

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

CENTRO DE CIÊNCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA INORGÂNICA

**Eletrodeposição, Caracterização e Estudos de Corrosão de
Revestimentos de Ni-Mo e Ni-W**

Gustavo Leitão Vaz

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

Orientador: Prof. Dr. Pedro de Lima Neto

FORTALEZA – CEARÁ

2007

Ficha catalográfica elaborada pela Bibliotecária Ana Cristina Azevedo U. Melo CRB-3/572

V495e Vaz, Gustavo Leitão

Eletrodeposição, caracterização e estudos de corrosão de revestimentos de Ni-Mo e Ni- W / Gustavo Leitão Vaz.

84 f., il. color., enc.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007.

Área de Concentração : Eletroquímica (Corrosão)

Orientador: Prof. Dr. Pedro de Lima Neto

1.Revestimentos metálicos 2. Ligas de W 3. Corrosão 3. Ligas de Mo
I. Lima Neto, Pedro de (orient.) II.Universidade Federal do Ceará – Pós-
Graduação em Química Inorgânica III. Título

CDD 546

AGRADECIMENTOS

A Deus.

A meu amorzinho Marilene por dividir seus sonhos comigo e confiar que eu possa fazê-la feliz.

Aos meus pais e aos meus irmãos, por sempre me incentivarem em busca de minhas conquistas.

À UFC, ao DQOI e ao DQAFQ, pela possibilidade da realização deste curso.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro concedido.

Ao Prof. Dr. Pedro de Lima Neto, pela orientação, atenção e colaboração para a realização deste trabalho.

Aos professores Dra. Adriana Nunes Correia e Dr. Romeu Cardozo Rocha Filho, pelas discussões e sugestões.

Ao Grupo de Eletroquímica pela amizade e colaboração na parte experimental deste trabalho.

Ao Laboratório de Caracterização de Materiais do Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais da UFC, pelas análises de MEV, EDX e Difração de raios X.

A todos que, mesmo não sendo citados, contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

RESUMO

O comportamento da corrosão e as propriedades mecânicas de revestimentos de Ni-Mo e Ni-W em soluções de NaCl foram investigados neste trabalho, sendo feito um estudo comparativo com as propriedades do revestimento de cromo industrial. Todas as camadas foram obtidas sob controle galvanostático em temperatura ambiente e foram avaliadas em termos de composição química, microestrutura, microdureza, cristalinidade e resistência à corrosão. A morfologia superficial foi caracterizada por microscopia de varredura eletrônica (MEV), a composição química foi determinada por energia dispersiva de raios X (EDX), a microdureza foi medida pelo teste de dureza de Vickers e a estrutura cristalina foi determinada por difração de raios X (DRX). Os testes eletroquímicos de corrosão foram realizados por polarização potenciodinâmica linear (PP) e pela espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Os resultados mostraram que os revestimentos de Ni-Mo e Ni-W apresentam boa resistência à corrosão quando comparados com os revestimentos de Cr, sendo os melhores Ni-13Mo e Ni-14W. As camadas foram homogêneas, com nódulos distribuídos na superfície e a presença de trincas para as camadas Ni-17Mo e Ni-25Mo. Os revestimentos apresentam uma estrutura cristalina do tipo cúbica de face centrada com a formação de uma solução sólida. A microdureza aumentou com o percentual de Mo e W na camada e com o tratamento térmico a dureza das ligas aumentaram, enquanto as camadas de Cr diminuíram sua dureza com o tratamento térmico.

ABSTRACT

The corrosion behavior and mechanical properties of Ni-Mo and Ni-W electrocoatings in NaCl solutions are investigated in this work. A comparative study has been done with the properties of Cr. All electrocoatings were obtained under galvanostatic control at room temperature and were evaluated in terms of composition, microstructure, microhardness, cristalinity and corrosion resistance. The surface morphology was characterized by scanning electron microscopy (SEM), the chemical composition was determined by energy dispersive X-rays (EDX), the microhardness was measured by the Vickers hardness test and the structure was determined by X-ray diffraction (DRX). The electrochemical corrosion tests were carried out by linear potenciodinamic polarization (PP) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results showed that Ni-Mo and Ni-W present good corrosion resistance when compared with Cr coatings, and the best were Ni-13Mo and Ni-14W. The layer's micrographs present homogeneous layers with nodules distributed in the surface and cracks can be observed to Ni-17Mo and Ni-25Mo. Ni-Mo and Ni-W coatings are crystalline exhibiting a face-centred-cubic structure in the solid solution. The microhardness increased with the Mo or W percentage and heat treatments increased the hardness of the coatings, while Cr decreased its hardness with heat treatment.

SUMÁRIO

Resumo	iii
Abstract	iv
Lista de Figuras.....	vi
Lista de Tabelas	ix
Capítulo 1 - Introdução	01
Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica.....	05
Capítulo 3 - Revisão Teórica	14
3.1. Curva de Polarização Potenciodinâmica (CPP)	15
3.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	17
Capítulo 4 – Materiais e Métodos	20
4.1. Obtenção das Camadas Eletrodepositadas de Ni-Mo, Ni-W e Cr	21
4.2. Caracterização Morfológica e Química	24
4.3. Difração de Raios-X.....	24
4.4. Medidas de Microdureza	24
4.5. Tratamento Térmico.....	26
4.6. Ensaaios de Corrosão.....	26
Capítulo 5 - Resultados e Discussão	28
5.1. Análise Visual das Amostras de Ni-Mo	29
5.2. Obtenção das Camadas de Ni-Mo e Ni-W por Eletrodeposição.....	29
5.3. Caracterização Física por MEV	31
5.4. Análise da Eficiência de Corrente Catódica	38
5.5. Estudo da Natureza Cristalina dos Eletrodepósitos de Ni-Mo e Ni-W	40
5.6. Medidas de Microdureza	43
5.7. Ensaaios de Corrosão	45
5.7.1. Curvas de Polarização.....	45
5.7.2. Ensaaios de Imersão	52
Capítulo 6. Conclusões.....	68
Referências Bibliográficas	70

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Curva de Polarização Esquemática Mostrando Extrapolação de Tafel	16
Figura 2 – Resposta de Corrente a Partir de uma Perturbação senoidal em um Sistema Linear	17
Figura 3 – Representação de um Diagrama de Nyquist para as Medidas de Impedância de um circuito RC	19
Figura 4 – Desenho Esquemático da Célula Eletroquímica Usada na Eletrodeposição	23
Figura 5 – Esquema para Cálculo da Microdureza pelo método de Vickers	25
Figura 6 – Célula Eletroquímica Usada nos Ensaios de Corrosão	27
Figura 7 – Influência da densidade de corrente e da composição do banho no percentual de Mo e W na camada eletrodepositada.....	29
Figura 8 – Micrografias dos Eletrodepósitos de Ni-W Obtidas por MEV em diferente densidades de corrente.....	33
Figura 9 – Micrografias dos eletrodepósitos de Ni e Ni-Mo obtidas por MEV a 50 mA cm^{-2} e Cr duro obtido a 350 mA cm^{-2}	34
Figura 10 - Micrografias das seções transversais dos eletrodepósitos de Ni-W obtidas por MEV aplicando uma carga de 250C	36
Figura 11 – Micrografias das Seções Transversais dos Eletrodepósitos de Ni-Mo obtidas por MEV a 50 mA cm^{-2} e Cr duro obtido a 350 mA cm^{-2}	37
Figura 12 - Difrátogramas de raios-X para as ligas eletrodepositadas de Ni e Ni-Mo	41

Figura 13 - Difractogramas de raios-X para as ligas eletrodepositadas de Ni e Ni-W	42
Figura 14 – Valores de Microdureza para as Amostras de Ni, Ni-Mo e Ni-W	44
Figura 15 – Valores de Microdureza para as Amostras de Ni-Mo, Ni-w e Cr Tratadas Termicamente.....	44
Figura 16 – Curvas de Polarização para os Revestimentos de Ni-Mo em NaCl 0,1 mol dm ⁻³ . a) em função do potencial aplicado; b) em função do sobrepotencial aplicado.....	46
Figura 17 - Curvas de Polarização para os Revestimentos de Ni-W em NaCl 0,1 mol dm ⁻³ . a) em função do potencial aplicado; b) em função do sobrepotencial aplicado.	46
Figura 18 - Curvas de polarização para os revestimentos de Ni, Ni-Mo, Ni-W e Cr em NaCl 0,1 mol dm ⁻³ . a) em função do potencial aplicado; b) em função do sobrepotencial aplicado.....	49
Figura 19 – Influência do Percentual de Mo e W Eletrodepositados no Potencial de Corrosão da Camada	49
Figura 20 - Influência do Percentual de Mo e W Eletrodepositados na Resistência à Polarização da Camada	51
Figura 21 – Diagramas de Nyquist com o tempo de imersão das amostras de Ni.	54
Figura 22 - Diagramas de Nyquist com o tempo de imersão das amostras Ni-4Mo	55

Figura 23 - Diagramas de Nyquist com o tempo de imersão das amostras de Ni-13Mo	56
Figura 24 - Diagramas de Nyquist com o tempo de imersão das amostras de Ni-7W	57
Figura 25 - Diagramas de Nyquist com o tempo de imersão das amostras de Ni-14W	58
Figura 26 - Diagramas de Nyquist com o tempo de imersão das amostras de Cr.....	59
Figura 27 - Monitoramento do potencial de circuito aberto para as amostras estudadas durante 60 dias de imersão	60
Figura 28 - Monitoramento da impedância real das amostras estudadas durante 60 dias de imersão.....	63
Figura 29 - Gráficos de EDX para os revestimentos de Ni e Ni-Mo antes e após 60 dias de imersão.....	65
Figura 30 - Gráficos de EDX para os revestimentos de Ni-W antes e após 60 dias de imersão	66
Figura 31 - Micrografias de MEV dos revestimentos estudados, após 60 dias de imersão	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição dos banhos utilizados na eletrodeposição de Ni-Mo e Ni.....	22
Tabela 2 – Composição do Banho Utilizado na Eletrodeposição de Ni-W	23
Tabela 3 – Composição Química de um Banho Convencional de Cromo Duro Industrial.....	23
Tabela 4 - Medidas de espessura das camadas e da eficiência catódica de seus processos de eletrodeposição.....	38

Capítulo 1

Introdução

O desenvolvimento tecnológico atual leva a uma grande busca pelo aprimoramento e o estudo de diversos materiais que possuam aplicações industriais importantes. No setor de desenvolvimento desses materiais, os que possuem propriedades de proteção à corrosão levam grande destaque. Um dos principais métodos de proteção à corrosão de metais é a utilização de revestimentos protetores. Estes se constituem em películas interpostas entre o metal e o meio corrosivo, ampliando a resistência à corrosão do material metálico¹. Dentre estes revestimentos, os metálicos são de uma grande importância industrial. Esta película pode proteger o material galvanicamente, como é o caso das películas metálicas mais anódicas que o metal base, ou protegê-lo por barreira, impedindo a interação entre o metal e o meio corrosivo. Nas indústrias do setor metal-mecânico, vem crescendo o interesse no desenvolvendo de novos revestimentos metálicos que apresentem boas propriedades mecânicas e físicas, como: alta dureza, resistência ao impacto, ductilidade, condutividade elétrica e térmica e resistência à corrosão.

Segundo DE SANTANA *et al.*², dos oitenta metais existentes atualmente, pode-se obter, com boa parte destes, aproximadamente 40.000 ligas metálicas, cada uma apresentando diferentes propriedades e, naturalmente, diferentes custos. A utilização de uma determinada liga se dá devido à sua potencialidade tecnológica e, sempre que possível, levando em consideração o menor custo. Ao se considerar o emprego de materiais na construção de equipamentos, ou instalações, é necessário que estes resistam à ação do meio corrosivo, além de apresentar propriedades mecânicas que atendam à necessidade industrial^{2,3}. A durabilidade de uma liga metálica, principalmente quando se trata de resistência à corrosão, depende da natureza do meio de exposição e das condições de exposição, sendo por isso de difícil previsão. Deste modo, o desenvolvimento de revestimentos metálicos que possam ser resistentes ao processo corrosivo, inclusive em ambientes mais agressivos, é de uma importância imensa.

A eletrodeposição se constitui em um dos métodos mais comumente utilizados para a obtenção de camadas metálicas para este fim. Esta técnica permite o controle de propriedades físicas e químicas, tais como: composição química, composição de fases, microestrutura, espessura da camada, além de possibilitar revestir substratos nas mais diferentes formas geométricas. Estas propriedades são dependentes das condições do processo de eletrodeposição, como: densidade de corrente aplicada, concentração dos sais, pH, temperatura do banho, presença de aditivos e natureza do substrato¹.

Um dos materiais de maior interesse no setor metal-mecânico é o cromo. Muitas pesquisas vêm sendo feitas em relação às ligas de cromo, visto que estas formam revestimentos que apresentam características importantes, principalmente quanto à resistência à corrosão. Por outro lado, deve-se também levar em consideração o aspecto ambiental, assim, buscam-se hoje alternativas ao uso dessas camadas de cromo obtidas por eletrodeposição, uma vez que estes tipos de revestimentos são obtidos a partir de banhos contendo íons Cr^{6+} , que são conhecidos pela sua elevada toxidez em ambientes aquáticos e são agentes carcinogênicos⁴.

Assim, são crescentes as investigações de camadas metálicas que sejam alternativas às camadas de cromo, com boa resistência à corrosão, e que gerem rejeitos industriais ecologicamente mais aceitáveis. BROOMAN^{5,6} apresenta uma revisão de camadas alternativas de cromo ambientalmente mais aceitáveis. Dentre as possíveis alternativas citadas por este autor, destacam-se os revestimentos contendo Mo ou W, que pertencem ao mesmo grupo do cromo na tabela periódica, esperando-se, assim, propriedades químicas semelhantes às deste e com a vantagem de serem atóxicos⁴. Entretanto, estes metais não se depositam sozinhos em meio aquoso, mas na presença de elementos do grupo do Fe (Fe, Co e Ni), sendo esta eletrodeposição classificada por BRENNER⁷ como induzida.

Adicionalmente, o níquel já é bastante conhecido e utilizado industrialmente, principalmente na melhoria de resistência mecânica a altas temperaturas, resistência à corrosão e outras propriedades, para uma ampla faixa de ligas ferrosas e não-ferrosas. Assim, o Ni é um potencial candidato a ser codepositado com o Mo ou W para produzir camadas com: elevada dureza, boa resistência mecânica, boa ductilidade e elevada resistência à corrosão⁸⁻¹².

As ligas de Ni-Mo e Ni-W metalúrgicas ou eletrodepositadas são conhecidas na literatura por exibirem uma alta dureza, alta resistência ao calor e melhor comportamento de proteção à corrosão quando comparadas com Ni⁸⁻¹³.

A utilização das camadas de cromo como revestimento apresenta como desvantagem o fato da dureza do cromo diminuir em temperaturas na faixa de 20-400 °C¹⁴, ou seja, baixa resistência ao calor, o que possibilita a utilização das ligas de Ni-Mo e Ni-W como substitutas já que possuem alta resistência ao calor¹³.

Levando em consideração o que foi apresentado até acima, este trabalho tem por objetivo a obtenção e caracterização de revestimentos metálicos de Ni-Mo e Ni-W com diferentes composições químicas, por eletrodeposição, a partir da modificação de alguns parâmetros desta, como densidade de corrente ou concentração dos íons em solução.

A caracterização destes revestimentos envolverá avaliações de morfologia das camadas e das suas natureza cristalina, microdureza e resistência à corrosão em meio aquoso.

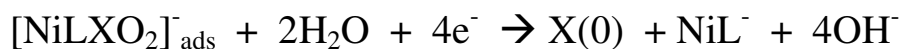
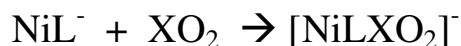
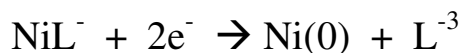
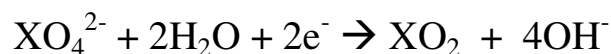
Também tem-se por objetivo fazer um estudo comparativo das propriedades dessas ligas em relação às dos revestimentos industriais de cromo e do revestimento de Ni metálico obtido em banho alcalino.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

Muitos estudos na literatura referem-se à obtenção de camadas metálicas apenas como revestimentos para proteção à corrosão. Dentre estes, os metais do grupo do Cr (Cr, Mo e W) têm atraído muita atenção, visto que industrialmente camadas de Cr já são bastante utilizadas. O interesse por metais como Mo e W decorre da tentativa da substituição das camadas de Cr por serem estas obtidas por eletrodeposição a partir de soluções contendo íons Cr^{6+} , que é tóxico⁴. Desse modo, o Mo e o W tornam-se alternativas viáveis por terem propriedades químicas semelhantes às do Cr e não apresentar toxidez^{5,6}. Entretanto, não é possível obter camadas metálicas de Mo e W em soluções aquosas por eletrodeposição⁸⁻¹¹. A eletrodeposição de Mo e W na forma metálica torna-se possível em banhos que contenham íons metálicos do grupo do Fe (Fe, Co, Ni) sendo que a eletrodeposição é induzida. Desta maneira muitos estudos foram publicados com base na variedade e propriedades dessas diferentes ligas possíveis.

PODLAHA E LANDOLT^{15, 16} foram os pioneiros no estudo do mecanismo de eletrodeposição dessas ligas. Eles propuseram um mecanismo para a eletrodeposição dessas ligas a partir de banhos contendo íons molibdato (MoO_4^{2-}) ou tungstato (WO_4^{2-}), íons Ni^{2+} e utilizando íons citrato como agente complexante. As reações abaixo mostram o modelo mais aceito para o mecanismo de codeposição de Mo ou W com Ni para a formação das ligas de Ni-Mo ou Ni-W, proposto por estes autores.



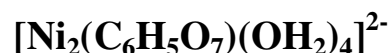
Onde: L \rightarrow Composto policarboxilado (íons citrato para este trabalho);

X \rightarrow Mo ou W.

Por este modelo, a eletrodeposição de Ni ocorre pela redução do complexo formado entre Ni^{2+} e íon citrato presentes na solução, sendo controlada por ativação. Já a eletrodeposição de Mo e W é dita induzida e ocorre em várias etapas. Primeiramente, os íons molibdato $[\text{Mo(VI)}]$ ou tungstato $[\text{W(VI)}]$ são reduzidos para um estado intermediário, formado por óxidos ou hidróxidos de Mo ou W tetravalente. Depois estes óxidos ou hidróxidos formam um complexo com o complexo $[\text{Ni}^{2+}\text{-citrato}]$, o qual se adsorve na superfície do eletrodo e sofre redução, obtendo-se, assim, Mo(0) ou W(0) . Deste modo, os autores chegaram à conclusão que o processo de codeposição de Mo e W é difusional, e o intermediário formado é o responsável pela cinética de eletrodeposição destes. A formação do intermediário foi comprovada por ZENG *et al.*⁸, que estudaram o processo de eletrodeposição das ligas de Ni-Mo *in situ* por espectroscopia vibracional Raman, obtendo resultados que comprovam a formação do intermediário $[\text{NiLMoO}_2]^-_{\text{ads}}$.

A utilização de íons citrato como agente complexante em banhos contendo íons molibdato já é bastante discutida. Segundo GÓMEZ *et al.*¹⁷, o citrato contido nestes banhos facilita a deposição de Mo e estabiliza o pH durante o processo de deposição.

A partir de considerações teóricas e medidas espectrofotométricas, BELTOLWSCA-LEHMAN *et al.*¹¹ propuseram a formação dos seguintes complexos em banhos utilizados para a eletrodeposição de Ni-Mo:



Alguns estudos relataram a utilização de banhos amoniacaais para a obtenção das ligas de Ni-Mo^{18,19}. Segundo KUZNETSOV *et al.*¹⁹, a presença de íons amônio em solução acelera a redução incompleta de íons molibdato, com a formação de óxidos de Mo de diversas composições: $\text{Mo}_x\text{O}_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$. O controle da concentração de íons amônio no banho torna-se importante, pois, se esta exceder o triplo da concentração dos íons citrato, torna-se impossível

a obtenção de depósitos metálicos, obtendo-se apenas produtos da redução incompleta de Mo. Isto, porque estes produtos bloqueiam a superfície do eletrodo e impedem o prosseguimento do processo de eletrodeposição.

