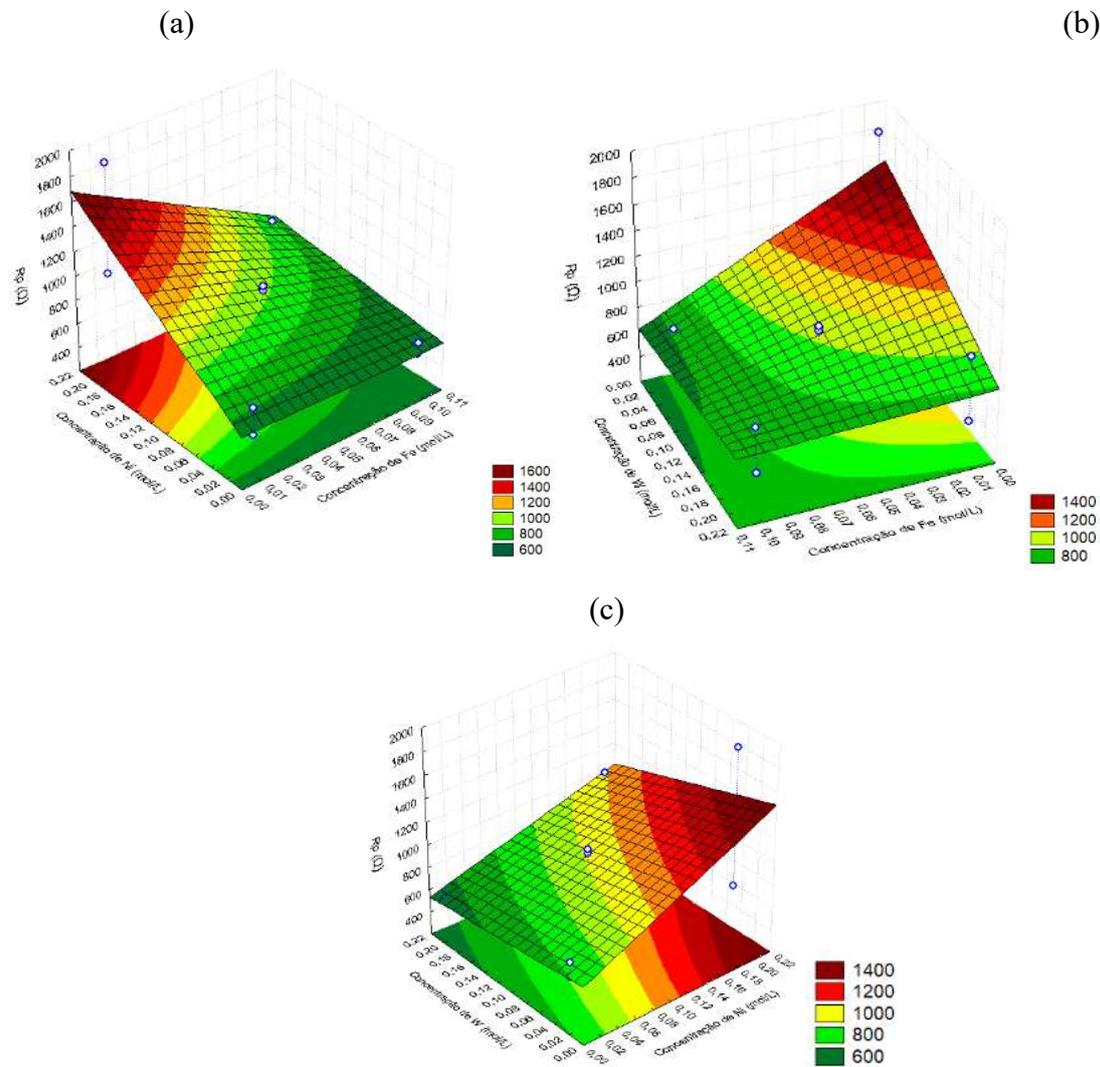


Figura 38. Superfície de resposta de concentrações de Fe vs. Ni (a), Fe vs. W (b) e Ni vs. W (c) para a resistência à polarização do Planejamento 3

### 5.4.3 Características de Fe-Ni-W do Planejamento 3

#### 5.4.3.1 Homogeneidade e composição química

A Tabela 13 apresenta os dados de composição em três diferentes pontos, e a média deles para as amostras do Planejamento 3.