Sistemas ternários contendo Mo também são bastante estudados. HU *et al.*²⁰ estudaram a liga Ni-Fe-Mo na eletrocatalise da reação de desprendimento de hidrogênio. Para isso foi feita a caracterização das camadas obtidas em banhos alcalinos de citrato. Eles observaram que a densidade de corrente de eletrodeposição tem pouca influência na eletrodeposição de Mo, mais modifica a razão Ni/Fe na camada. Análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as amostras com percentual de Mo acima de 30 at% apresentaram trincas e as ligas obtidas eram amorfas.

Já para CHASSAING *et al.*²¹ que estudaram algumas propriedades das camadas de Ni-Mo obtidas por eletrodeposição utilizando o meio citrato-amônia como agentes complexantes a composição da liga afeta diretamente a cristalinidade, modo de crescimento e resistência à corrosão da camada. Camadas com teor de Mo próximo a 25 %(m/m) apresentaram o melhor desempenho na proteção à corrosão, tendo sido obtidas numa temperatura de deposição de 120 °C.

O mecanismo de eletrodeposição e as propriedades das camadas eletrodepositadas de Ni-Cu-Mo em meio neutro de amônia-citrato foi estudado por BELTOWSKA-LEHMAN *et al.*^{11,22}. Eles observaram por medidas espectroscópicas e cálculos estequiométricos que em solução o citrato forma complexos de diferentes proporções com os metais, $[\text{Mo}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)(\text{OH}_2)_4]^{4-}$ e $[\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7)(\text{OH}_2)_4]^{2-}$. A cinética de eletrocristalização da liga é determinada pela codeposição de Ni-Mo.

Resultados semelhantes aos relatados por ZENG *et al.*⁸ foram encontrados por NIU *et al.*²³, que estudaram por espectroscopia vibracional Raman o mecanismo de eletrodeposição

induzida para as ligas de Fe-Mo em meio de citrato. Eles comprovaram o mecanismo de eletrodeposição induzida do Mo em meio de citrato a partir da formação do intermediário.

As ligas de Ni-Mo podem também ser usadas na eletrocatalise da reação de desprendimento de hidrogênio, sendo que muitos estudos são apresentados na literatura com esta aplicação para estas ligas. Um deles foi feito por DE-CHIALVO e CHIALVO²⁴. Na caracterização das ligas por difração de raios-X, eles observaram que Ni e Mo formam uma liga do tipo solução sólida, com estrutura cúbica de face centrada referente ao Ni, e que os átomos de Mo estão dissolvidos substitucionalmente no retículo cristalino de Ni. Esta liga é conhecida como a fase α . Observaram, também que os picos referentes às difrações observadas diminuem de intensidade e alargam-se com o aumento do percentual de Mo na camada.

Já ZHANG *et al.*²⁵ fizeram um estudo teórico do mecanismo de crescimento interfacial do sistema Ni-Mo. Ele revelou que um percentual de 21 at% de Mo é um valor crítico, resultando numa transição cristal \rightarrow amorfo na formação da liga, e que com 25 at% de Mo o crescimento torna-se assimétrico com formação de uma liga totalmente amorfa.

PRASAD *et al.*²⁶ estudaram a eletrodeposição de ligas amorfas de Co-Mo-B em meio de citrato-amônia. A adição de boro na camada serve como um agente amorfizante. Um estudo detalhado dos parâmetros de controle de eletrodeposição foi feito, como: composição do banho, pH, temperatura, agitação e densidade de corrente. Os resultados levaram a uma otimização do processo, sendo que na densidade de corrente de 50 mA cm^{-2} , temperatura de 45°C e rotação de 10 rpm obteve-se uma liga com 65% de eficiência e composição $\text{Co}_{51}\text{Mo}_{47}\text{B}_2$.

GÓMES *et al.*^{9,14,27, 28} realizaram uma série de estudos sobre a eletrodeposição de ligas de Co-Mo e Co-Ni-Mo. A utilização do citrato de sódio como agente complexante na obtenção dessas ligas deve-se à presença dos grupos carboxilas que promovem a formação de

um intermediário estável na eletrodeposição induzida. Além disso, eletrólitos com citrato mantêm um pH estável durante o processo de eletrodeposição. Os depósitos de Co-Mo apresentam uma morfologia nodular e apresentam trincas. Somente depósitos com percentual de Mo menor que 20 at% apresentam-se sem trincas. A eletrodeposição da liga ternária de Co-Ni-Mo foi feita por voltametria cíclica e o mecanismo proposto por estes autores assemelha-se ao que já foi discutido.

O processo de eletrodeposição de ligas de Ni-Mo em meio citrato-amônia foi estudado por MARLOT *et al.*¹⁰ usando eletrodeposição de pulso. Um estudo do percentual de Mo na camada e da eficiência de corrente catódica em função da concentração de íons molibdato foi feito. Foi observado que a 20 mA cm^{-2} a eficiência do processo de eletrodeposição foi aumentada com o aumento da concentração de íons molibdato, sugerindo que o processo de codeposição é limitada pela difusão de Mo em solução. As micrografias para os depósitos mostraram-se globulares, com percentuais de Mo de 9,4 e 25 at%, sendo que esta última apresenta trincas superficiais.

SANCHES *et al.*^{29 e 30} estudaram o mecanismo de eletrodeposição das camadas de Ni-Mo e Fe-Mo em soluções ácidas de sulfato-citrato. Medidas voltamétricas mostraram que o mecanismo de eletrodeposição para estas ligas é altamente complexo devido à formação de várias e diferentes espécies no substrato durante a varredura de potencial. Por voltametria cíclica, os autores mostram que a obtenção de revestimentos metálicos de Ni-Mo ocorrem concomitante à reação de desprendimento de hidrogênio com Mo(VI) primeiramente reduzido a óxido de Mo(IV), sendo que subsequentemente ocorre a indução do Ni e a obtenção da liga metálica. As análises de EDX para essas ligas mostraram um processo de deposição anômala.

Para KUZNETSOV *et al.*^{19,31,32} o modelo de eletrodeposição das ligas de Ni-Mo aceito é do tipo radical-filme, o que explica a formação no catodo de um filme semipermeável consistindo de compostos de Mo ou W e os metais são depositados na liga a partir destes

compostos. Pela curva de polarização, os autores observaram que em potenciais menos negativos que -0,92 V (vs. eletrodo padrão de hidrogênio) ocorre a redução incompleta de Mo juntamente com o desprendimento de hidrogênio, sendo que a eletrorredução da liga de Ni-Mo inicia-se neste potencial, cessando o processo de redução incompleta. Na presença de íons amônio a redução incompleta de íons Mo é acelerada tanto em meio ácido como em alcalino e um filme de óxidos hidratados de Mo forma-se na superfície do eletrodo, enquanto que a cinética de redução dos íons molibdato depende dos produtos intermediários formados que bloqueiam a superfície do eletrodo.

Através de estudos de ligas de Ni-P em soluções alcalinas de citrato-amônia, WANG *et al.*³³ propuseram, por análises de espectroscopia de UV-Vis, a formação de um complexo ternário entre níquel, citrato e amônia: Ni-citrato-(amônia)_n.

A caracterização de eletrodepósitos de Ni-Mo em meio de citrato-amônia foi feita por CHASSAING *et al.*³⁴. Análises por voltametria cíclica, usando microbalança de cristal de quartzo, mostraram que o processo catódico ocorre na mesma região de desprendimento de hidrogênio e que no pH 9,5 há uma diminuição do percentual de Mo na camada em relação àquele no pH 8,5. Eficiências de corrente catódica entre 30% e 70% foram encontradas neste estudo. A morfologia observada foi nodular, sendo que ocorre a diminuição destes com o aumento do teor de Mo. Os valores de microdureza das ligas situaram-se na faixa 500-800 Hv e esses aumentam com o percentual de Mo na camada, sendo um máximo de dureza foi obtido no revestimento com 16 % Mo e a posterior diminuição ocorre devido à formação de trincas.

DONTEN *et al.*¹⁸ estudaram a eletrodeposição de ligas amorfas/cristalinas de ligas de Ni-Mo em meio de pirofosfato. A utilização de pirofosfato como complexante deve-se a este ter uma menor degradação eletroquímica em relação ao citrato usado convencionalmente. Os depósitos obtidos neste banho apresentaram morfologia nodular semelhante à das camadas obtidas em meio de citrato. A densidade de corrente influencia na composição das ligas

obtidas e as eficiências de corrente catódicas são inferiores às apresentadas em meio de amônia-citrato.

SRIRAMAN *et al.*¹³ fizeram a síntese, caracterização e medidas de dureza de ligas de Ni-W obtidas por eletrodeposição em banhos alcalinos de citrato-amônia e obtiveram que uma liga com 9,33 at% de W apresentou uma dureza máxima de 638 Hv e isso pode ser explicado pelo tamanho dos nódulos eletrodepositados, pois quanto menor o tamanho destes, maior será a dureza dos revestimentos.

Um estudo comparativo entre as camadas eletrodepositadas de Cr e Ni-W-P quando submetidas a um tratamento térmico foi realizado por LIMA-NETO *et al.*¹⁴, que observaram que o cromo tem sua dureza reduzida quando submetido à alta temperatura devido à formação de muitas trincas. Já as camadas de Ni-W-P aumentam a sua dureza devido à precipitação de fases mais duras de Ni₃P, Ni e Ni-W durante o aquecimento.

Apesar de vários trabalhos em relação ao mecanismo de eletrodeposição das camadas de Ni-Mo e Ni-W, relativamente poucos estudos sobre a resistência à corrosão destes materiais têm sido publicados na literatura.

A literatura contém apenas alguns estudos utilizando ensaios acelerados com técnicas de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica. SANTANA *et al.*³⁶ estudaram a corrosão de Ni-W-B em meio de NaCl 0,1 mol dm⁻³. A liga apresentou potencial de corrosão de -0,300 V (vs. eletrododo de calomelano saturado) e resistência à polarização de 33690 Ω.

CHASSAING *et al.*³⁴ estudaram também a resistência à corrosão de ligas de Ni-Mo em meio ácido (HCl 1 mol dm⁻³) por polarização potenciodinâmica. A maior resistência destas camadas deve-se a dois parâmetros: o percentual de Mo e o tamanho dos nódulos presentes. A melhor resistência à corrosão neste meio foi obtida em ligas com 15-30 %(p/p)

de Mo, pois um maior percentual de Mo induz a formação de trincas nas camadas eletrodepositadas.

CORDEIRO *et al.*³⁷ estudaram o processo de dissolução anódica do Ni em H₂SO₄ por espectroscopia de impedância eletroquímica e mostraram que a dissolução ocorre em dois platôs difusionais relatados para a região ativa e transpassiva. Os diagramas de impedância mostram que o arco capacitivo em menores frequências é influenciado por transporte de massa. O platô de transpassivação é caracterizado pelo eletropolimento do eletrodo, onde a ativação deste é associada com uma corrosão generalizada. Uma estrutura duplex do filme, composto por uma fina camada de óxido na superfície do eletrodo convertida por um filme gel, é postulada pelos autores.

Assim, baseado na carência de estudos do mecanismo de proteção à corrosão destas ligas, este trabalho foi feito para tentar suprir esta lacuna e elucidar o desempenho de proteção à corrosão das ligas de Ni-Mo e Ni-W.

Capítulo 3

Revisão Teórica

3.1. Curva de Polarização Potenciodinâmica (CPP)

Quando o potencial de um eletrodo está deslocado em relação a seu potencial de equilíbrio, diz-se que o mesmo está polarizado³. Em função das causas do fenômeno, a polarização pode ser classificada como: polarização por concentração, polarização por ativação, e polarização devido à resistência ôhmica¹. A velocidade de corrosão de um material em um determinado meio é diretamente influenciada pela polarização, e esta não depende somente da natureza do metal e do eletrólito, mas também da área exposta do eletrodo.

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

A Figura 1 mostra representações esquemáticas das curvas de polarização para um processo hipotético. Nela, observa-se que as curvas anódica e catódica interceptam-se em um potencial E_{Corr} , chamado de potencial de corrosão. Isto significa que neste potencial a velocidade das reações catódicas é igual à das reações anódicas representando um equilíbrio cinético em que a corrente total do sistema é igual a zero.

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

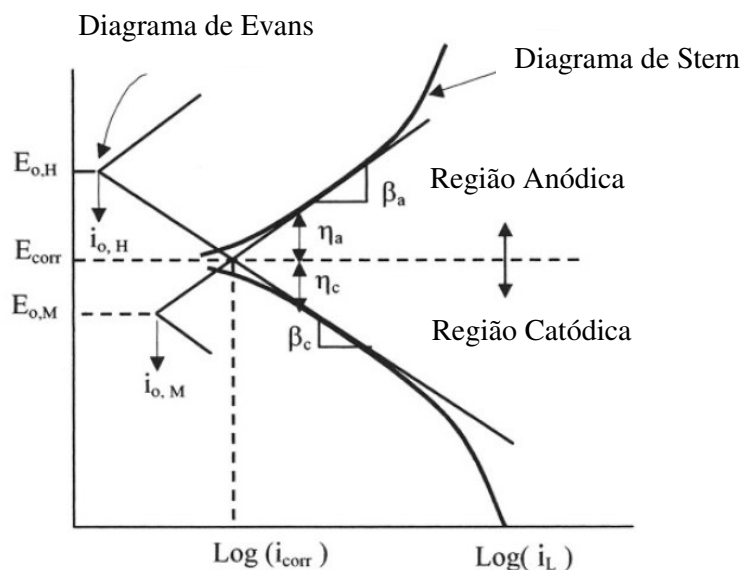


Figura 1 – Curva de polarização esquemática mostrando extrapolação de Tafel.

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

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

$$I_{Corr} = [\beta_a \beta_c / 2,303 (\beta_a + \beta_c)] \times (1/R_p) \quad (1)$$

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

3.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

É uma técnica utilizada na análise de processos eletroquímicos que ocorrem na interface eletrodo/solução eletrolítica. Trata-se de um método de identificação e determinação de parâmetros de um modelo elaborado com base na resposta de frequência do sistema eletroquímico em estudo⁴⁰.

A impedância eletroquímica (Z) é a resposta de um sistema eletroquímico a uma perturbação alternada. Esta perturbação pode ser realizada no potencial, tendo como resposta a variação de corrente no sistema, ou na corrente, tendo como resposta a variação do potencial. Para a impedância a lei de Ohm também é válida ($E = ZI$).

A impedância eletroquímica é medida normalmente usando um pequeno sinal senoidal de excitação. Isto é feito de modo que a resposta do sistema seja pseudo-linear. Em um sistema linear (ou pseudo-linear), a resposta a um potencial senoidal será uma cossenóide na mesma frequência, deslocada na fase como mostra a Figura 2⁴⁰.

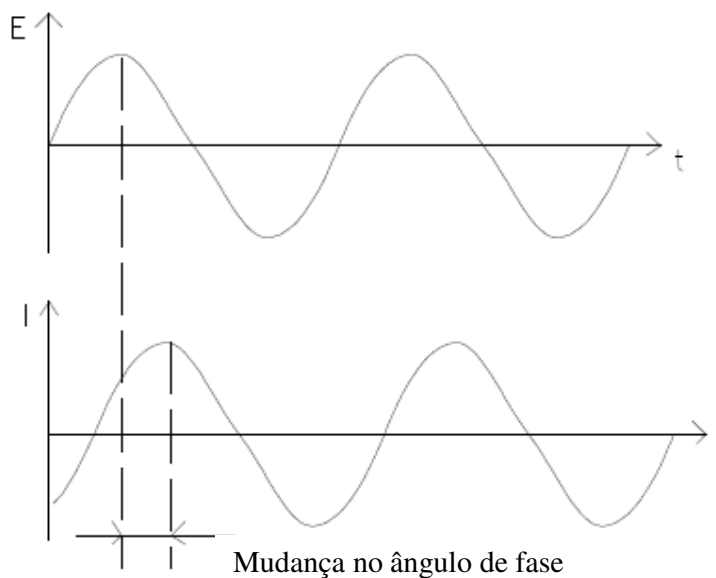


Figura 2 – Reposta de corrente a partir de uma perturbação senoidal em um sistema linear.

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

Um sinal de perturbação em função do tempo tem a seguinte forma:

$$\mathbf{E(t) = E_0 \text{ sen } (\omega t)} \quad (2)$$

onde E_0 é a amplitude do sinal e ω é a frequência angular ($\omega = 2\pi f$).

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

$$\mathbf{I(t) = I_0 \text{ sen } (\theta + \omega t)} \quad (3)$$

A impedância é dada por:

$$\mathbf{Z = E(t) / I(t) = Z_0 [\text{sen } (\omega t) / \text{sen } (\theta + \omega t)]} \quad (4)$$

Como a impedância de um sistema é um número complexo, ela pode ser representada por coordenadas cartesianas ou coordenadas polares mostradas em (5) e (6):

$$\mathbf{Z(\omega) = Z_{\text{Real}} + J Z_{\text{Imag}}} \quad (5)$$

$$\mathbf{Z(\omega) = | Z(\omega) | e^{J\theta}} \quad (6)$$

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

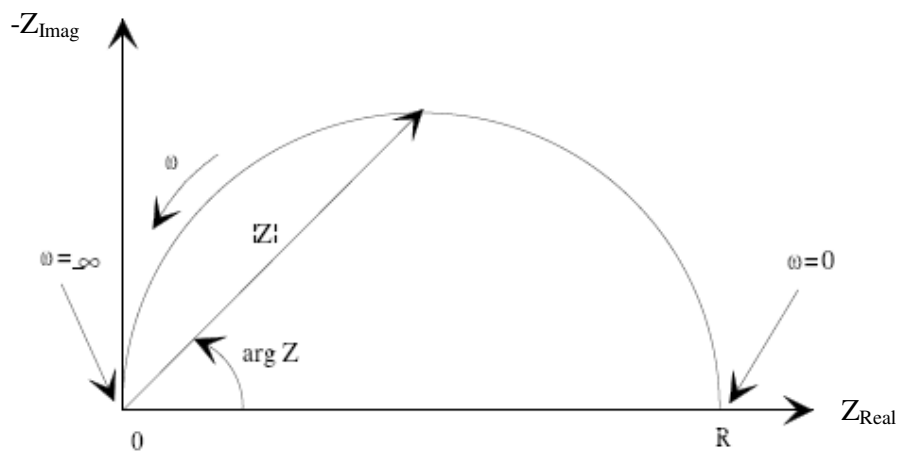


Figura 3 – Representação de um diagrama de Nyquist para as medidas de impedância de um circuito RC.

Capítulo 4

Materiais e Métodos

4.1. Obtenção das Camadas Eletrodepositadas de Ni-Mo, Ni-W, Ni e Cr

Os eletrodepósitos de Ni-Mo, Ni-W e Ni foram obtidos à temperatura ambiente, sem agitação, sob controle galvanostático no intervalo de 20 mA cm⁻² a 50 mA cm⁻², para as ligas, e 50 mA cm⁻², para o revestimento de Ni. O revestimento de Cr foi obtido a 55 °C, sem agitação, sob controle galvanostático de 350 mA cm⁻². Utilizou-se como substrato um eletrodo de cobre (99,99%) de geometria circular e área geométrica de aproximadamente 2 cm², que foi embutido em resina epóxi de modo a expor somente a face circular. Como anodo foi utilizado uma lâmina de platina de geometria retangular de aproximadamente 2 cm² de área.

Trabalhou-se com cargas elétricas de 50 C para a obtenção dos depósitos de Ni-Mo e Ni, 250 C para as camadas de Ni-W e 500 C para os revestimentos de Cr. Para os ensaios que requeriam uma maior espessura de camada (difração de raios-X e microdureza) foram utilizados cargas de 2000 C para a obtenção de todos os revestimentos.

Antes da eletrodeposição, o eletrodo de trabalho foi polido com lixas de carvão de silício com granulação decrescente de 240 a 600 e, em seguida, foi adotado o procedimento descrito abaixo:

- Desengraxe da superfície do eletrodo de trabalho em solução de NaOH 10% m/v à temperatura ambiente por 1 minuto;
- Lavagem em água;
- Decapagem em solução de HCl 10% v/v por 1 minuto;
- Lavagem em água;
- Imersão na solução eletrolítica e execução do processo eletroquímico de deposição;
- Lavagem em água;
- Secagem em fluxo de ar quente (T < 60 °C);

A Tabela 1 apresenta a composição química dos banhos utilizados para a obtenção dos revestimentos de Ni e Ni-Mo²¹. Em todos os banhos a concentração de Ni foi mantida constante e a concentração de Mo foi variada proporcionalmente.

A concentração de citrato de sódio foi calculada de modo a garantir toda a complexação dos metais em solução, a partir de cálculos estequiométricos considerando a formação dos seguintes complexos propostos por BELTOLWSCA-LEHMAN *et al*¹¹:

Para alcalinizar os banhos, o pH foi ajustado para 10 com NH₃, para se trabalhar com um banho do tipo citrato-amônio muito reportado na literatura como dito na revisão bibliográfica.

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

Componentes	Banho 1/ mol L ⁻¹	Banho 2/ mol L ⁻¹	Banho 3/ mol L ⁻¹	Banho 4/ mol L ⁻¹	Banho 5/ mol L ⁻¹	Banho 6/ mol L ⁻¹
NiSO ₄ . 6H ₂ O	0,1704	0,1704	0,1704	0,1704	0,1704	0,1704
Na ₂ MoO ₄ . 2H ₂ O	0	0,0104	0,0208	0,0417	0,0834	0,1042
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ . 2H ₂ O	0,0918	0,1141	0,1153	0,1190	0,1360	0,1462

Para a obtenção dos eletrodepósitos de Ni-W, uma outra formulação foi utilizada, com a presença de alguns aditivos que melhoram a eficiência de eletrodeposição visto que esta é menor que a da eletrodeposição de Ni-Mo. A formulação foi baseada no banho feito por ELIAZ *et al.*³⁵ e está mostrada na Tabela 2.

Os depósitos de cromo para a análise comparativa foram obtidos a partir de um banho convencional utilizado industrialmente na produção de revestimentos de cromo duro e formulado conforme a Tabela 3⁴¹.

Tabela 2 – Composição do banho utilizado na eletrodeposição de Ni-W.

Componentes	Concentração / mol L ⁻¹
Na ₂ WO ₄ . 2H ₂ O	0,240
NiSO ₄ . H ₂ O	0,024
H ₃ BO ₃	0,182
Na ₃ Cit.2H ₂ O	0,422
Dodecilsulfato de sódio	0,0001
(NH ₄) ₂ SO ₄	0,0681

Tabela 3 – Composição química de um banho convencional de cromo duro industrial.

Componentes	Concentração / mol L ⁻¹
CrO ₃	1,8
H ₂ SO ₄	0,0184

A Figura 4 mostra um desenho esquemático da célula eletroquímica usada para a eletrodeposição de todas as camadas eletrodepositadas.

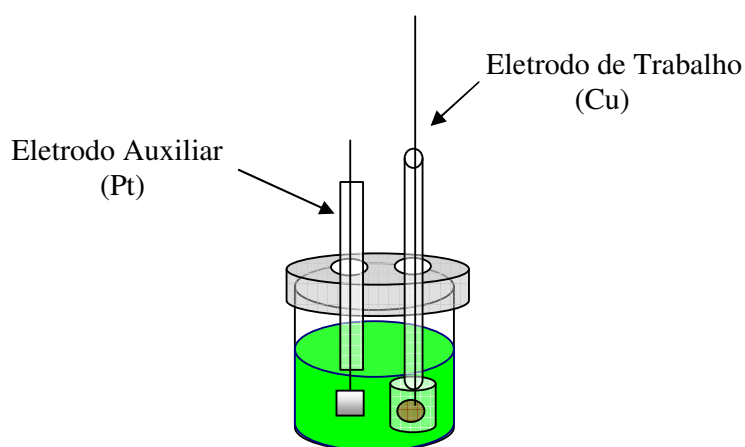


Figura 4 – Desenho esquemático da célula eletroquímica usada na eletrodeposição.

4.2. Caracterização Morfológica e Química

A caracterização morfológica dos revestimentos foi feita usando um microscópio eletrônica de varredura (MEV) da PHILIPS, modelo XL-30.

As análises de composição química das amostras foram feitas por energia dispersiva de raios-X (EDX), utilizando um microanalisador de raios-x acoplado ao MEV. Esta análise foi feita em uma área correspondente a uma ampliação de 100 vezes.

4.3. Difração de Raios-X

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

4.4. Medidas de Microdureza

O método do Teste da Dureza de Vickers consiste em perfurar o material de teste com uma agulha de diamante que tem a forma de uma pirâmide de base quadrada e em um ângulo de 136 graus entre as faces opostas sujeitas a uma carga de 1 a 100 kgf. A carga é

aplicada por alguns segundos. As duas diagonais do corte deixado na superfície do material são medidas usando um microscópio e seu valor médio é calculado. A área da superfície do corte é calculada. A dureza de Vickers é o quociente obtido dividindo a carga em kgf pela área em milímetros do quadrado de corte⁴².

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

Onde:

F → Carga aplicada em kgf.

D → Diagonal média do quadrado de corte.

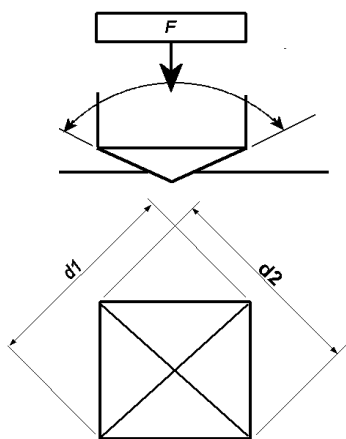


Figura 5 – Esquema para cálculo da microdureza pelo método de Vickers

As medidas foram feitas com um microdurômetro da marca SHIMADZU, modelo HMV-2-SERIES – MICRO HARDNESS TESTER e foi seguida a norma JIS Z2244 de 1992. A carga aplicada foi de 0,010 Kgf (98,07 mN), com um tempo de carregamento de 30 segundos. As amostras utilizadas apresentavam espessura de camadas superiores a 20 µm para impedir qualquer influência do substrato de cobre sobre os resultados das medidas e cada amostra foi medida por 10 vezes, em diferentes regiões dos eletrodos para posteriores cálculos estatísticos.

4.5. Tratamento Térmico

O estudo da estabilidade térmica foi realizado no intuito de identificar as faixas de temperatura em que ocorrem transformações físicas nas ligas, sejam transições vítreas ou transições de fases.

Amostras de Ni-Mo, Ni-W e Cr duro passaram por um tratamento térmico em 4 temperaturas selecionadas: 100, 200, 400 e 600 °C.

Estes testes foram feitos em atmosfera inerte de nitrogênio (para evitar modificações superficiais causadas por oxidação) em um forno com câmara interna de vidro, dotado de controlador programável de temperatura da marca EDG, modelo EDGCON-5P. Após a introdução das amostras na câmara, fazia-se passar um fluxo contínuo de nitrogênio por um intervalo de duas horas antes de iniciar o aquecimento. Este fluxo era mantido durante todo o processo de aquecimento e resfriamento; após a câmara atingir a temperatura ambiente, mantinha-se o fluxo por mais duas horas antes da retirada das amostras. A taxa de aquecimento foi de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ com tempo de permanência em temperatura de patamar de 30 minutos. Medidas de microdureza foram feitas para avaliar as modificações das propriedades causadas pelo tratamento térmico.

4.6. Ensaios de Corrosão

A Figura 5 mostra o desenho esquemático da célula eletroquímica utilizada nos ensaios de corrosão. Foi utilizado, para essas medidas, como eletrodo de referência, o eletrodo de calomelano saturado (ECS). Todos os ensaios foram realizados à temperatura ambiente. As técnicas utilizadas para a avaliação da resistência à corrosão das camadas foram: Polarização Potenciodinâmica (PP) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). Em todos os

ensaios de corrosão foi utilizado um potenciostato/galvanostato AUTOLAB modelo PGSTAT 30 conectado a um computador pelos programas GPES-4 e FRA, que permitiram a aquisição e o tratamento dos dados experimentais. Todas as medidas de corrosão foram feitas utilizando pelo menos 3 réplicas para posterior tratamento de dados estatísticos. Para todas as análises foi utilizado como eletrólito uma solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹.

As curvas de polarização potenciodinâmica (PP) foram obtidas a 1mV s⁻¹.

Para a técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) utilizou-se uma faixa de frequência de 10000 a 0,004 Hz com amplitude de perturbação de 10 mV, em potencial de circuito aberto, sendo esta técnica utilizada para avaliar a corrosão com o tempo de imersão. As amostras foram avaliadas durante 60 dias de imersão, para monitoramento do potencial de circuito aberto e da impedância total das mesmas.

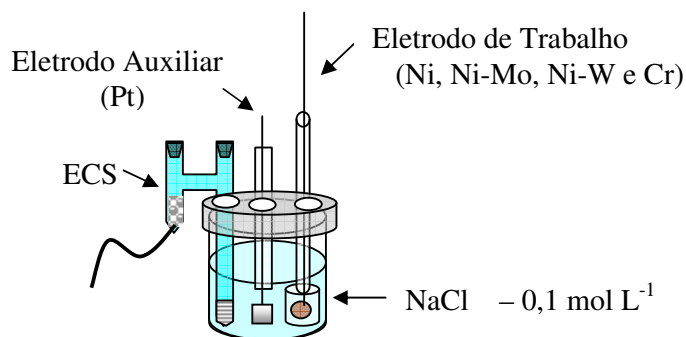


Figura 6 – Célula eletroquímica usada nos ensaios de corrosão.

Capítulo 5

Resultados e Discussão

5.1. Análise visual das ligas de Ni-Mo e Ni-W

Os revestimentos obtidos apresentaram um aspecto semibrilhante, eram uniformes e aderentes ao substrato e nenhum defeito superficial foi observado por análise visual.

Foi observado um nítido aumento de brilho nas amostras à medida que o percentual de Mo ou W na camada aumenta.

5.2. Obtenção das camadas de Ni-Mo e Ni-W por eletrodeposição

A Figura 7 mostra a influência da densidade de corrente de eletrodeposição e da concentração de Mo no banho na composição química das camadas de Ni-Mo obtidas, bem como a influência da densidade de corrente na composição da camada de Ni-W eletrodepositada. Os resultados expressos no gráfico são referentes ao valor médio de 3 medidas diferentes de EDX, sendo a variação menor que 1% entre os valores das triplicatas.

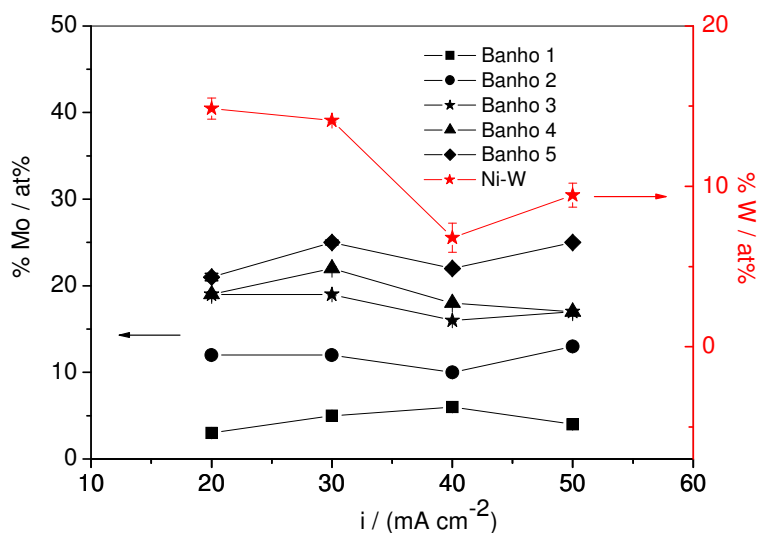


Figura 7 – Influência da densidade de corrente e da composição do banho no percentual de Mo e W na camada eletrodepositada.

Pode-se observar que com o aumento da concentração de Mo no banho aumenta-se também o percentual de Mo na camada de Ni-Mo. A densidade de corrente tem uma influência pouco significativa no percentual de Mo eletrodepositado na camada, visto que mais que dobrando a densidade de corrente o percentual de Mo na camada sofre uma variação máxima menor que 3% em todos os banhos utilizados.

Já para Ni-W, observa-se que o percentual de W na camada varia com a densidade de corrente. Há uma diminuição do percentual de W com o aumento da densidade de corrente até 40 mA cm^{-2} e um posterior aumento em 50 mA cm^{-2} . Para SRIRAMAN *et al.*¹³, o aumento da densidade de corrente levou a um aumento do percentual de W, mas a faixa de densidade de corrente trabalhada foi de 50-200 mA cm^{-2} .

Para a eletrodeposição de Ni-Mo sugere-se que a cinética de eletrodeposição seja controlada por transporte de massa do tipo difusional, já que em correntes maiores (maior número de elétrons cedidos por unidade de tempo) mesmos percentuais de Ni e Mo se depositarão, pois a velocidade de eletrodeposição é controlada pela difusão dos íons até a superfície do eletrodo. Marlot *et al.*¹⁰ estudaram o efeito da concentração de molibdato em banhos semelhantes ao utilizados neste trabalho e observaram que em concentrações desses íons não muito altas, como as utilizadas neste trabalho, o percentual de Mo na liga e a eficiência de corrente aumentaram com o aumento da concentração dos íons molibdato no eletrólito. Isto sugere, segundo os autores, que o processo de codeposição é limitado pela difusão de Mo(VI) em solução, portanto o processo de eletrodeposição é controlado por transporte de massa. Para a eletrodeposição de Ni-W, a reação de desprendimento de hidrogênio tem uma maior influência e por isso influencia no percentual da camada obtida.

Estudos feitos por HU *et al.*²⁰ também mostraram que a densidade de corrente tem pouca influência na eletrodeposição de Mo para a formação de uma liga ternária de Ni-Fe-Mo.

Como a influência da densidade de corrente para a eletrodeposição de Ni-Mo não foi significativa, as análises subsequentes foram feitas com depósitos obtidos a 50 mA cm^{-2} , visto que com essa densidade de corrente o tempo de eletrodeposição diminui, o que é de fundamental importância para a aplicação do processo na indústria.

Nos estudos subsequentes realizados, o foco de interesse do trabalho volta-se para as camadas obtidas; então, a partir de agora, uma nomenclatura será utilizada para as camadas de Ni-Mo e Ni-W obtidas. Assim, o revestimento Ni-4Mo representa uma liga com 4% de Mo na camada e as outras ligas apresentam nomenclatura semelhantes. Desse modo, a 50 mA cm^{-2} quatro composições químicas diferentes foram obtidas para Ni-Mo: Ni-4Mo, Ni-13Mo, Ni-17Mo e Ni-25Mo e 4 composições diferentes foram obtidas em diferentes densidades de corrente para as ligas de Ni-W: Ni-7W, Ni-9W, Ni-14W e Ni-15W. Essas ligas serão então comparadas com as camadas de Cr duro e com as de Ni que foram obtidas em banhos alcalinos de citrato de sódio e hidróxido de amônio.

5.3. Caracterização Física por MEV

A Figura 8 mostra as micrografias obtidas por MEV para os revestimentos de Ni-W. Estas mostram-se homogêneas, sem a presença de trincas e revelam a presença de cristais globulares distribuídos na superfície, sendo que as quantidades desses nódulos aumentam de tamanho com o aumento do percentual de W na camada.

Para os revestimentos de Ni e Ni-Mo as micrografias são apresentadas na Figura 9. Observa-se que estes também apresentam homogeneidade na camada com a distribuição de nódulos na superfície. A quantidade desses nódulos diminui com o aumento do percentual de Mo na camada.

Observa-se ainda que os revestimentos Ni-17Mo e Ni-25Mo apresentam trincas ao longo da superfície, o que pode comprometer seu desempenho de proteção à corrosão pela permeação do eletrólito até o substrato.

Alguns autores^{18,21} relatam o fato de que altos percentuais de Mo (acima de 20 at%) na camada geram essas trincas observadas. Estas podem ocorrer devido à diferença entre os raios atômicos dos átomos de Ni e Mo ($r_{Ni} = 135$ pm e $r_{Mo} = 145$ pm)³⁹, já que, segundo estes autores, formam uma solução sólida em que os átomos de Mo substituem algumas posições no retículo cristalino do Ni²⁵. Como o átomo de Mo possui maior raio atômico, isto gera deformações no retículo, levando à formação das trincas. SRIRAMAN *et al*¹³ relatam o mesmo efeito para Ni-W, mas visto que o percentual de W nas ligas estudadas não ultrapassou 15% este efeito não foi observado.

A micrografia para o revestimento de cromo duro, apresentada na Figura 9, mostra uma estrutura predominantemente dendrítica ou micro-fibrilar com pequenos nódulos dispersos em toda a extensão do depósito. De acordo com a literatura, esta morfologia é característica dos revestimentos de cromo duro obtidos em valores de baixas a médias densidades de corrente, dentro da faixa operacional dos revestimentos de cromo duro⁴³.

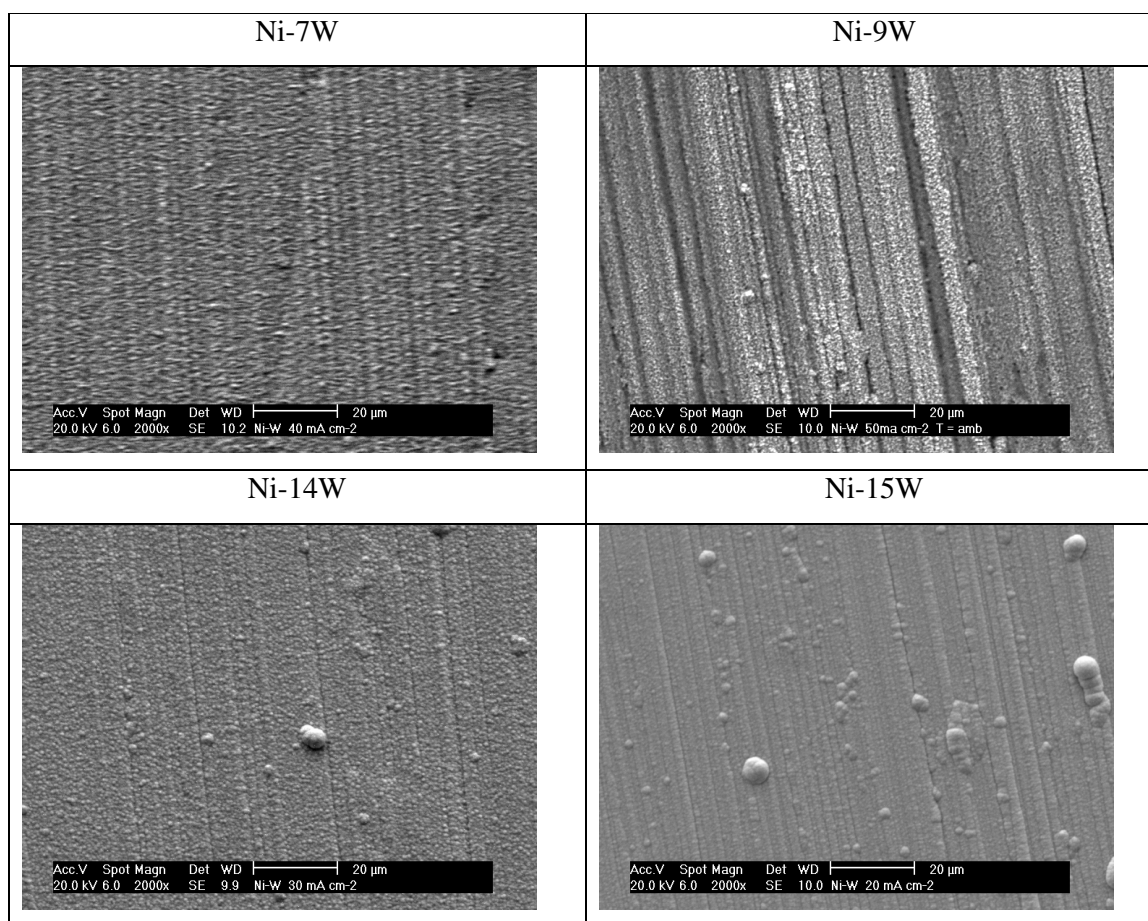


Figura 8 - Micrografias dos eletrodepósitos de Ni-W obtidas por MEV em diferentes densidades de corrente.