A única amostra que apresentou composição divergente entre uma região e outra foi a do experimento 1, indicando que o recobrimento não é homogêneo. Porém, todas as medidas são diferentes, e não é possível caracterizar como efeito de borda. Dessa forma, a

média desse experimento foi calculada normalmente, considerando as três medidas. A amostra 3, mais resistente à corrosão, apresenta 11 % de ferro, 65 % de níquel e 24 % de tungstênio em sua composição.

O percentual de tungstênio variou de 13-64%, como pode ser observado na Tabela 13, sendo menor na amostra do experimento 7, e maior na amostra do experimento 8.

Com a composição, foi possível calcular a eficiência de deposição para a amostra com maior resistência à corrosão, correspondente ao experimento 3. O valor obtido foi 53,5 %, maior do que obtido no experimento 5 do Planejamento 1, no experimento 3 do Planejamento 2 e maior do que os valores encontrados na literatura.

Tabela 13. Composição química das ligas metálicas de Fe-Ni-W medida em três regiões para as amostras obtidas no Planejamento 3

Exp	Composições da superfície das ligas metálicas (%)											
	Região 1			Região 2			Região 3			Média		
	Fe	Ni	W	Fe	Ni	W	Fe	Ni	W	Fe	Ni	W
Exp1	62	4	34	73	2	25	53	4	44	63	3	34
Exp2	32	4	65	33	3	64	32	3	65	32	3	65
Exp3	10	66	24	11	66	23	11	63	26	11	65	24
Exp4	6	71	23	7	69	24	8	63	29	7	68	25
Exp5	57	0,8	42	61	0,7	38	57	0,6	42	58	0,7	41
Exp6	41	2	57	42	3	55	41	1	57	41	2	56
Exp7	20	67	13	20	68	12	20	66	14	20	67	13
Exp8	15	56	29	14	56	30	15	54	31	15	55	30
Exp11	16	52	32	16	53	31	15	49	36	16	51	33

#### 5.4.3.2 Cristalinidade

O gráfico de DRX das amostras foi apresentado na Figura 39. Todas as curvas apresentam cristalinidade, sendo a do experimento 1 a de maior cristalinidade e maior percentual de ferro em sua composição e as curvas dos experimentos 2 e 6 as de menor cristalinidade, aproximando-se de uma estrutura amorfa. Observa-se que os experimentos 2 e 6 apresentaram maior percentual de tungstênio dentre as ligas desenvolvidas, indicando que esse metal pode ajudar na amorfização da estrutura. A liga metálica correspondente ao experimento 3 apresentou melhores propriedades anticorrosivas e apresentou elevado teor de níquel em sua estrutura, combinando mais uma vez com os arranjos cristalinos que aparecem na curva de DRX.