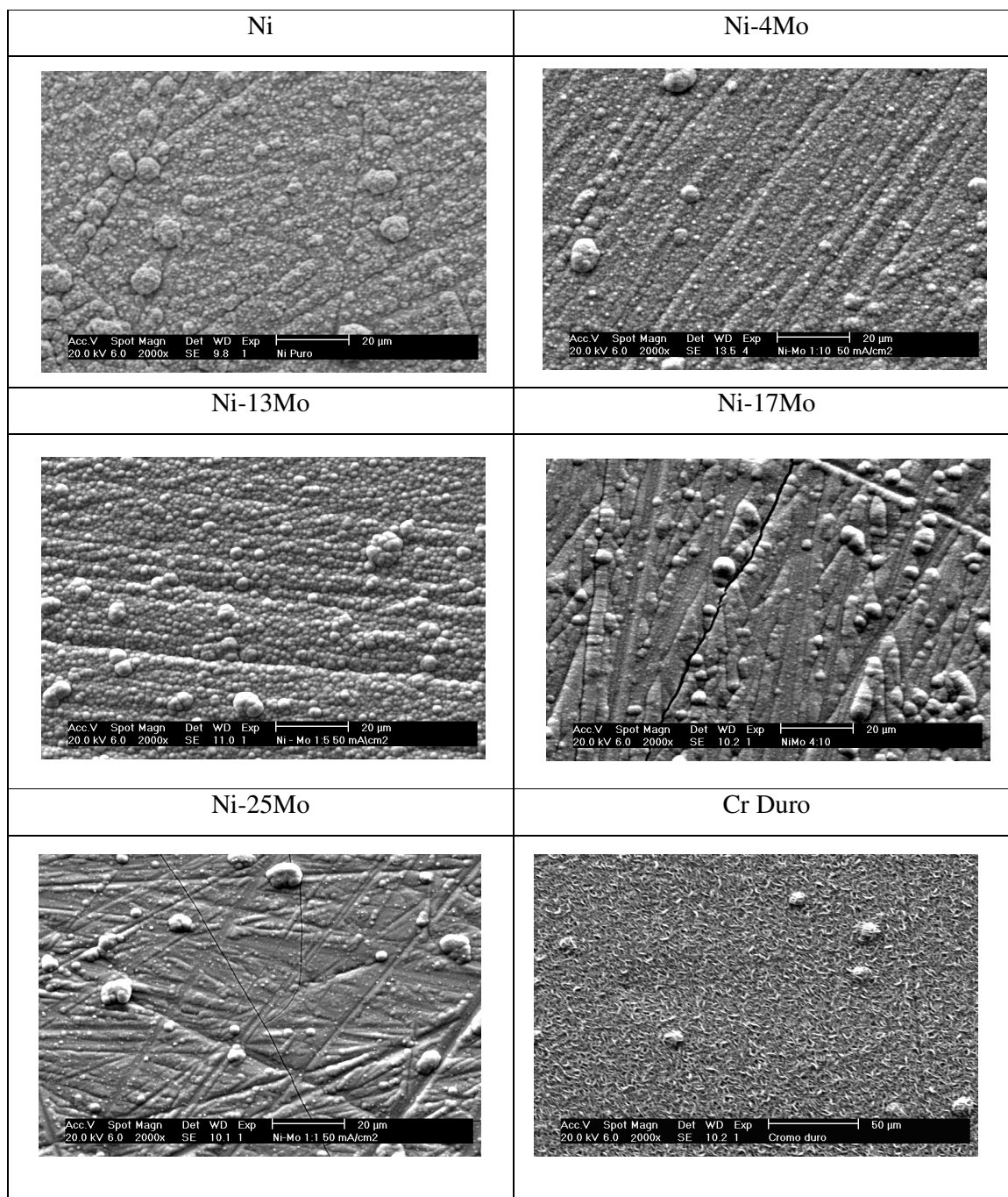


Figura 9 - Micrografias dos eletrodepósitos de Ni e Ni-Mo obtidas por MEV a 50 mA cm^{-2} e Cr duro obtido a 350 mA cm^{-2} .

A Figura 10 mostra as micrografias de seção transversal para os revestimentos de Ni-W. Para a obtenção deste perfil foi feito um corte transversal da amostra eletrodepositada e, em seguida, a superfície cortada foi polida com lixas de granulação decrescente e, por fim, foi dado um polimento com pasta de alumina de granulometria de 0,3 μm . As camadas de Ni-9W apresentam irregularidades superficiais, já as outras camadas são homogêneas. Nenhuma camada eletrodepositada de Ni-W apresentou trincas, nem imperfeições ao longo da camada.

As micrografias de seção transversal para os revestimentos de Ni, Ni-Mo e Cr são mostradas na Figura 11. Pode ser visto que aqueles que possuem um menor percentual de Mo na camada (Ni, Ni-4Mo, Ni-13Mo) são bastante homogêneos, compactos e não apresentam imperfeições ao longo de toda a camada. Já as micrografias dos revestimentos com um maior percentual de Mo (Ni-17Mo e Ni-25Mo) confirmam a presença de trincas distribuídas na superfície, como já foi citado, sendo que essas trincas vão desde a superfície até o substrato. Pode-se observar ainda que as amostras trincadas apresentam o início de formação de uma camada secundária que estaria relacionada à formação dos glóbulos. Os revestimentos exibem boa uniformidade de espessura ao longo da superfície do substrato.

Para o revestimento de cromo, mostrado na Figura 11, também se observa uma camada homogênea, compacta, sem a presença de trincas e com excelente uniformidade.

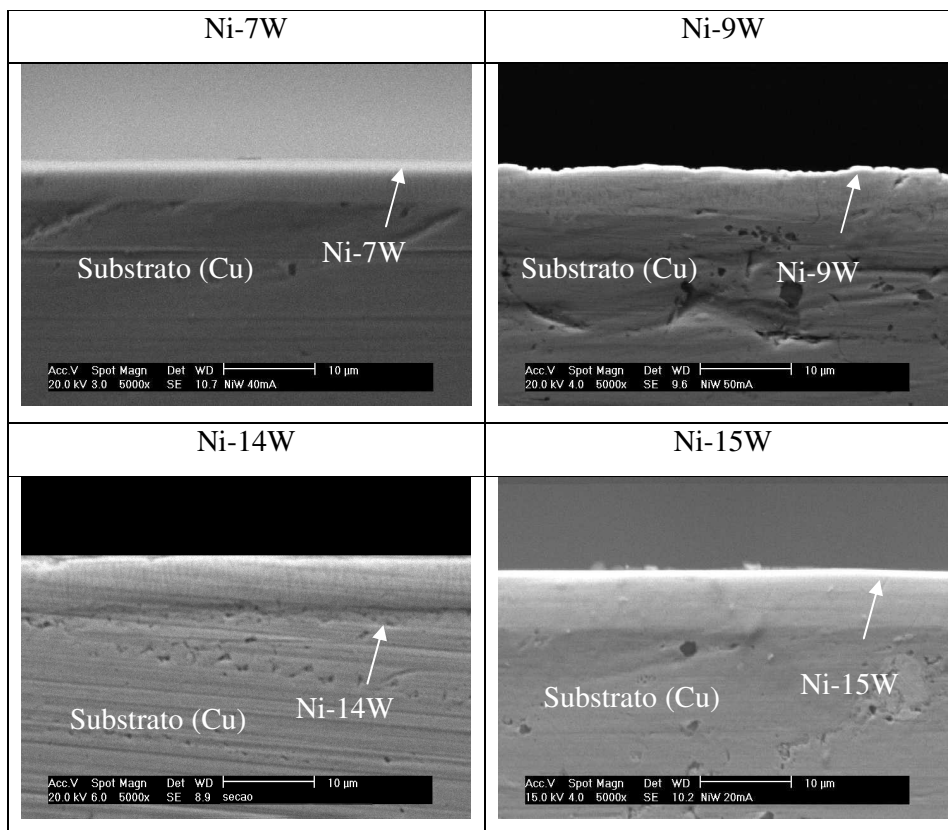


Figura 10 - Micrografias das seções transversais dos eletrodepósitos de Ni-W obtidas por MEV aplicando uma carga de 250 C .

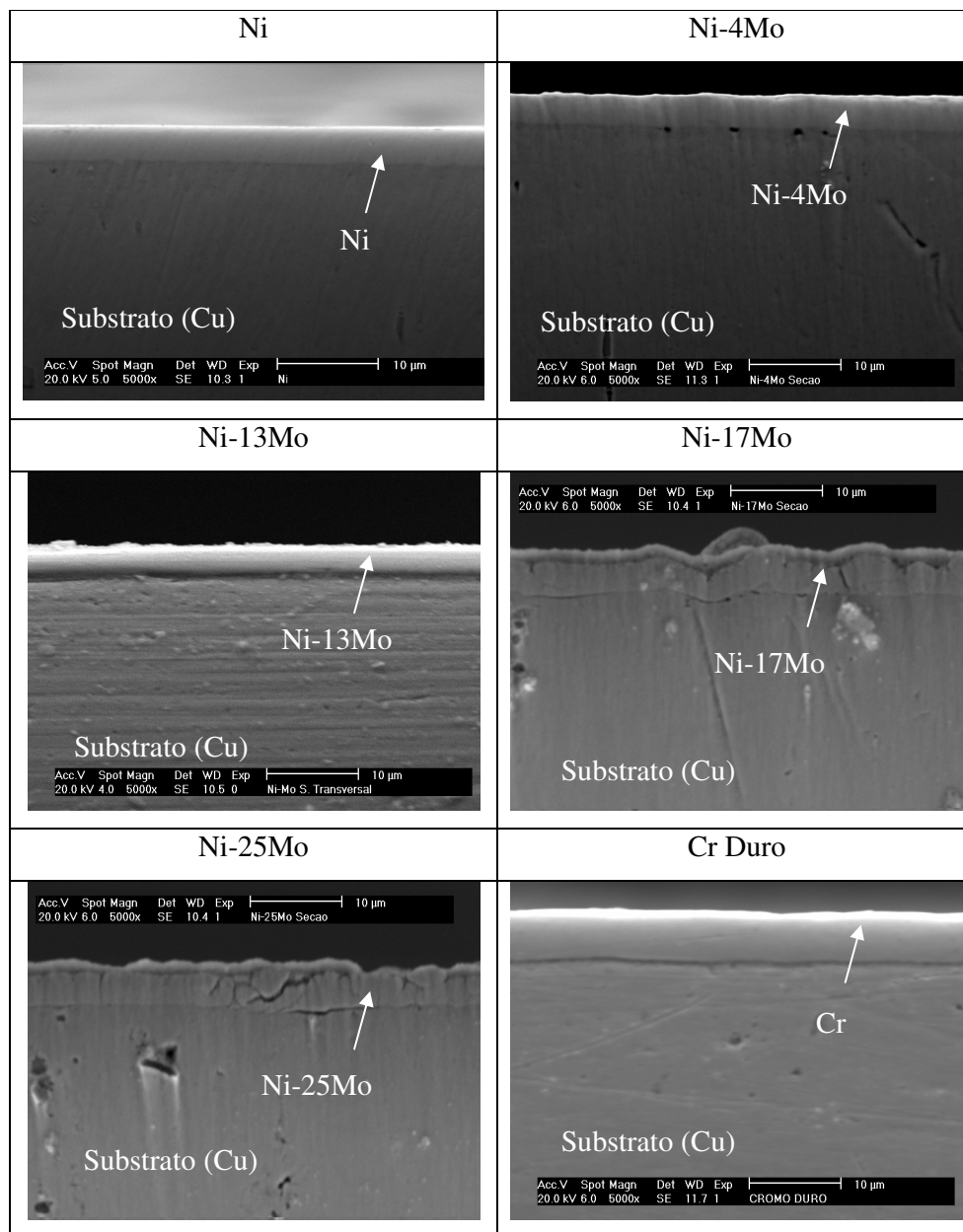


Figura 11- Micrografias das seções transversais dos eletrodepósitos de Ni-Mo obtidas por MEV aplicando uma carga de 50 C para Ni e Ni-W e 500 C para Cr.

5.4. Análise da eficiência de corrente catódica

A Tabela 4 mostra os valores de espessuras teóricas e experimentais para as amostras de Ni, Ni-Mo, Ni-W e Cr estudadas, bem como os valores de eficiência de corrente para cada depósito. Os valores experimentais foram obtidos a partir da medida das espessuras das camadas mostradas nas Figuras 10 e 11, sendo que o valor apresentado na tabela é um valor médio correspondente a 10 medições ao longo de toda a camada. Os valores teóricos foram obtidos pelo uso da lei de Faraday³⁸, com a utilização de uma carga elétrica de 50 C para as camadas de Ni e Ni-Mo, 250 C para as ligas de Ni-W e uma carga de 500 C para as camadas de cromo.

Tabela 4 – Valores de espessura das camadas e da eficiência catódica dos seus processos de eletrodeposição.

Amostras	Espessura Teórica / μm	$i / \text{mA cm}^{-2}$	Espessura Experimental / μm	Eficiência / %
Ni	8,6	50	$4,2 \pm 0,2$	49
Ni-4Mo	8,4	50	$4,2 \pm 0,4$	50
Ni-13Mo	7,9	50	$4,0 \pm 0,3$	51
Ni-17Mo	7,8	50	$4,7 \pm 0,6$	60
Ni-25Mo	7,4	50	$4,8 \pm 0,5$	65
Ni-7W	39,6	40	$4,6 \pm 0,4$	12
Ni-9W	38,8	50	$5,1 \pm 0,4$	13
Ni-14W	36,9	30	$5,4 \pm 0,5$	15
Ni-15W	36,6	20	$5,5 \pm 0,4$	15
Cr duro	66,7	350	$7,0 \pm 0,2$	11

Os valores de espessura experimental são bem inferiores aos valores calculados teoricamente. Isto ocorre do fato de que, durante a eletrodeposição, a corrente fornecida serve

para a eletrodeposição da liga e para a redução de outras espécies eletroativas, como a reação de desprendimento de hidrogênio (eletrólise da água) e a decomposição dos componentes do banho (como o agente complexante). Adicionalmente, outra possível explicação é que metais complexados são mais estáveis em meio aquoso que os íons metálicos não complexados³⁵.

Observa-se pelos valores obtidos que a eficiência de eletrodeposição dos revestimentos de Ni-Mo aumenta quando se aumenta o percentual de Mo na camada. Isso ocorre, porque, como os banhos para a obtenção de camadas com alto teor de Mo apresentam uma maior concentração de íons molibdato, o processo de eletrodeposição dos metais de interesse ocorre mais rapidamente, já que o processo de codeposição é controlado pela difusão dos íons ou complexos para a superfície do eletrodo. Com isso, a redução dos metais de interesse sofre uma menor competição com as outras espécies eletroativas e a eficiência do processo aumenta. MARLOT *et al.*¹⁰ obtiveram resultados semelhantes quando utilizaram concentrações de íons molibdatos não muito altas, até $0,016 \text{ mol dm}^{-3}$. Valores de eficiência de corrente catódica em torno de 30% são relatadas por DONTEN *et al.*¹⁶ para a eletrodeposição de Ni-Mo a 30 mA cm^{-2} em banhos com pH e composição semelhantes aos dos estudados nesta dissertação.

Para Ni-W a maior eficiência foi conseguida para a camada com maior percentual de W, este revestimento foi obtido com a eletrodeposição em menores densidades de corrente (20 mA cm^{-2}). Para o eletrodepósito Ni-14W um valor de rendimento muito baixo foi encontrado (7,0%). SRIRAMAN *et al.*¹³ encontraram valores de eficiência de corrente para a eletrodeposição de Ni-W variando entre 31-37 % para banhos semelhantes ao desse trabalho, porém, em densidades de corrente inferiores às estudadas neste trabalho e em temperaturas elevadas (75°C). Além disso, a eficiência diminui com a densidade de corrente de eletrodeposição nas densidades de corrente estudadas. BRENNER⁷ relatou que um aumento na densidade de corrente aumenta a incorporação de W mas diminui a eficiência de corrente.

Os resultados mostram que o revestimento de cromo exibe uma baixa eficiência de corrente catódica (11%), quando comparada à eficiência de eletrodeposição das ligas de Ni-Mo. Contudo, este resultado está em concordância com o trabalho de SHIPWAY *et al.*⁴⁴ onde os valores de eficiência de corrente do cromo não ultrapassam 15%.

5.5. Estudo da natureza cristalina dos eletrodepósitos de Ni-Mo e Ni-W

As Figuras 12 e 13 mostram os resultados de difração de raios-X para revestimentos de Ni, Ni-Mo e Ni-W. Difrátogramas para as camadas com altos percentuais de Mo não foram possíveis, pois, como esta técnica requer uma elevada espessura de camada, não foi possível obtê-las devido à perda de aderência do revestimento ao substrato pela grande presença de trincas formadas pelo desprendimento de gás hidrogênio durante o processo de eletrodeposição.

Observa-se a presença de 3 picos de difração cujas intensidades relativas diminuem à medida que se aumenta o teor de Mo e W. Os picos característicos são referentes às faces cristalográficas (111), (200) e (220), que pertencem à estrutura cúbica de face centrada (cfc) do Ni, que é conhecida como fase α , indicando que as ligas formadas são soluções sólidas, em que os átomos de Mo e W estão dissolvidos substitucionalmente no Ni^{13,24}.

A diminuição da intensidade relativa dos picos à medida que se incorporam metais como Mo ou W na camada deve-se ao fato de que, como os raios atômicos dos átomos de níquel e molibdênio são diferentes³⁹, a incorporação dos átomos de molibdênio ou de tungstênio no retículo cristalino de Ni gera deformações neste, podendo, assim, atenuar a intensidade dos picos de difração presentes. O aumento do teor desses metais também leva a um alargamento dos picos. Este alargamento dos picos com o aumento de W eletrodepositado

na camada é explicado por SRIRAMAN *et al.*¹³ como devido a uma diminuição do tamanho dos nódulos na camada eletrodepositada.

DONTEN *et al.*¹⁸ observaram que, se o percentual de Mo não exceder 13 at%, os depósitos obtidos em banho citrato/amônia (como no presente trabalho) apresentam apenas uma fase cristalográfica referente a uma solução sólida de Mo em Ni. Já quando este percentual aumenta de 18 at%, observou-se uma mudança para uma estrutura amorfa/cristalina. Para o revestimento de cromo duro observou-se apenas um pico na região de 2θ correspondente a $66,6^\circ$, que é característico da fase cúbica de corpo centrado (ccc) do cromo.

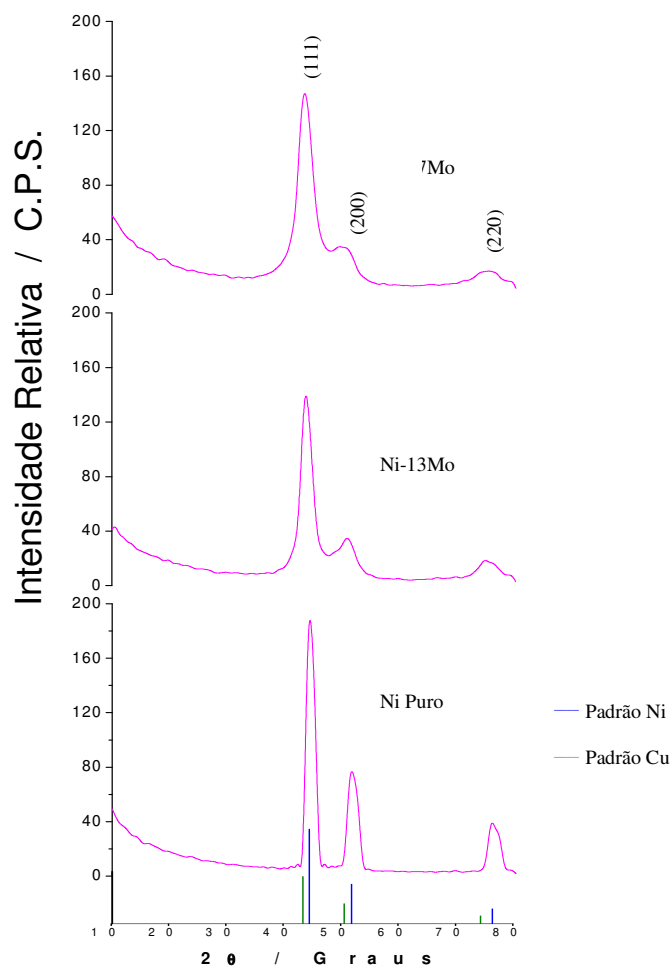


Figura 12 – Difrátogramas de raios-X para as ligas eletrodepositadas de Ni e Ni-Mo.

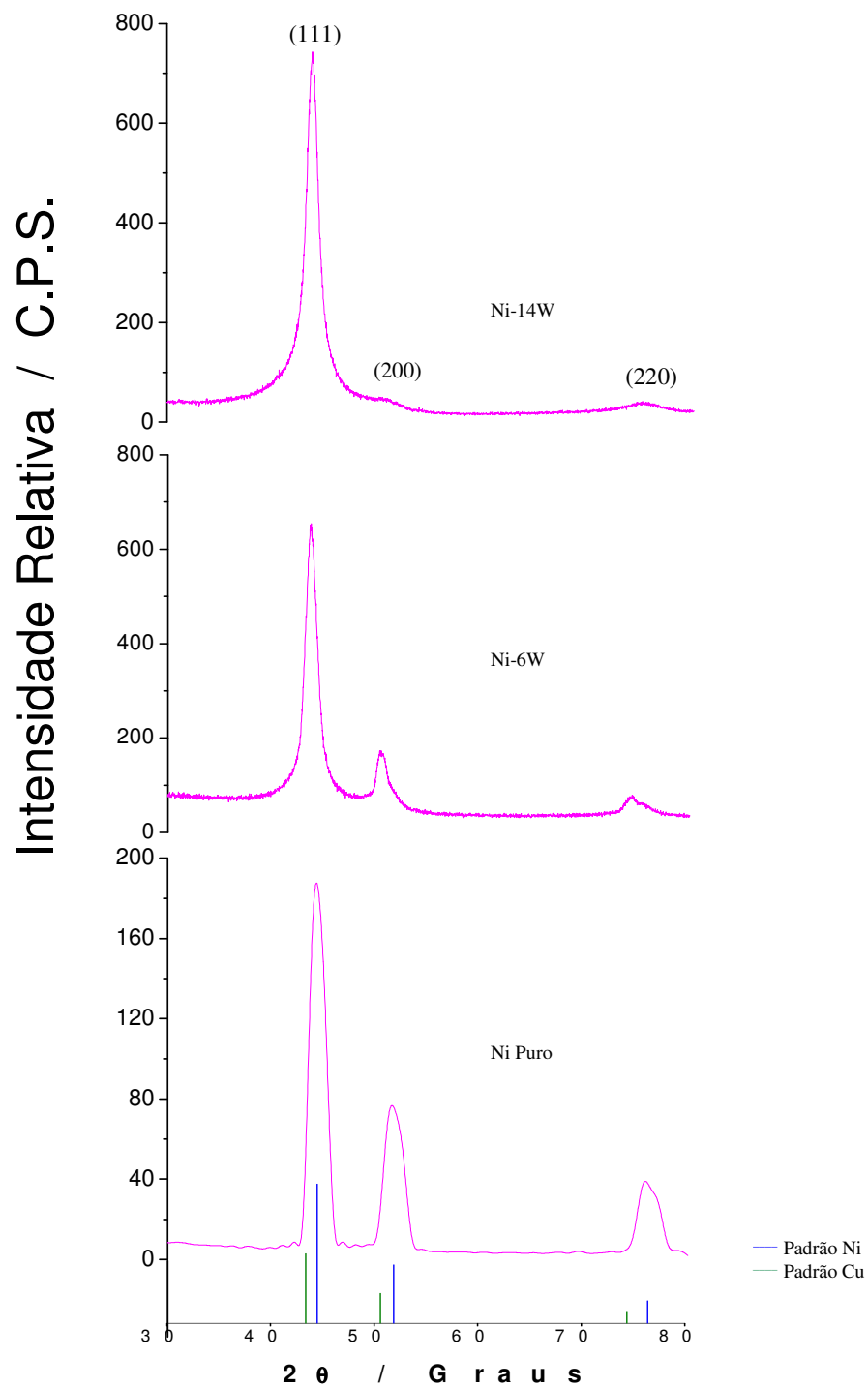


Figura 13 – Difrátogramas de raios-X para as ligas eletrodepositadas de Ni e Ni-W.

5.6. Medidas de microdureza

A Figura 14 mostra a dependência da microdureza com a composição das camadas obtidas. Cada ponto indicado no gráfico refere-se a uma média aritmética de 10 medidas feitas em diferentes regiões das camadas. Pode-se observar que a dureza das ligas é superior à dureza dos revestimentos de Ni puro, representando uma melhoria em relação aos eletrodepósitos de níquel. Com o aumento do teor de Mo ou de W nas ligas, observa-se um aumento na dureza, indicando que estes metais, por serem mais duros que o Ni, influenciam positivamente na microdureza da camada. Para o revestimento Ni-25Mo não foi possível fazer este estudo, pois este não apresenta boa aderência quando se requer uma maior espessura de camada, como no caso deste experimento (carga de 2000 C e espessura de aproximadamente 20 μm).

SRIRAMAN *et al.*¹³ encontraram para as camadas de Ni-W um valor máximo de dureza de aproximadamente 640 Hv para a liga com 9,3 at% de W e relacionaram os valores com o tamanho dos cristalitos formados (nódulos). Assim, quanto menor o tamanho dos nódulos maior seria o valor da dureza da camada. Então, como nos resultados aqui relatados, o tamanho dos nódulos diminui com o percentual de Mo e W na camada (Figs. 8 e 9), esses valores de dureza podem estar relacionados ao diâmetro dos cristalitos. Verifica-se, ainda, que as ligas de Ni-Mo apresentam uma dureza superior às apresentadas pelas camadas de Ni-W.

Quando comparadas com a dureza medida para os revestimentos de cromo duro (851 Hv), as ligas estudadas apresentam um desempenho inferior à temperatura ambiente.

A avaliação da microdureza destas camadas foi feita também quanto ao efeito de um tratamento térmico nas amostras. Estas foram aquecidas e mantidas a diferentes temperaturas de patamares por 30 minutos (100, 200, 400 e 600 ° C). Os resultados obtidos estão mostrados na Figura 15.

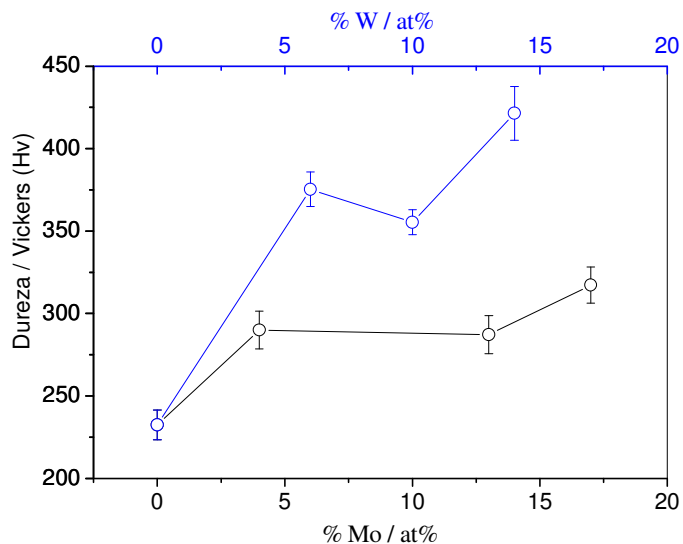


Figura 14 – Valores de microdureza para as amostras eletrodepositadas de Ni, Ni-Mo e Ni-W.

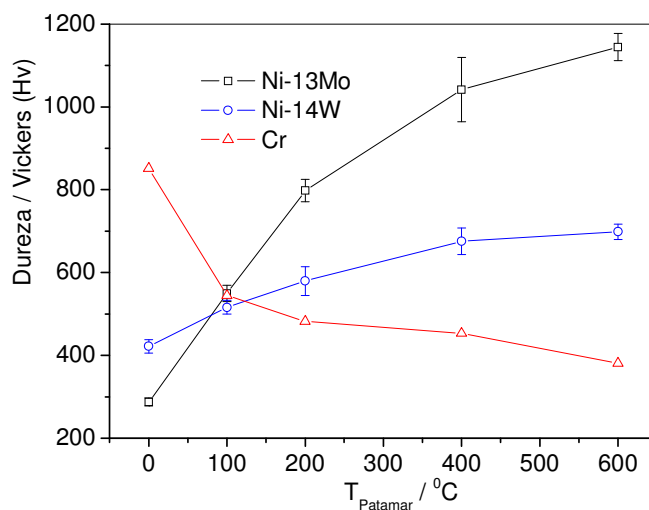


Figura 15 – Valores de microdureza para as amostras de Ni-Mo, Ni-W e Cr tratadas termicamente.

A Figura 15 mostra que, com o aumento da temperatura de patamar, ocorre um aumento na dureza para as ligas de Ni-Mo e Ni-W, enquanto que para as amostras de Cr ocorre uma diminuição significativa.

Os resultados apresentados para o cromo estão de acordo com o estudo feito por HADAVI *et al.*³⁹, que estudaram o revestimento de cromo quando submetido a ciclos térmicos. Uma diminuição significativa na dureza é observada com o aumento do número de ciclos térmicos a que as camadas são submetidas. Segundo LIMA-NETO *et al.*¹⁴, a diminuição na dureza das camadas de cromo deve-se à presença de trincas formadas devido às tensões internas provocadas pelo tratamento térmico. Segundo os autores, o aumento da dureza das camadas de Ni-W-P deve-se à precipitação de fases de Ni₃P, Ni e Ni-W durante o tratamento térmico.

5.7. Ensaios de corrosão

5.7.1. Curvas de polarização

As Figuras 16 e 17 mostram as curvas de polarização obtidas para os revestimentos de Ni-Mo e Ni-W, respectivamente, em um meio de NaCl 0,1 mol dm⁻³.

Todas as camadas de Ni-Mo estudadas apresentam perfis semelhantes. No ramo anódico não se observa a formação de filme de passivação, pois a corrente aumenta quando se desloca para potenciais mais positivos, indicando também que é um processo de corrosão generalizada. O potencial de corrosão desloca-se para valores mais positivos com o aumento de percentual de Mo até 13%. Para os revestimentos com 17% ou mais de Mo na camada, os valores de potenciais de corrosão estão em valores mais negativos do que para as ligas com um menor percentual. A liga de Ni-13Mo apresenta um melhor desempenho em relação ao potencial de corrosão.

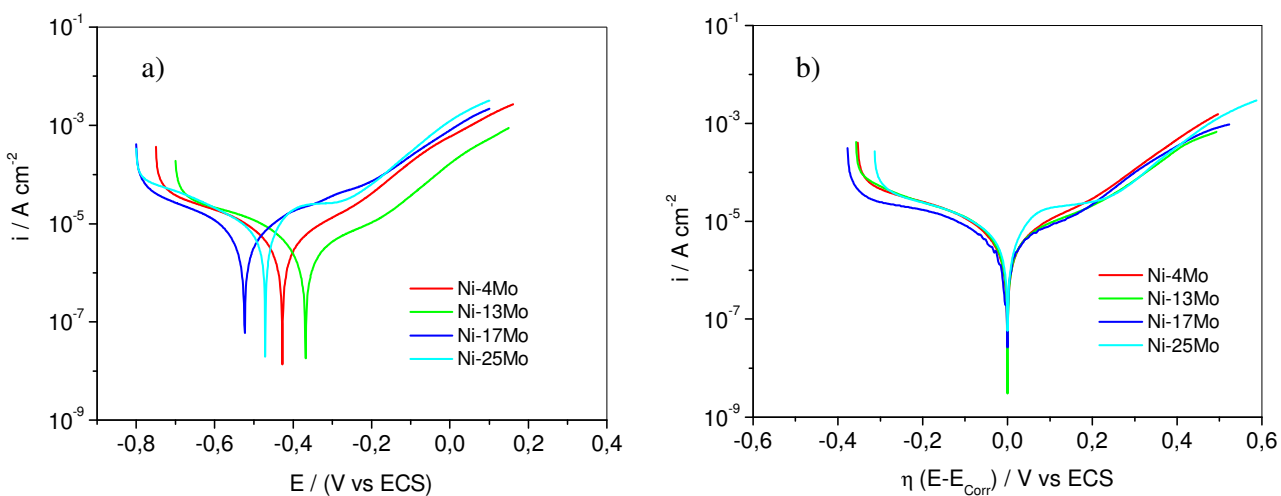


Figura 16 – Curvas de polarização para os revestimentos de Ni-Mo em NaCl 0,1 mol dm⁻³. a) em função do potencial aplicado; b) em função do sobrepotencial aplicado.

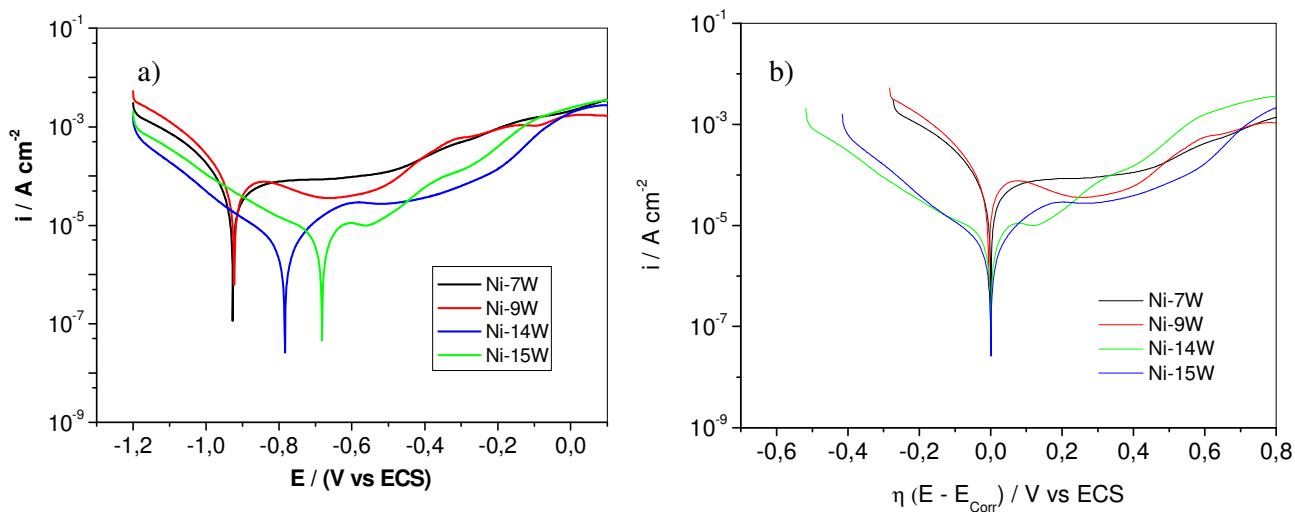


Figura 17 – Curvas de polarização para os revestimentos de Ni-W em NaCl 0,1 mol dm⁻³. a) em função do potencial aplicado; b) em função do sobrepotencial aplicado.

As ligas que possuem um maior percentual de Mo (Ni-25Mo) apresentam uma pequena região no ramo anódico (no intervalo de -350 a -220 mV) em que verifica-se uma tendência à formação de uma camada de passivação, mas esta é instável e se dissolve rapidamente com o aumento do potencial. O menor desempenho destas ligas (deslocadas para valores mais catódicos) deve-se a estas apresentarem trincas que vão até o substrato, como já foi mostrado nas suas micrografias. Estes resultados mostram que a presença de trincas é prejudicial ao desempenho anticorrosivo desta camada. CHASSAING *et al.*³⁴ observaram comportamento eletroquímico semelhante para eletrodepósitos de Ni-Mo em meio de HCl, tendo inclusive encontrado o mesmo comportamento mostrado para as ligas com maior percentual de Mo na camada.

Pela análise do gráfico de sobrepotencial (Fig. 16b), observa-se no ramo anódico que a camada Ni-17Mo possui menores valores de corrente catódicas, enquanto as outras camadas apresentam valores de correntes catódicas semelhantes. O revestimento Ni-17Mo possui também um maior valor de corrente limite, indicando que ele catalisa mais a reação de redução de oxigênio. No ramo anódico observa-se que o eletrodepósito Ni-25Mo apresenta um maior aumento de corrente com o sobrepotencial, mas a partir de sobrepotenciais de 100 mV forma uma pequena região de passivação que se rompe em sobrepotenciais de 220 mV. Os revestimentos Ni-13Mo e Ni-17Mo possuem valores de correntes anódicas semelhantes, sendo que a partir de sobrepotenciais de 300 mV os valores de corrente anódica para a camada de Ni-13Mo tornam-se menores, indicando uma menor cinética de dissolução desta camada.

As curvas para as ligas de Ni-W estão deslocadas para potências mais catódicas do que as curvas obtidas para as de Ni-Mo e no ramo anódico verifica-se uma tendência à formação de uma camada de passivação para todos os revestimentos. Com o aumento do percentual de W na camada, o potencial de corrosão desloca-se para valores mais positivos e a

liga Ni-15W apresenta um melhor desempenho em relação ao potencial de corrosão. Um comportamento semelhante foi relatado por SANTANA *et al.*³⁶ para ligas de Ni-W-B.

Analisando o gráfico de sobrepotencial para estas ligas (Fig. 17b), observa-se no ramo catódico que os revestimentos com maiores percentuais de W na camada (Ni-14W e Ni-15W) apresentam valores de corrente catódicas semelhantes e inferiores às correntes catódicas dos revestimentos de Ni-7W e Ni-9W. Isto indica que o maior percentual de W inibe a reação de redução do oxigênio dissolvido. No ramo anódico pode-se observar que para valores de sobrepotenciais menores que 220 mV, os revestimentos Ni-14W e Ni-15W apresentam os menores valores de corrente anódica, sendo que a camada Ni-14W apresenta uma maior passivação nestes sobrepotenciais. Os revestimentos com o menor percentual de W (Ni-7W e Ni-9W) apresentam correntes altas, mas exibem uma região de passivação na região de sobrepotenciais de 100-500 mV sendo mais acentuada para a camada Ni-9W.

Na Figura 18 são mostradas as curvas de polarização comparativas entre as ligas de Ni-Mo e Ni-W com as curvas obtidas para o revestimento de Cr e de Ni.

Verifica-se para a camada de Cr uma grande região de passivação em uma ampla faixa de potencial (de -100 mV a 500 mV), onde a corrente é invariável com o potencial. A curva é deslocada para valores mais anódicos, comprovando o excelente desempenho do revestimento de Cr neste meio.

A análise da curva de polarização para o revestimento de Ni mostra que esta é deslocada para valores mais positivos, quando comparada com as das ligas de Ni-Mo e Ni-W estudadas. Observando-se o ramo anódico (Fig. 18b), verifica-se que a corrente anódica é inferior às apresentadas pelas ligas, mas em sobrepotenciais maiores que 410 mV a corrente aumenta rapidamente indicando um processo de corrosão generalizada.

Para a liga de Ni-W tanto as correntes anódicas quanto as correntes catódicas são maiores que as apresentadas pelos outros revestimentos.

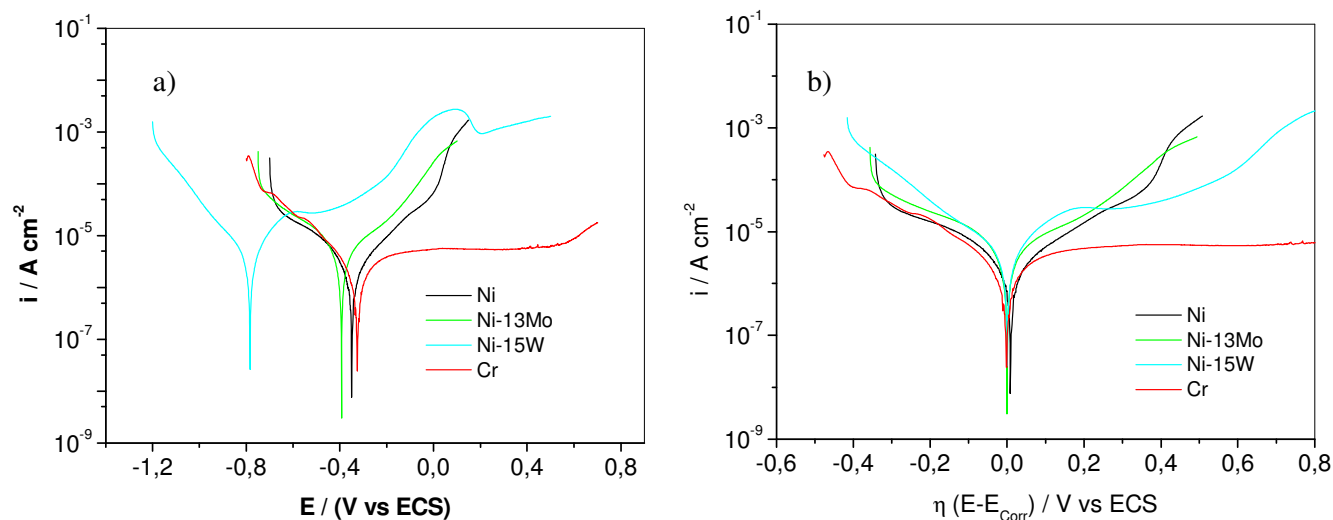


Figura 18 – Curvas de polarização para os revestimentos de Ni, Ni-Mo, Ni-W e Cr em NaCl 0,1 mol dm⁻³. a) em função do potencial aplicado; b) em função do sobrepotencial aplicado.