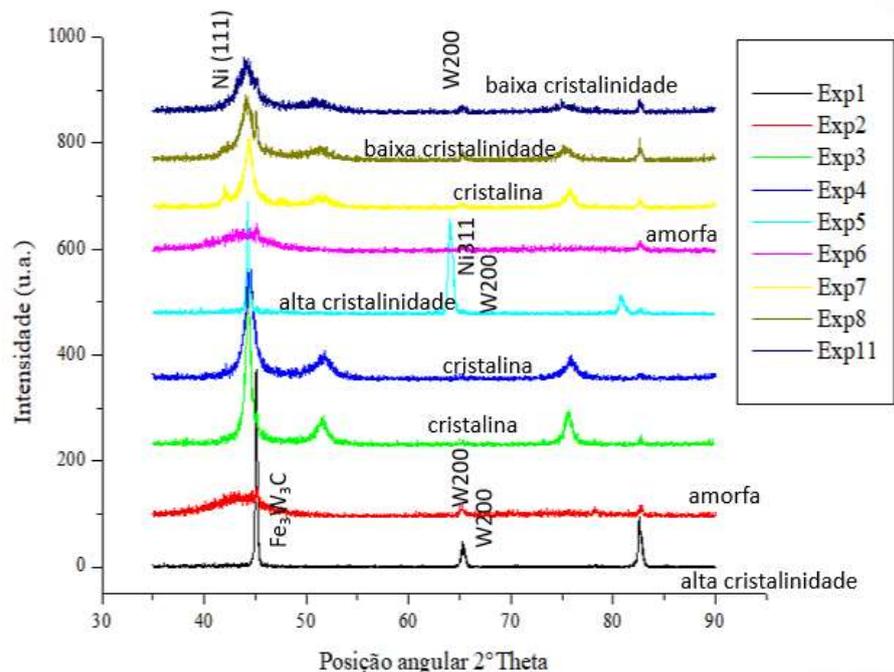


Figura 39. Espectros de difração de raios-X das ligas metálicas dos experimentos do Planejamento 3

#### 5.4.3.3 Morfologia

Foi escolhida a amostra do experimento 1 e 3 para apresentar a morfologia, uma vez que a amostra do experimento 3 teve a maior resistência à corrosão, e a do experimento 1 apresentou composições distintas nas três regiões analisadas.

As micrografias dos experimentos do planejamento 3 são encontradas na Figura 40, aumentadas em 100, 1000 e 5000 vezes. A Figura 40A, 40B e 40C mostram uma superfície uniforme, com uma textura levemente rugosa. Não há presença de trincas, diferente das demais ligas resistentes à corrosão encontradas nos demais planejamentos.

Na Figura 41 é possível verificar que a liga correspondente ao experimento 1 sofreu algum tipo de ataque durante a eletrodeposição, tornando-se muito irregular, com diferenças de espessura e composição. Isso pode ter acontecido devido à combinação das concentrações deste experimento.