A partir das curvas de polarização, os valores de potencial de corrosão obtidos foram grafados em função da composição da camada, como mostrado na Figura 19.

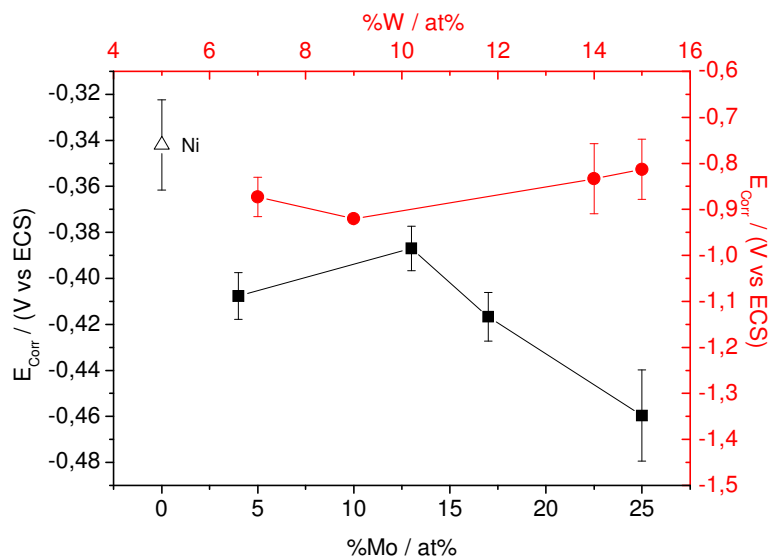


Figura 19 – Influência do percentual de Mo e W eletrodepositados no potencial de corrosão da camada.

Pelo gráfico, observa-se que os revestimentos de Ni apresentaram potenciais de corrosão mais nobres que os apresentados pela ligas estudadas, como já observado nas curvas de polarização.

Para Ni-Mo observa-se que o potencial de corrosão aumenta exibindo um máximo para a composição de 13% de Mo e depois diminui, provavelmente devido às trincas apresentadas pelas camadas de Ni-17Mo e Ni-25Mo.

Para Ni-W os valores de potencial de corrosão são mais negativos que os apresentados pelas ligas de Ni-Mo. Observa-se que o potencial de corrosão apresenta valores semelhantes nas diferentes composições de W na camada, atingindo um valor máximo para o revestimento com maior percentual de W estudado (Ni-15W).

Para os revestimentos de cromo duro, o valor de potencial de corrosão é de -0,35 V, resultado este que é próximo aos potenciais de corrosão observados para os eletrodépósitos de Ni e da liga Ni-13Mo.

Dentre as ligas, os revestimentos Ni-13Mo e Ni-15W apresentam os maiores valores de potencial de corrosão. CHASSAING *et al.*³⁴ e SANTANA *et al.*³⁶ encontraram valores de potencial de corrosão de -300 mV e -350 mV para ligas de Ni-Mo e Ni-W-B, respectivamente.

A Figura 20 mostra o comportamento da resistência à polarização em função da composição das camadas. Todos os valores de resistência à polarização observados são de mesma ordem de grandeza. As ligas de Ni-Mo apresentam valores de resistência sempre maiores que os apresentados pelas ligas e Ni-W.

Observa-se que a liga Ni-13Mo apresenta um maior valor de resistência à polarização ($12 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$), ou seja, como a resistência à polarização é inversamente proporcional à corrente de corrosão, então esta liga apresenta uma menor cinética de corrosão em relação às outras ligas e ao revestimento de Ni. Verifica-se que os depósitos com maiores

percentuais de Mo na camada apresentam uma queda de desempenho anticorrosivo devido às trincas observadas.

Para as ligas de Ni-W os valores de R_p têm valores semelhantes, dentro da margem de erro, em torno de $800 \Omega \text{ cm}^2$, mas são inferiores aos apresentados pelas ligas de Ni-Mo e o revestimento de Ni.

Para os revestimentos de cromo, o valor de R_p é da ordem de $18,3 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$. Este valor é superior aos observados para as ligas estudadas, indicando o melhor desempenho dos revestimentos de cromo.

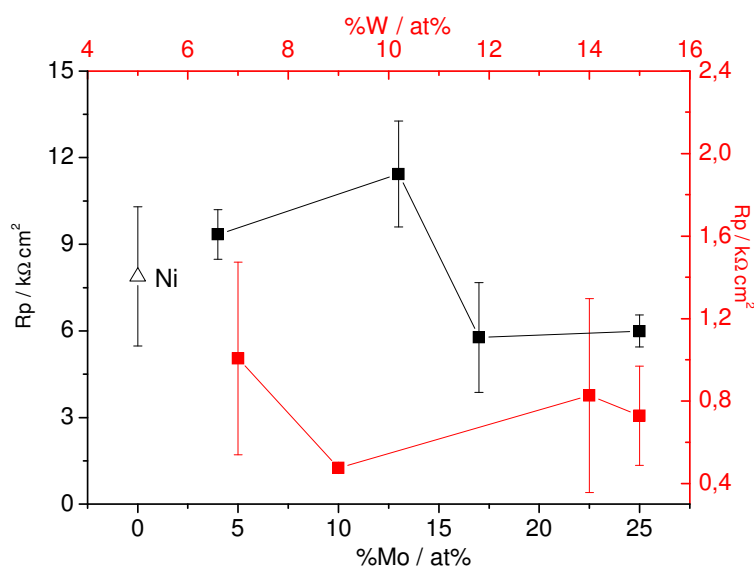


Figura 20 – Influência do percentual de Mo e W eletrodepositados na resistência à polarização da camada.

5.7.2. Ensaios de imersão

Na literatura, até o momento, são poucos os estudos feitos para o monitoramento de corrosão destas ligas, encontrando-se apenas alguns estudos com ensaios acelerados de corrosão.

As Figuras 21 a 26 mostram os diagramas de Nyquist para os revestimentos de Ni, Ni-4Mo, Ni-13Mo, Ni-7W, Ni14W e Cr, respectivamente, em diferentes momentos dos 60 dias que as amostras passaram em imersão.

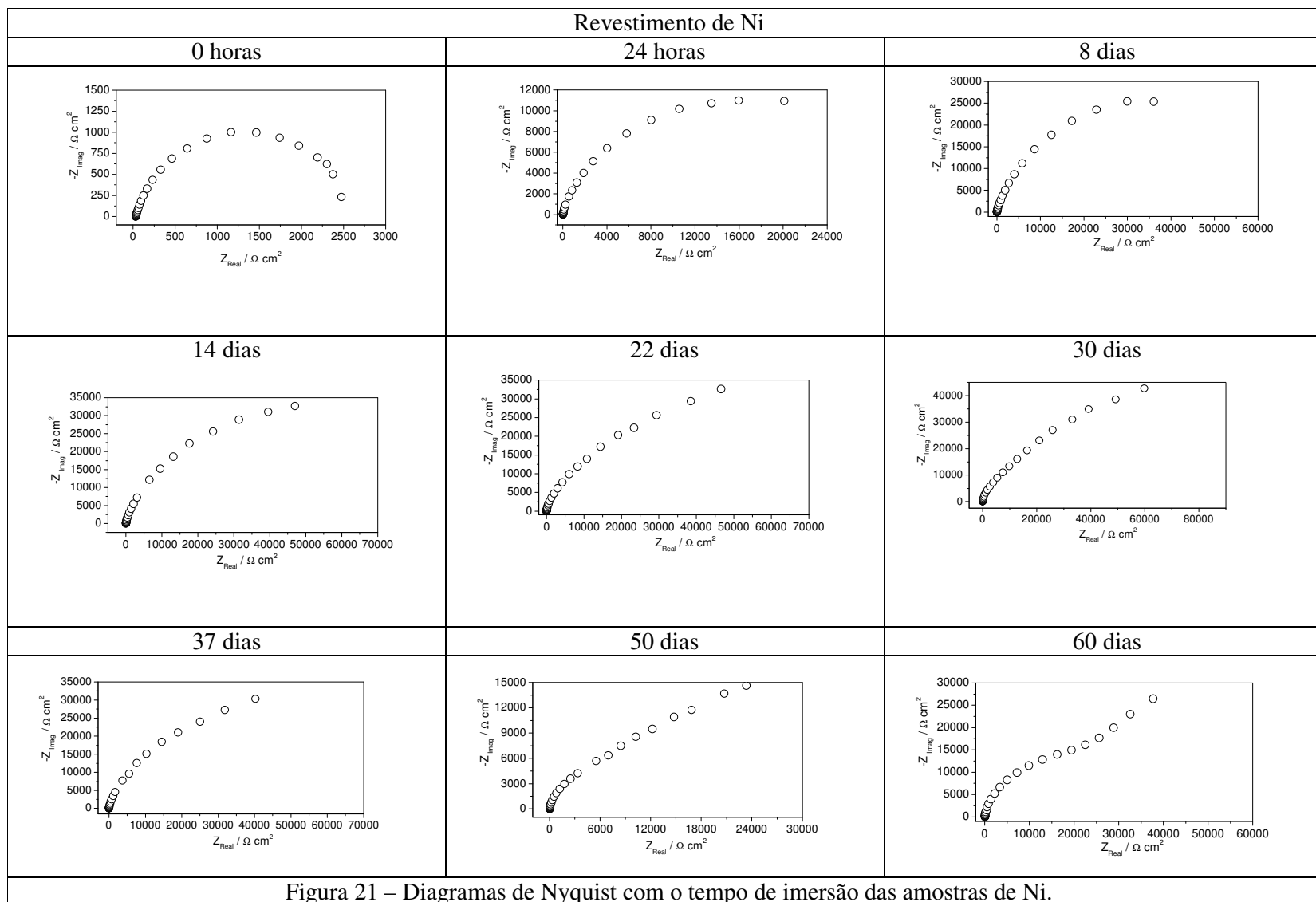
Para o revestimento de Ni (Fig. 21), observa-se no início a formação de um único processo representado no diagrama por um arco capacitivo referente ao processo de transferência de carga na dupla camada elétrica. Com o passar do tempo, o filme vai ficando mais resistente e o arco não se completa na região de frequência estudada. Além disso, o valor da impedância real aumenta até 30 dias de imersão e, após esse tempo, começa a diminuir. Com 60 dias de imersão, o diagrama apresenta, em altas frequências, a formação do arco referente à transferência de carga na dupla camada elétrica e em baixas frequências uma região linear com ângulo próximo a 45° , representando uma região de controle misto, indicando processo de dissolução da camada.

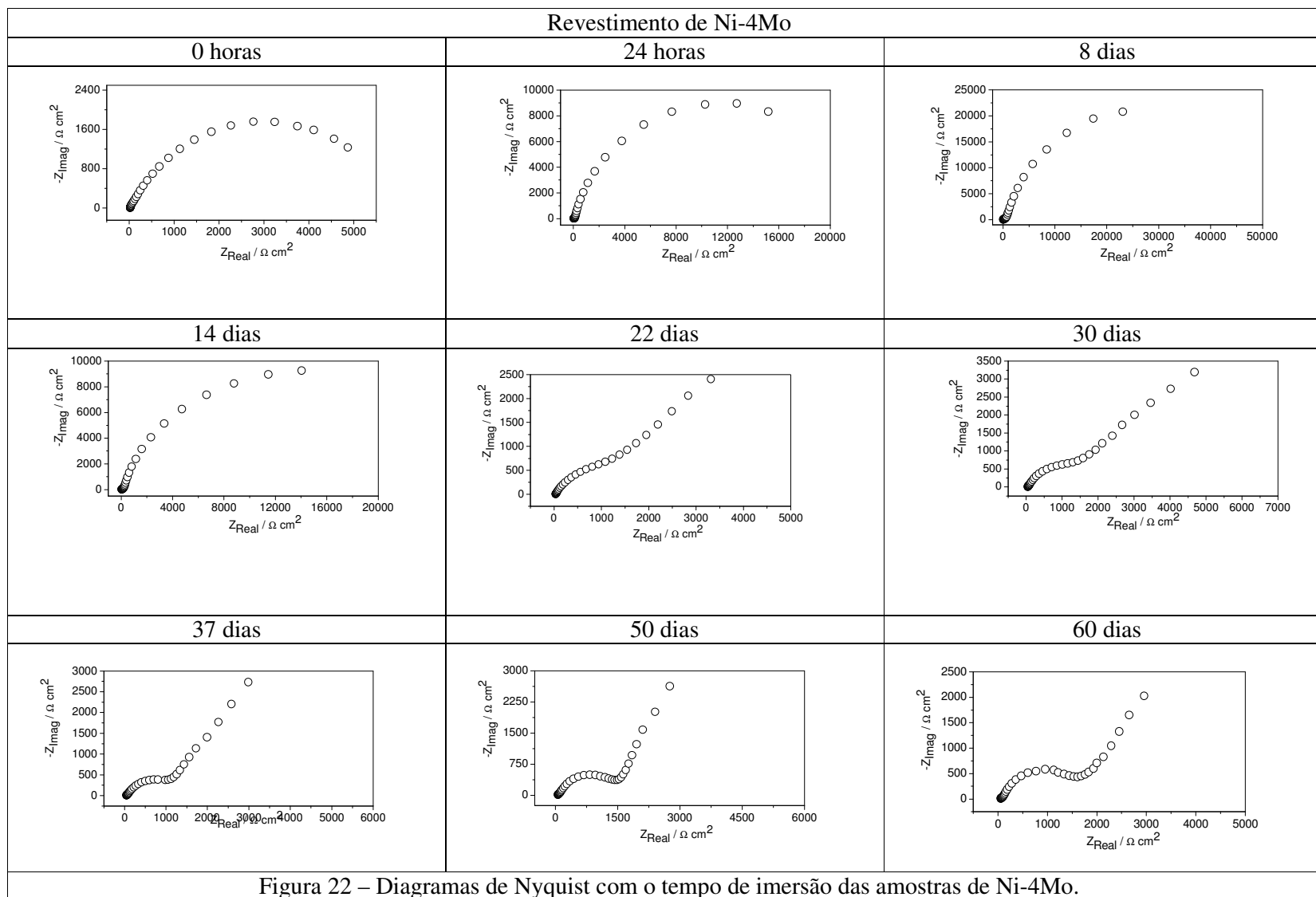
O revestimento de Ni-4W (Fig. 22) apresenta um comportamento semelhante ao apresentado para a camada de Ni. Inicialmente um único arco aparece indicando o processo de transferência de carga e o aumento da impedância real até 8 dias de imersão. Após este tempo a impedância diminui. Com 22 dias de imersão, esses revestimentos começam a apresentar sinais de dissolução da camada, com o diagrama de Nyquist mostrando em altas frequências a presença do arco capacitivo e em baixas frequências uma região de controle difusional mostrada pela linearidade com ângulo de 45° .

As camadas de Ni-13Mo (Fig. 23) aumentam sua impedância real até 8 dias de imersão e depois estabilizam sendo que, com o passar do tempo, observa-se que devido à resistência do filme o arco não se forma totalmente na região de frequência estudada, assumindo um perfil típico de material passivado, como proposto por MACDONALD e MCKUBRE ⁴⁵.

Para os revestimentos de Ni-W (Figs. 24 e 25), perfis semelhantes aos encontrados para as ligas de Ni-Mo são também evidenciados. No início da imersão apenas um processo pode ser visto, indicando o processo de transferência de carga na dupla camada elétrica. A impedância real dos dois revestimentos de Ni-W aumenta até 14 dias de imersão e após este tempo tende a diminuir. Assim como para o revestimento de Ni-13Mo, ambos os eletrodepósitos de Ni-W assumem comportamento típico de material passivado com o passar do tempo de imersão.

Para a imersão dos revestimentos de Cr (Fig. 26), observa-se inicialmente a presença de um único arco devido ao processo de transferência de carga na dupla camada elétrica. Com o passar do tempo, observa-se o início do processo de dissolução da camada. Para este revestimento observam-se valores de impedância real sempre superiores aos dos outros revestimentos estudados, indicando mais uma vez o melhor desempenho dos revestimentos de cromo como protetores à corrosão.





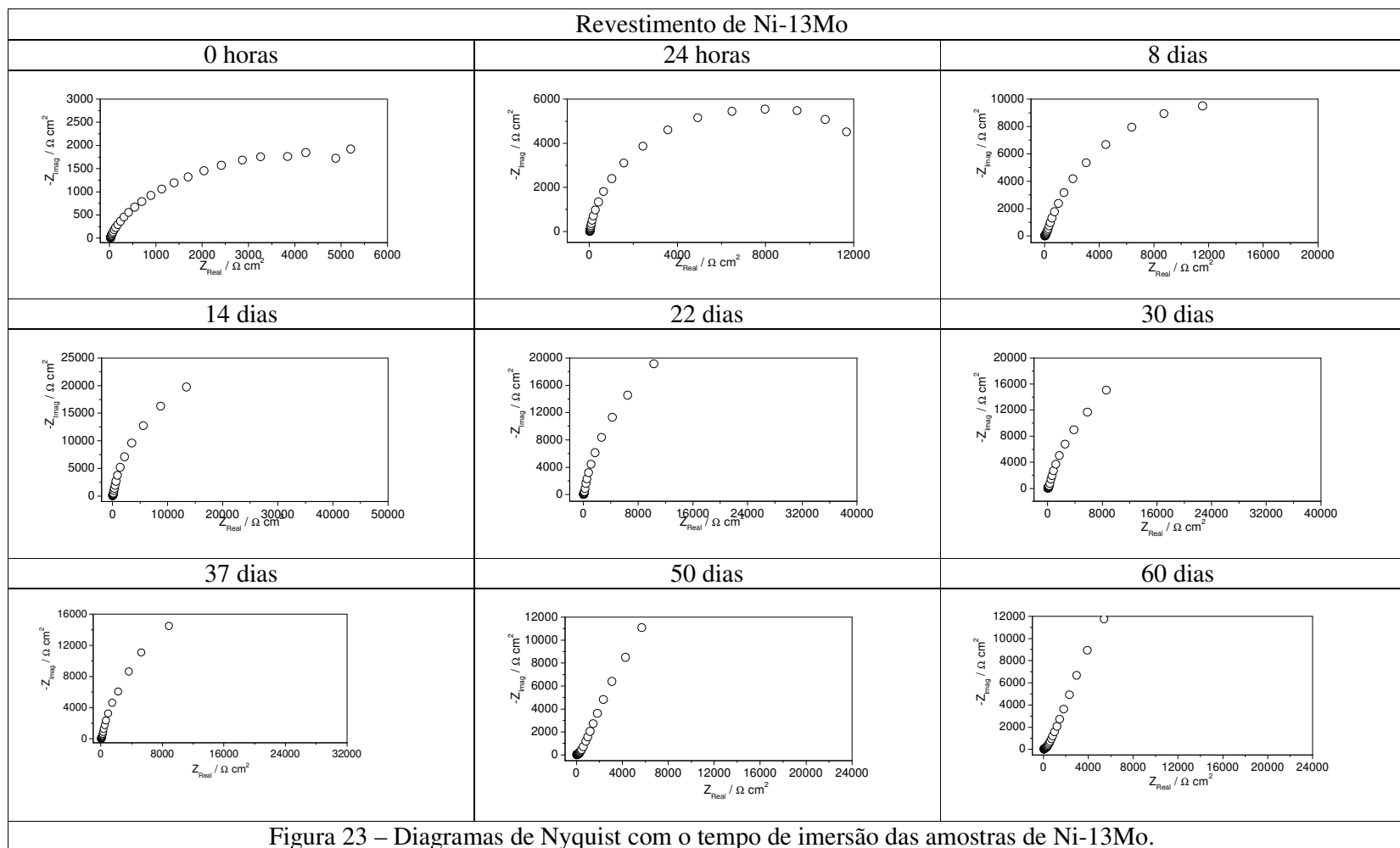
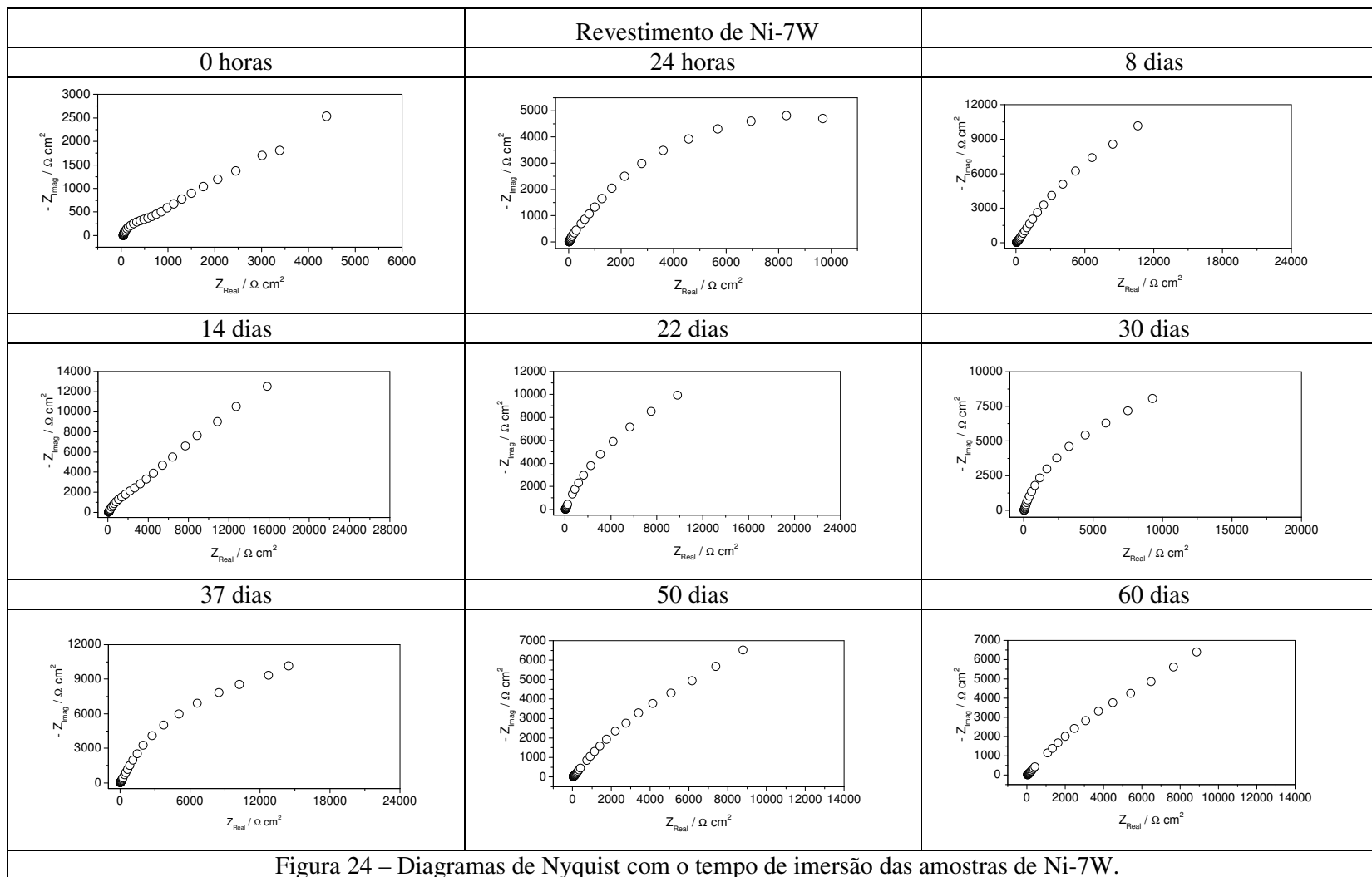
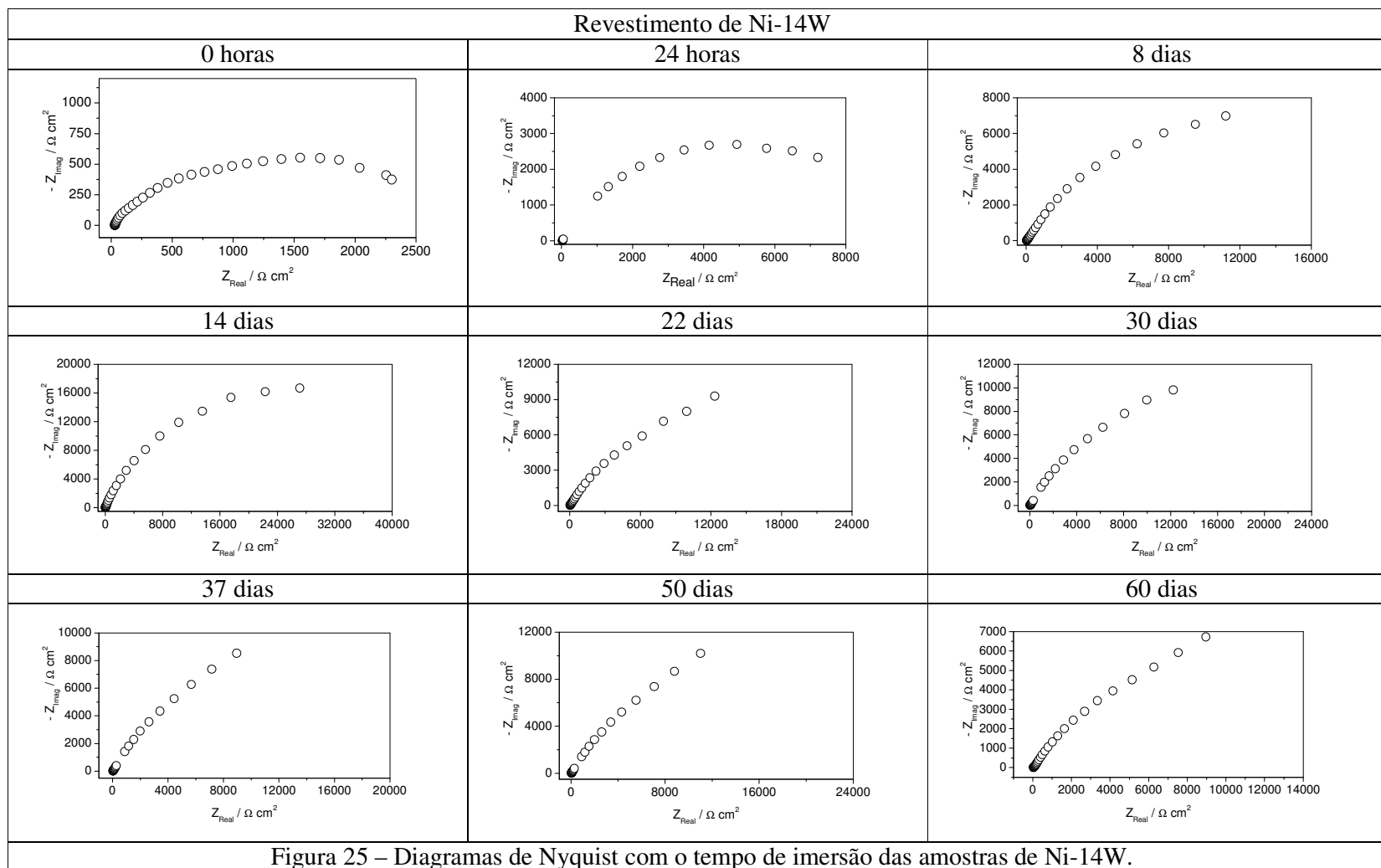
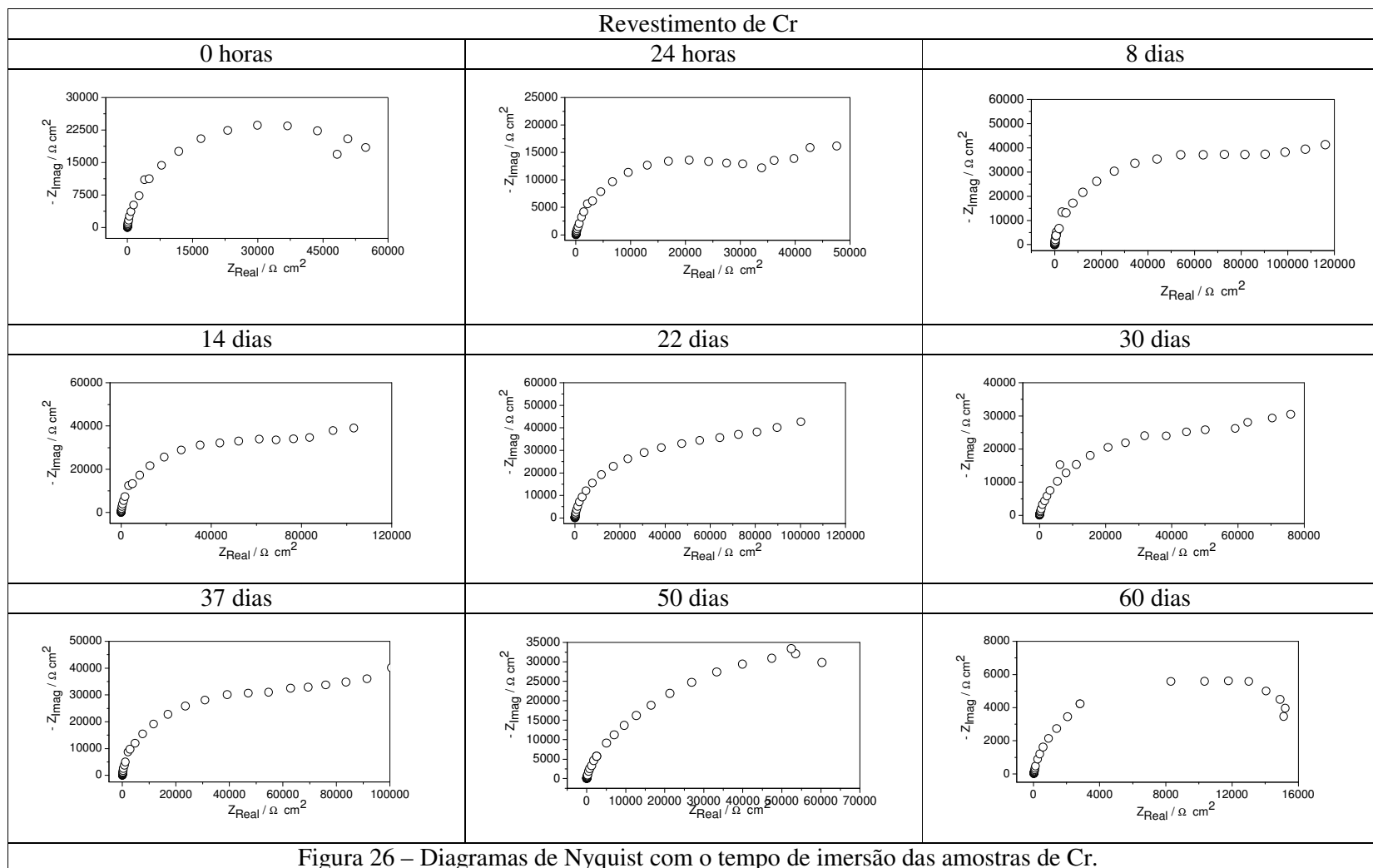


Figura 23 – Diagramas de Nyquist com o tempo de imersão das amostras de Ni-13Mo.







A Figura 27 mostra o gráfico do monitoramento do potencial de circuito aberto (ECA) dos revestimentos estudados durante os 60 dias de imersão. Observa-se nas primeiras horas de imersão um aumento destes valores de potencial, indicando que para todos os revestimentos pode ocorrer a formação de uma película protetora (camada de passivação), que aumenta a nobreza da camada.

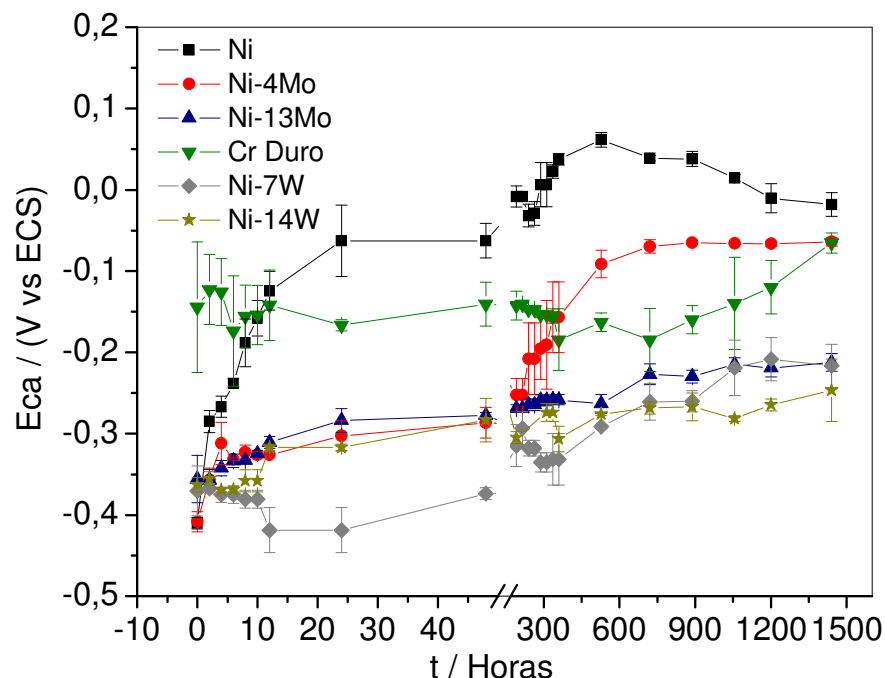


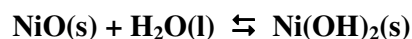
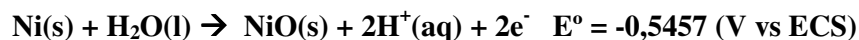
Figura 27 – Monitoramento do potencial de circuito aberto das amostras estudadas durante 60 dias de imersão.

Após aproximadamente 700 horas de imersão o potencial de circuito aberto atinge um patamar constante para as ligas de Ni-Mo estudadas (Ni-4Mo, Ni-13Mo), mostrando que o sistema atingiu uma estabilidade. Para as camadas eletrodepositadas de Ni, observa-se que após esse tempo o potencial de circuito aberto vai decrescendo, possivelmente pelo filme de passivação ser menos estável ou ter se rompido. Para o cromo duro, os valores de ECA começam a ter um aumento para valores mais nobres,

sugerindo que os produtos de corrosão gerados aumentam a nobreza da camada. Observa-se que, para as amostras de Ni, os valores de potenciais são sempre mais nobres que os dos demais revestimentos, indicando que a película protetora dos revestimentos de Ni é mais estável, como discutido nas medidas de curva de polarização. Já os potenciais das ligas de Ni-W são sempre os mais negativos, indicando um caráter menos nobre da camada. Os potenciais mostrados para os revestimentos de Cr são parecidos aos encontrados para as ligas de Ni-Mo estudadas, sendo que a liga Ni-13Mo apresenta valores de potencial de circuito aberto menos nobres. Para as ligas estudadas verifica-se que a medida que se incorpora Mo ou W na camada, o potencial referente ao patamar formado torna-se menos nobre, indicando que o teor de Mo ou W influencia na nobreza da camada durante o processo de corrosão.

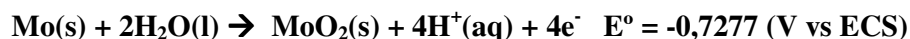
Tomando como referência POURBAIX⁴⁶, pode-se a partir de seus diagramas sugerir alguns dos possíveis produtos de corrosão formados neste meio.

Em meio neutro e a partir dos valores de potencial de circuito aberto mostrados na Figura 27, um dos possíveis produtos de corrosão do Ni é o NiO que, em meio aquoso, está em equilíbrio com o hidróxido. O Ni também pode sofrer dissolução e passar para o meio como o seu cátion bivalente⁴⁶.

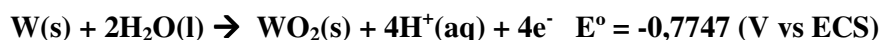


O Mo pode-se encontrar na forma de seu óxido ou hidróxido, que apresentam coloração preta, fato que pode ser visto nas amostras em imersão. O potencial de

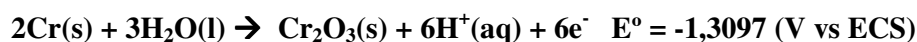
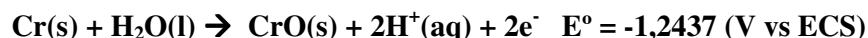
formação desse óxido é mais negativo que o do Ni, o que resulta num caráter menos nobre das ligas de Ni-Mo em relação à camada de Ni⁴⁶.



Para o revestimento que contém W, o produto de corrosão provável para o meio neutro é a formação de seu óxido tetravalente com a posterior formação do hidróxido que apresenta coloração preta, o que também foi observado visualmente para estes revestimentos⁴⁶.



A imersão das camadas de cromo em meio neutro pode resultar na formação de óxidos de cromo bivalente ou trivalente como possíveis produtos de corrosão, que são responsáveis pela passivação do revestimento de cromo já mostrada na curva de polarização. Os potenciais apresentados para as reações de oxidação do cromo possuem valores mais negativos que os para as ligas de Ni-Mo e Ni-W estudadas, sendo que na Figura 27 o potencial de circuito aberto para as amostras de cromo é superior a aquele apresentado para as ligas⁴⁶.



O monitoramento dos valores de impedância real dos revestimentos estudados é mostrado na Figura 28. Observa-se que para as ligas estudadas de Ni-Mo e Ni-W e para o revestimento de Ni, os valores de impedância aumentam nas primeiras horas de imersão. Já para o revestimento de cromo, nas primeiras horas de imersão, verifica-se que os valores de impedância permanecem invariáveis dentro da margem de erro. Para o revestimento de cromo a impedância real é superior às apresentadas por todas as outras camadas estudadas, tornando-se semelhante às apresentadas pelo revestimento de Ni a partir de 1200 horas de imersão.

As ligas de Ni-W, apesar de inicialmente (até 25 horas de imersão) apresentarem valores de resistência inferiores aos de todas as outras camadas estudadas, tornam-se mais resistentes que as camadas de Ni-Mo a partir de 360 horas de imersão, sendo que, dentre as ligas, o revestimento Ni-14W apresenta um desempenho superior. O revestimento de Ni mostra desempenho superior aos apresentados tanto pelas ligas de Ni-Mo quanto pelas camadas de Ni-W.

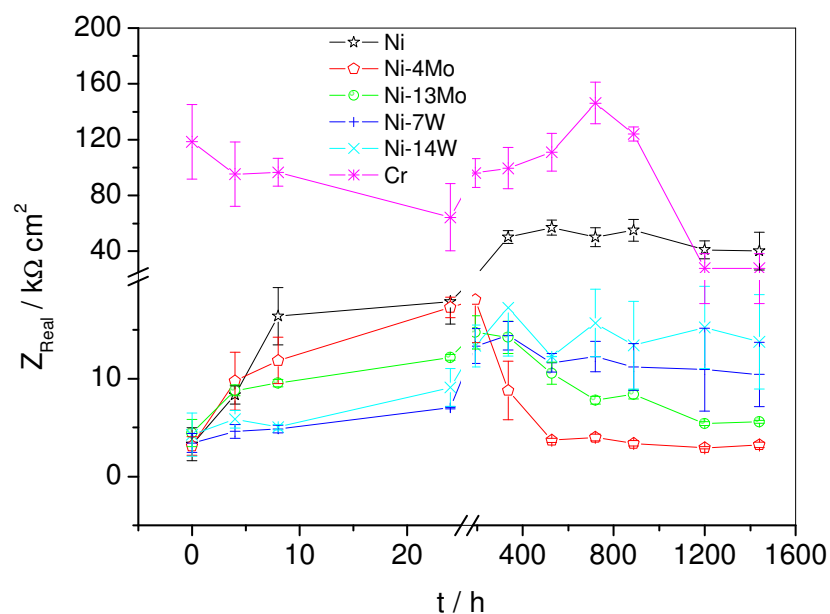


Figura 28 – Monitoramento da impedância real das amostras estudadas durante 60 dias de imersão.

As Figuras 29 e 30 mostram os diagramas de EDX para os revestimentos de Ni, Ni-Mo e Ni-W antes e após 60 dias de imersão em NaCl $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ e confirmam que nas ligas de Ni-Mo forma-se um produto de corrosão relacionado à formação de óxidos de Mo, visto que um pico acentuado indica a presença de oxigênio na superfície.

Para as ligas de Ni-W (Fig. 30) observa-se uma diminuição dos picos referentes ao Ni, seguida de um aumento do pico de W, que se deve à dissolução do Ni para a solução enquanto o W forma óxidos e hidróxidos insolúveis na superfície do eletrodo, indicados pela presença de picos de oxigênio.