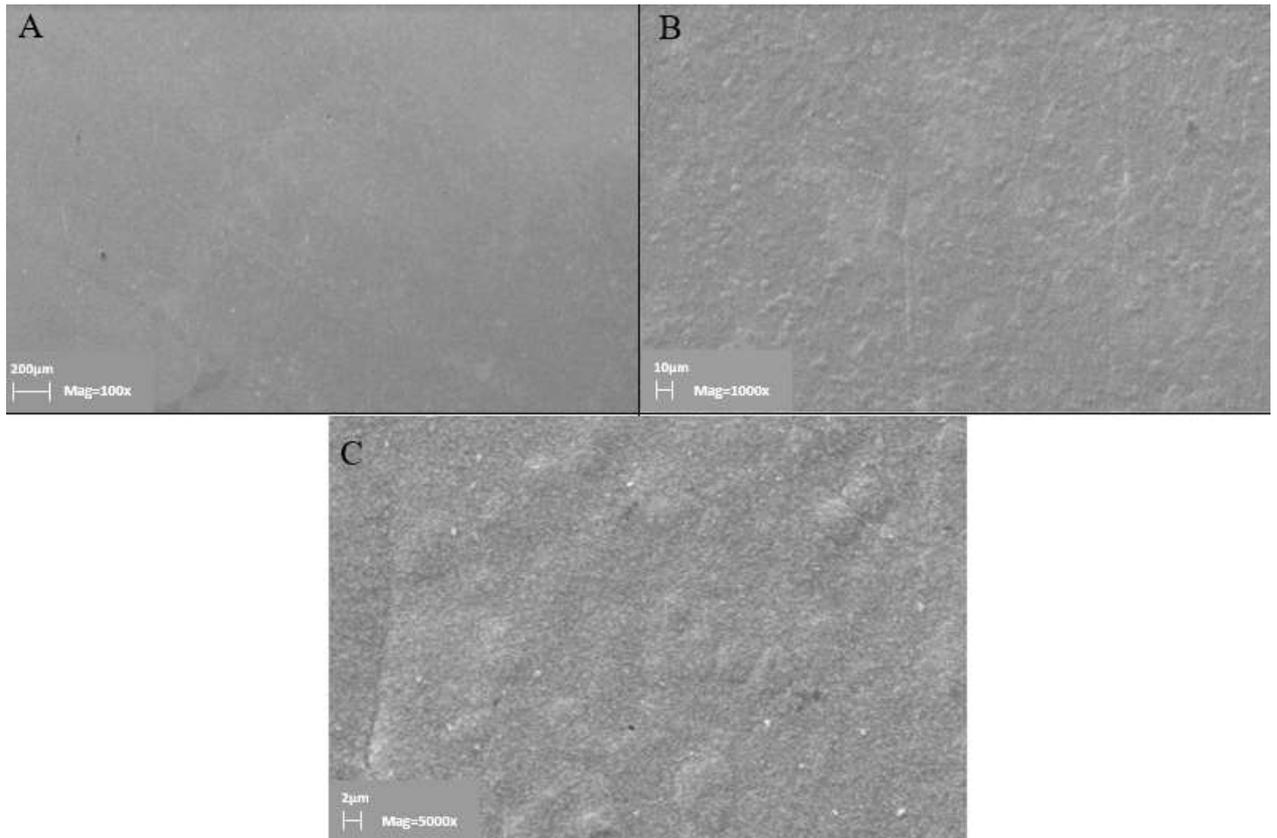


Figura 40. Micrografias das amostras obtidas por eletrodeposição referentes ao experimento 3 do Planejamento 3 aumentadas 100x (A), 1000x (B) e 5000x (C).

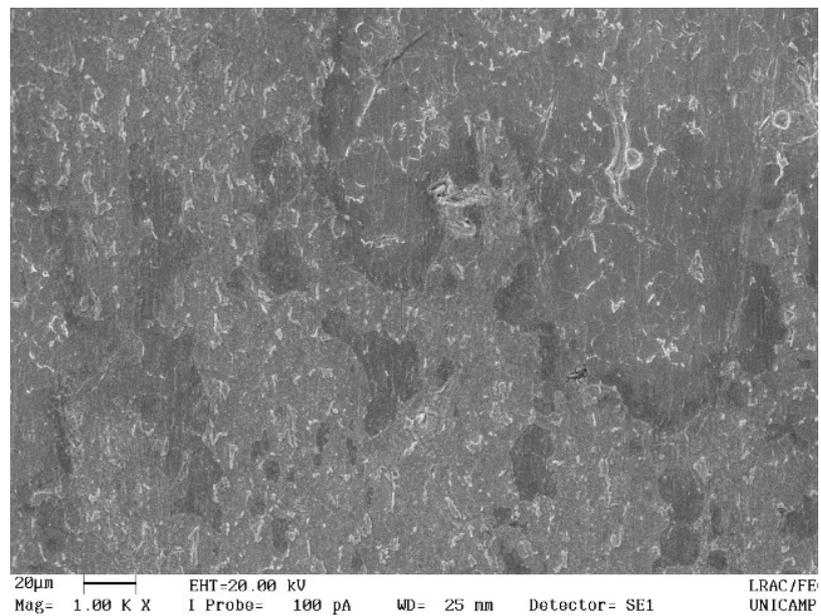


Figura 41. Micrografias das amostras obtidas por eletrodeposição do experimento 1 do Planejamento 3 aumentadas 1000x.

## 6 CONCLUSÕES

Para a liga Fe-Ni-W, os fatores significantes para eficiência de eletrodeposição são densidade de corrente elétrica isolada e combinada com temperatura, de forma que conforme a densidade de corrente elétrica diminuiu, a eficiência aumentou. A temperatura combina-se com a densidade de corrente elétrica de forma a aumentar a eficiência quando a primeira e a segunda decrescem. Essa conclusão é importante uma vez que há a oportunidade de uma janela de processo industrial com menor densidade de corrente elétrica e temperaturas mais baixas, reduzindo gasto energético. Com isso, sugere-se um trabalho futuro para desenvolver esse processo com base no ambiente fabril e as condições de processo reais da indústria a fim de se comparar custo de produção e eficiência de eletrodeposição.

O fator temperatura isolado interfere significativamente na resistência à polarização, de forma que quanto maior a temperatura, maior a resistência à polarização, e mais resistente à corrosão será o material.

Os fatores de concentração de metais no banho eletrolítico também são significantes para a resposta de resistência à polarização. Conforme se aumenta a concentração de níquel no banho eletrolítico, as propriedades anticorrosivas se acentuam. Assim como quando se reduz a concentração de tungstênio, combinado com aumento de concentração de ferro, o mesmo fenômeno ocorre. Reduzindo-se a concentração de ferro a resistência à corrosão também aumenta. As ligas metálicas com melhor resistência à corrosão apresentaram estrutura cristalina com arranjos FCC de níquel. Isso pode ser explicado pela estrutura cristalina de níquel que se forma nas condições em que o níquel está presente em grande quantidade na composição das ligas metálicas. Essa estrutura é resistente à corrosão, porém sofre stress quando contempla tungstênio em sua matriz, podendo gerar trincas e microtrincas como foi observado em grande parte das amostras obtidas. Sugere-se como trabalho futuro o estudo específico da relação das trincas com a composição e a estrutura cristalina das ligas metálicas.

Ao longo deste trabalho foi possível melhorar as propriedades das ligas metálicas desenvolvidas a cada planejamento, mostrando que a metodologia empregada foi eficiente. As descobertas foram relevantes, uma vez que foi possível desenvolver equações para prever características das ligas a partir de diferentes parâmetros e com diferentes faixas de validade.

Para predição da eficiência de eletrodeposição de ligas metálicas ternárias de Fe-Ni-W com banho eletrolítico nas concentrações utilizadas no planejamento 1, temperatura de 25 – 70 °C, densidade de corrente elétrica de 20 – 50 mA/cm<sup>2</sup> e rotação do cátodo de 15 – 45

rpm, usa-se a equação 24. Para estimativa da resistência à polarização das mesmas ligas obtidas por eletrodeposição em banho eletrolítico nas concentrações utilizadas no planejamento 2, temperatura 60 – 80 °C, densidade de corrente elétrica de 15 – 25 mA/cm<sup>2</sup> e rotação do cátodo e 45 rpm pode-se utilizar a equação 25. Por fim, a equação 26 prediz a resistência à corrosão em função da concentração dos metais no banho eletrolítico para ligas metálicas obtidas por eletrodeposição num sistema a 80 °C, 15 mA/cm<sup>2</sup> e 45rpm.

A liga metálica mais resistente à corrosão foi obtida com os seguintes parâmetros: pH 7,5, temperatura 80 °C, densidade de corrente elétrica de 15 mA/cm<sup>2</sup>, rotação do cátodo de 45rpm, concentração de ferro no banho eletrolítico de 0,01 mol/L, concentração de níquel de 0,2 mol/L e concentração de tungstênio de 0,03 mol/L. A eficiência de eletrodeposição obtida para essa liga foi de 53,5% e a composição da liga foi 11 %Fe, 65 %Ni e 24 %W. A resistência à polarização foi 2184 Ω, calculada com auxílio do resultado de corrente de corrosão obtido na extrapolação de Tafel a partir da curva de polarização.

## 7 TRABALHOS PUBLICADOS

Foi submetido, aceito e apresentado no COBEQ IC 2015 trabalho sobre análise de eletrodeposição da liga de Zn-Ni cujo título é “Influência de parâmetros operacionais no processo de eletrodeposição de ligas Zn-Ni”.

Foi submetido artigo sobre a análise de eletrodeposição do planejamento 1 no 14º ICheaP - Congresso Internacional de Engenharia Química e de Processos organizado pela AIDIC (Associação Italiana de Engenharia Química) que ocorre em Maio de 2019. O trabalho foi escrito em inglês e o título do artigo é “Development of Fe-Ni-W alloys for steel parts coverings”.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AABOUBI, O., ALI OMAR, A. Y., FRANCIK, A., MSELLAK, K.; “Investigation of the electrodeposition kinetics of Ni-Mo alloys in the presence of magnetic field”; *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 737, pag. 226-234, Elsevier, 2015.
- ABNT NBR 10443:200, Norma Brasileira para Determinação da espessura da película seca sobre superfícies rugosas, ISBN 978-85-07-01104-0, 2008.
- ABNT NBR 11003:2009, Norma Brasileira para Determinação da aderência, ISBN 978-85-07-01766-0, 2009.
- ALMEIDA NETO, A. F., SANTANA, R. A. C., PRASAD, S.; “Otimização de banhos eletrolíticos para eletrodeposição de ligas amorfas Fe-W-B”; *Anais do VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica*, 2005.
- AMARANTE, T. A., SILVA, S. C., ALMEIDA NETO, A. F.; “Influence Assessment of Operating Parameters in Synthesis of Zn-Ni Alloys for Process Electrodeposition”, *Chemical Engineering Transactions*, 57, p. 1651-1656, 2017
- BALDESSIN, C. F., NEPEL, T. C. M., ALMEIDA NETO, A. F.; “The influence of Ni and Co concentration in the electroplating bath on Ni-Co-W alloys properties”, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 96, p. 1284–1289, 2018
- BARROS NETO, B., SCARMINIO, I. S., BRUNS, R. E.; “Como fazer experimentos – Pesquisa e Desenvolvimento na ciência e na indústria”, Bookman, 2010.
- BELTOWSKA-LEHMAN, E., INDYKA, P.; “Kinetics of Ni-Mo electrodeposition from Ni-rich citrate baths”, *Thin Solid Films*, 520, pag. 2046-2051, Elsevier, 2012.
- BROOMAN, E. W.; “Electrodeposition from non-aqueous electrolytes”, paper presented at the Int. Conf. on Metallurgical Coatings and Process Technology, San Diego, CA, April 5-8, 1982.
- COSTA, J. M., NEPEL; T. C. M.; ALMEIDA NETO, A. F.; “Influence of current density and W concentration on Co–W alloys used as catalysts in electrodes for Li–O<sub>2</sub> batteries”, *Chemical Papers (On line)*, 2018 <https://doi.org/10.1007/s11696-018-0661-x>
- CRNKOVIC, F. C., MACHADO, S. A. S., AVACA, L. A.; “Electrochemical and morphological studies of electrodeposited Ni-Fe-Mo-Zn alloys tailored for water electrolysis”; *International Journal of Hydrogen Energy*, 29, pag. 249-254, Pergamon, 2004.

- DINI, J. W.; "Electrodeposition – a viable coating alternative", *Thin Solid Films*, 95, pág. 123-129, Preparation and Characterization, 1982.
- DONTEN, M., CESIULIS, H., STOJEK, Z.; "Electrodeposition and properties of Ni-W, Fe-W, Fe-Ni-W amorphous alloys. A comparative study", Elsevier, *Electrochimica Acta* (Pergamon), 45, p.3389-3396, 2005.
- DONTEN, M., CESIULIS, H., STOJEK, Z.; "Electrodeposition of amorphous/nanocrystalline and polycrystalline Ni-Mo alloys from pyrophosphate baths.", Elsevier, *Electrochimica Acta* (Pergamon), 45, p.3389-3396, 2000.
- GENTIL, V., "Corrosão", LTC, 5ª edição, 2007.
- GIOVANARDI, R., ORLANDO, G.; "Chromium electrodeposition from Cr (III) aqueous solution", Elsevier, *Surface & Coatings Technology* 205, p. 3947-3955, 2011.
- HE, F., YANG, J., LEI, T., GU, C.; "Structure and properties of electrodeposited Fe-Ni-W alloys with different levels of tungsten content: A comparative study", Elsevier, *Applied Surface Science*, 253, p. 7591-7598, 2007.
- HE, F., WANG, M., LU, X.; "Properties of electrodeposited amorphous Fe-Ni-W alloy deposits", Science Press, *Transaction of nonferrous metals society of China*, 16, p. 1289-1294, 2006.
- IMAZ, N., OSTRÁ, M., VIDAL, M., DÍEZ, J. A., SARRET, M., GARCÍA-LECINA, E.; "Corrosion behavior of chromium coatings obtained by direct and reverse pulse plating electrodeposition in NaCl aqueous solution", Elsevier, *Corrosion Science* 78, p. 251-259, 2014.
- KRSTAJIĆ, N. V., JOVIĆ, V. D., GAJIĆ-KRSTAJIĆ, JOVIĆ, B. M., ANTOZZI, A. L., MARTELLI, G. N.; "Electrodeposition of Ni-Mo alloy coatings and their characterization as cathodes for hydrogen evolution in sodium hydroxide solution", *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, pag. 3676-3687, Elsevier, 2008.
- LIT, Y., GREGORY, S.; "Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments", Pergamon Press, *Geochimics et Cosmochimics Acta*, Northern Ireland, Vol. 88, p. 703-714, 1974.
- MENDÉZ, J., LÓPEZ, M. F., MARTÍN-GAGO, J. A.; "On-surface synthesis of cyclic organic molecules", *Chem. Soc. Rev.*, Vol. 40, pág. 4578-4590, 2011.

- OLIVEIRA, A. L. M., COSTA, J. D., SOUSA, M. B., ALVES, J. J. N., CAMPOS, A. R. N.; SANTANA, R. A. C.; PRASAD, S.; “Studies on electrodeposition and characterization of the Ni-W-Fe alloys coating”, Elsevier, Journal of Alloys and Compounds 619, p. 697-703, 2015.
- PORTO, M. B., ALVIM, L. B., ALMEIDA NETO, A. F.; “Nickel removal from wastewater by induced co-deposition using tungsten to formation of metallic alloys”, Journal of Cleaner Production, 142, p. 3293–3299, 2017.
- RAO, A. S., MANDA, P., MOHAN, M. K., NANDY, T. K., SINGH, A. K.; “Microstructure, texture and mechanical properties of hot rolled and annealed Ni-Fe-W and Ni-Fe-W-Co matrix alloys”, Elsevier, Journal of Alloys and Compounds, 742, p. 937-951, 2018.
- RIBIĆ-ZELENOVIĆ, L., CIROVIC, N., SPASOJEVIC, M., MARICIC, A., PAVLOVIC, V.; “Microstructural properties of electrochemically prepared Ni-Fe-W powders”, Materials Chemistry and Physics 135, 212-219, 2012.
- SANTANA, R. A. C., CAMPOS, A. R. N., PRASAD, S.; “Otimização do banho eletrolítico da liga Fe-W-B resistente à corrosão”, Química Nova, Vol. 30, No. 2, pág. 360-365, 2007.
- SRIRAMAN, K. R., RAMAN, S. G. S., SHEADRI, S. K.; “Corrosion behavior of electrodeposited nanocrystalline Ni-W and Ni-Fe-W alloys”, Elsevier, Materials Chemistry and Engineering, A 460-461, p. 39-45, 2007.
- VERNICKAITE, E., TSYNTSARU, N., CESIULIS, H.; “Electrochemical co-deposition of tungsten with cobalto and copper: peculiarities of binary and ternary alloy coatings formation”, Elsevier, Surface & Coatings Technology, 2016.
- YAR-MUKHAMEDOVA, G., VED, M., SAKHNENKO, N., KARAKURKCHI, A.; “Iron binary and ternary coatings with molybdenum and tungsten”, Elsevier, Applied Surface Science 383, 346-353, 2016.
- WELTY, J. R., WICKS, C. E., WILSON, R. E., RORRER, G. L.; “Fundamentals of Momentum, Heat and Mass Transfer”, 5ª Edição, John Wiley and Sons, p 589-591, 2007.
- WOLYNEC, S., “Técnicas eletroquímicas em corrosão”, Edusp, 2003.