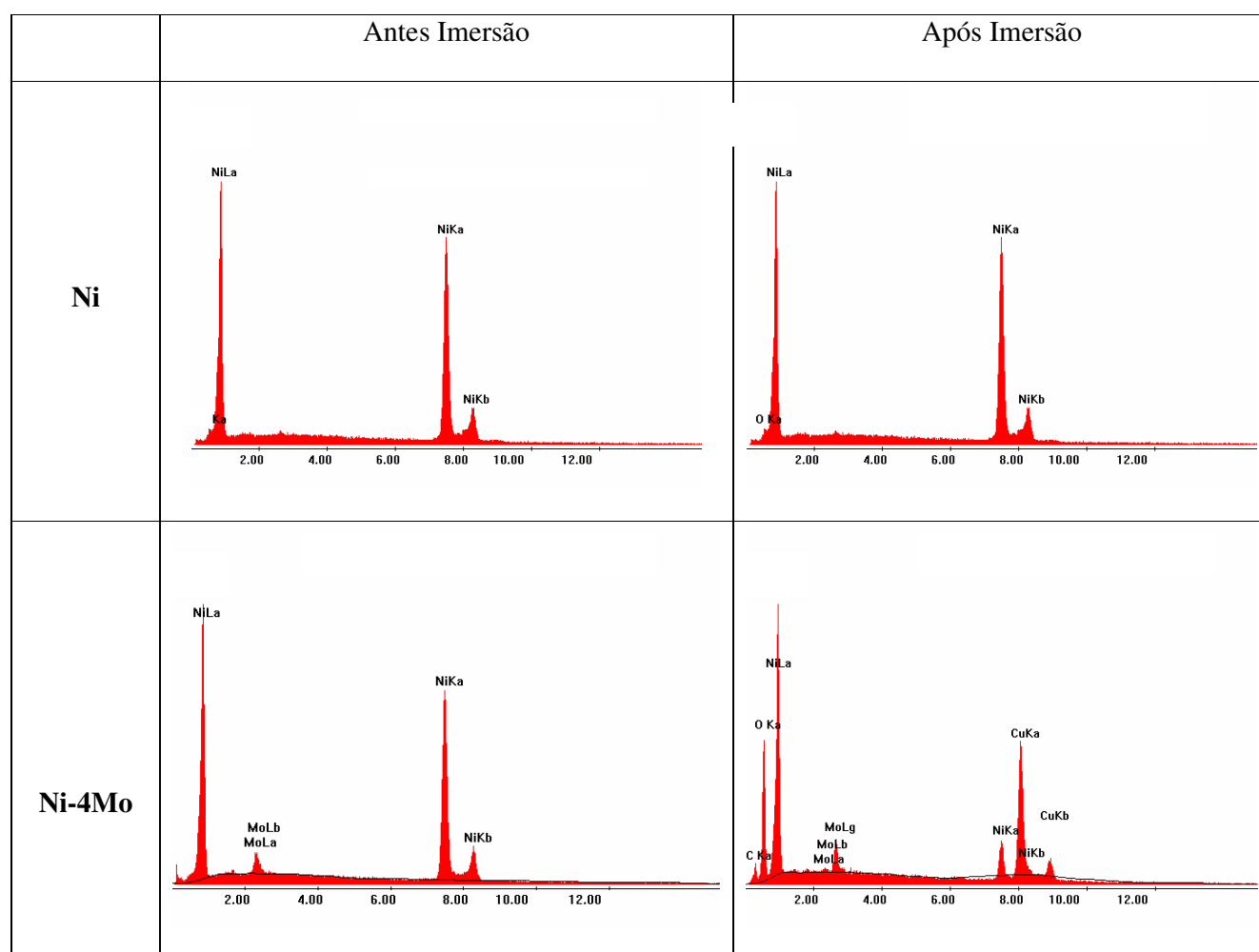
Como para o revestimento de Ni não se observou um pico acentuado de oxigênio na superfície, isto indica que o Ni passa para a solução durante o processo de dissolução e não forma produto de corrosão.

Picos de substrato aparecem após os 60 dias de imersão, o que decorre da formação de trincas na camada ou da diminuição da espessura desta pela dissolução do Ni.

Após os 60 dias de imersão, o revestimento de Ni-4Mo perdeu completamente a aderência ao substrato de cobre, apresentando uma coloração azulada característica dos óxidos de Mo⁴. Isto mostra que realmente este revestimento possui um menor caráter protetor em relação aos outros eletrodepósitos. O revestimento de Ni-13Mo apresentou poucos pontos de corrosão e permaneceu aderente ao substrato. Para a camada de Ni, não se observou evidências visuais de formação de produtos de corrosão.

Para as camadas de Ni-W, pontos de corrosão com coloração preta aparecem com 60 dias de imersão.

A Figura 31 mostra as micrografias de MEV para os revestimentos após os 60 dias de imersão. Observa-se que o revestimento de Ni não apresenta evidências de formação de produtos de corrosão, já o revestimento de Ni-4Mo possui sua superfície coberta por um produto de corrosão, como também o revestimento de cromo duro. Já o revestimento de Ni-13Mo apresenta muitas trincas superficiais. Ambos os revestimentos de Ni-W apresentam uma grande quantidade de trincas superficiais e não se observa visualmente a formação de produtos de corrosão. As trincas observadas podem ser originadas pela dissolução do Ni que passa para a solução como seu cátion bivalente (Ni^{2+}).



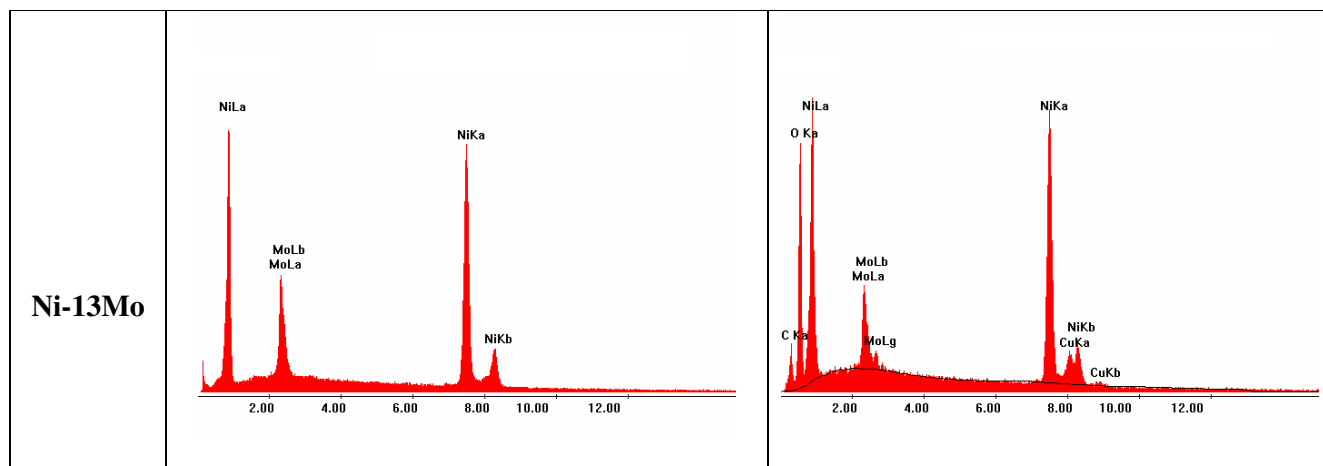


Figura 29 – Gráficos de EDX para os revestimentos de Ni e Ni-Mo antes e após 60 dias de imersão.

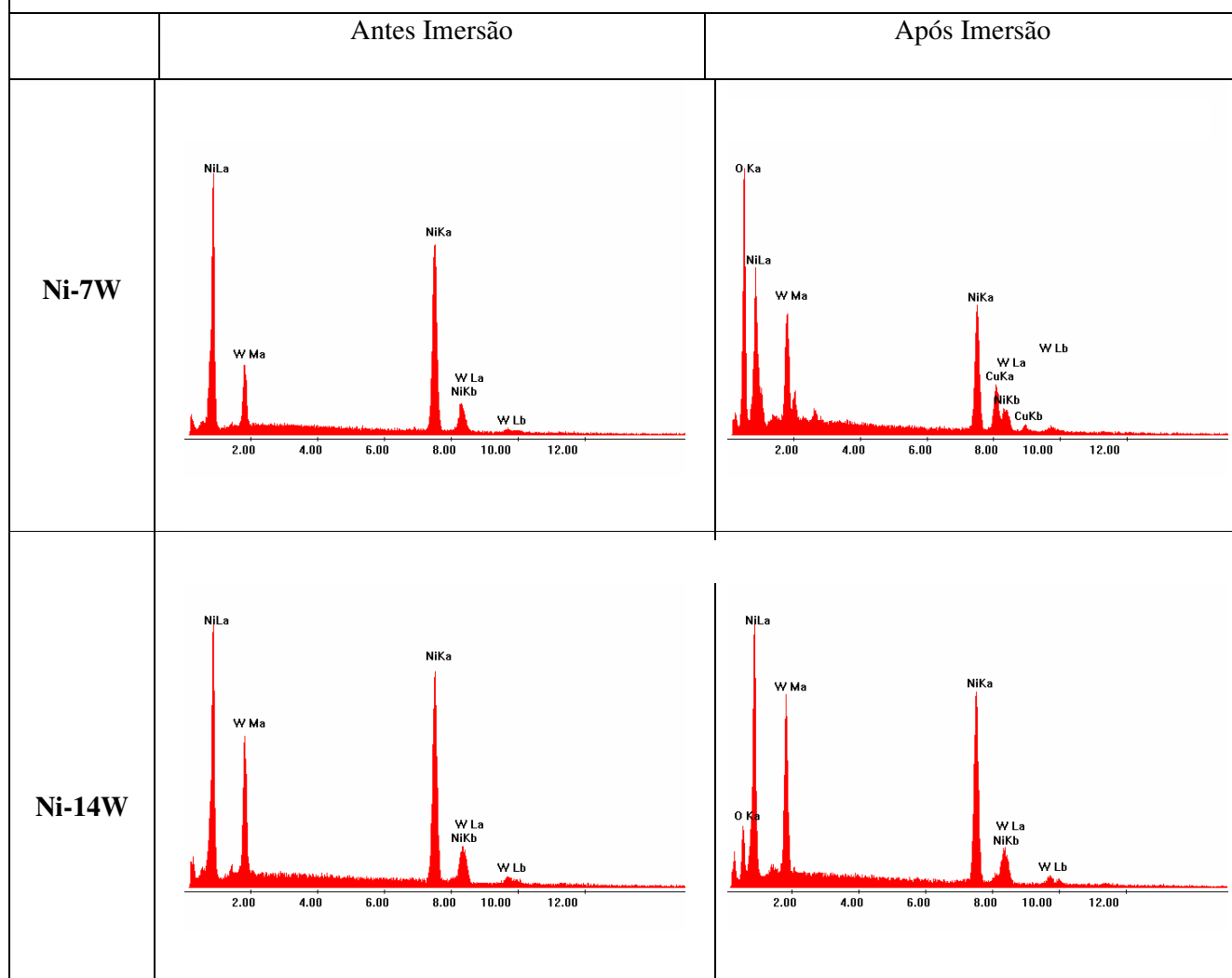
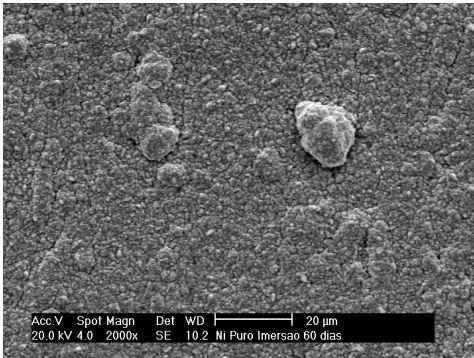
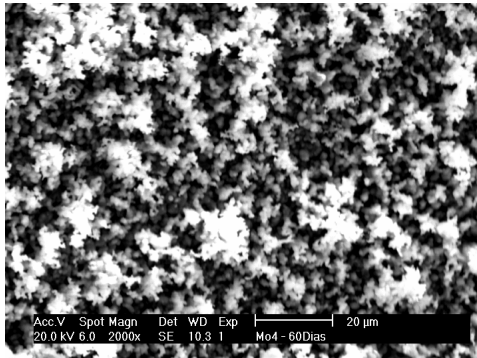
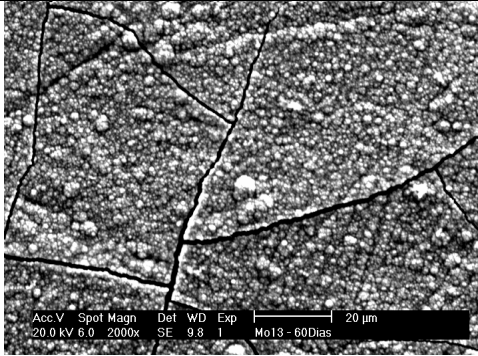
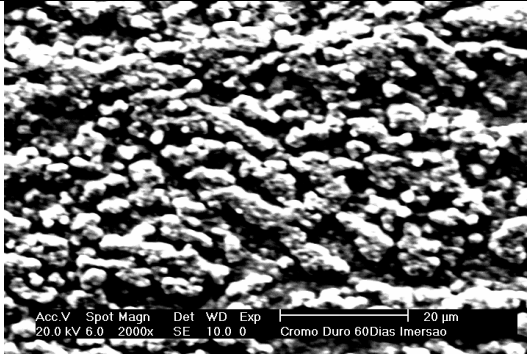


Figura 30 – Gráficos de EDX para os revestimentos de Ni-W antes e após 60 dias de imersão

Ni	Ni-4Mo
	
Ni-13Mo	Cr
	
Ni-7W	Ni-14W

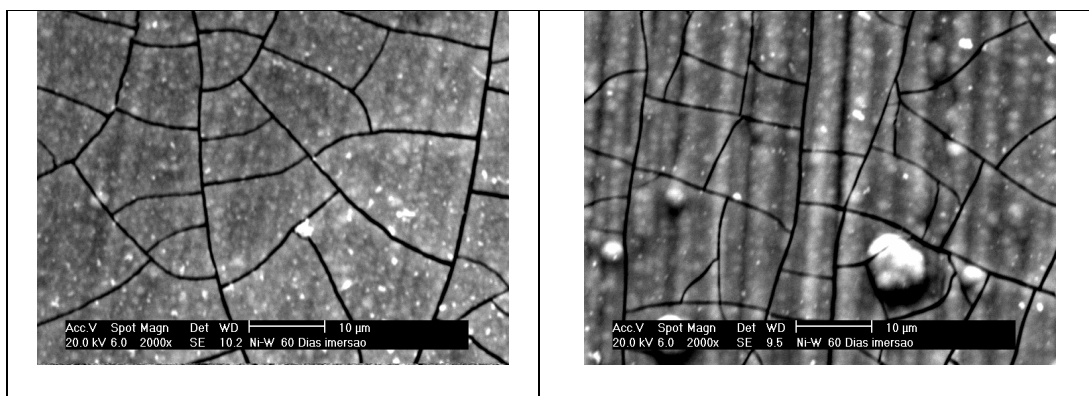


Figura 31 – Micrografias de MEV dos revestimentos estudados, após 60 dias de imersão.

Capítulo 6

Conclusões

O processo de eletrodeposição foi adequado para a obtenção dos revestimentos de Ni-Mo e Ni-W. Os banhos formulados permitiram a obtenção de ligas com diferentes composições químicas, sendo as camadas obtidas de morfologia homogênea e compacta como foi observado nas micrografias.

Quanto aos parâmetros de eletrodeposição, a densidade de corrente mostrou-se um fator de menor significância na obtenção de diferentes composições químicas para os depósitos de Ni-Mo, visto que o processo de codeposição de Mo ocorre, mas a velocidade da reação tem controle difusional, como foi observado pelo mecanismo proposto por alguns autores. Já para as camadas de Ni-W, a variação da densidade de corrente permite a obtenção de camadas com diferentes composições químicas.

Os revestimentos obtidos apresentaram uma estrutura cristalina definida, referente à fase cúbica de face centrada, típica do níquel.

A composição química da camada mostrou-se um fator importante em algumas propriedades destes revestimentos. O maior percentual de Mo e W faz com que

a dureza dos eletrodepósitos aumente, sendo esta uma melhoria em relação às camadas que contém apenas níquel. A grande vantagem da utilização desses revestimentos é que, quando submetidos a um tratamento térmico, suas durezas aumentam consideravelmente, enquanto as dos revestimentos de cromo diminuem com o aumento da temperatura de patamar.

Quanto à corrosão, a liga com 13 at% de Mo apresentou um melhor desempenho entre as ligas de Ni-Mo e a camada Ni-14W mostrou-se mais resistente quando submetida a 60 dias de imersão. Comparando com os revestimentos de cromo, bastante usados industrialmente, as ligas apresentam propriedades de proteção semelhantes. Apesar do desempenho um pouco inferior, deve-se levar em consideração a melhoria do ponto de vista ambiental, visto que o processo de obtenção das ligas de Ni-Mo e Ni-W é menos tóxico que o processo de obtenção de camadas protetoras de cromo.

Referências Bibliográficas

- [1] GENTIL, V., *Corrosão*, 3ª Edição, Livros Técnicos e Científicos Editora, Rio de Janeiro, 1996.
- [2] DE SANTANA, R. A. C., PRASAD, S., DE SANTANA, F. S. M., *Eclética Química*, vol 28, p 69, 2003.
- [3] PIMENTA, G. S., *Corrosão, Uma Abordagem Geral*, Disponível em: <http://www.abraco.org.br/corros10.htm> acessado em 21/4/2006.
- [4] LEE, J. D., *Química Inorgânica um novo texto conciso*, 3ª edição, Editora Edgard Blucher, 1980.
- [5] BROOMAN, E. W., *Metal Finishing*, vol 102, p 42, 2004.
- [6] BROOMAN, E. W., *Metal Finishing*, vol 102, p 75, 2004.
- [7] BRENNER, A., *Electrodeposition of Alloys*, vol 1-2, Academic Press, Nova York, 1963.

- [8] ZENG, Y., LI, Z., MA, M., ZHOU, S., *Electrochemistry Communications*, vol 2, p 36, 2000.
- [9] GÓMEZ, E., PELLICER, E., VALLÉS, E., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol 517, p 109, 2001.
- [10] MARLOT, A., KERN, P., LANDOLT, D., *Electrochimica Acta*, vol 48, p 29, 2002.
- [11] BELTOWSKA-LEHMAN, E., OZGA, P., CHASSAING, E., *Surface and Coatings Technology*, vol 78, p 233, 1996.
- [12] INFOMET, Níquel e suas Ligas, Disponível em: http://www.infomet.com.br/h_niquel.php acessado em 24/04/2006.
- [13] SRIRAMAN, K.R., RAMAN, S.G.S., SESHADRI, S.K., *Materials Science and Engineering*, vol 418, p 303, 2006.
- [14] LIMA-NETO, P., SILVA, G.P., CORREIA, A.N., *Electrochimica Acta*, vol 51, p 4929, 2006.
- [15] PODLAHA, E. J., LANDOLT, D., *Journal of Electrochemical Society*, vol 143, p 855, 1996.
- [16] PODLAHA, E. J., LANDOLT, D., *Journal of Electrochemical Society*, vol 143, p 893, 1996.
- [17] GÓMEZ, E., PELLICER, E., VALLÉS, E., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol 580, p 222, 2005.
- [18] DONTEN, M., CESIULIS, H., STOJEK, Z., *Electrochimica Acta*, vol 50, p 1405, 2005.
- [19] KUZNETZOV, V. V., PAVLOV, M. R., CHEPELEVA, S. A., KUDRYAVTSEV, V. N., *Russian Journal of Electrochemistry*, vol 41, p 75, 2005.

- [20] HU, W., ZHANG, Y., SONG, D., ZHOU, Z., WANG, Y., *Materials Chemistry and Physics*, vol 41, p 141, 1995.
- [21] CHASSAING, E., QUANG, K. VU, BAUMGARTNER, M. E., FUNK, M. J., RAUB, CH. J., *Surface and Coatings Tecnology*, vol 53, p 257, 1992.
- [22] BELTOWKA-LEHMAN, E., *Surface and Coatings Technology*, vol 151-152, p 440, 2002.
- [23] NIU, Z., YAO, S., ZHOU, S., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol 455, p 205, 1998.
- [24] DE CHIALVO, M.R.G., CHIALVO, A.C., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol 448, p 87, 1998.
- [25] ZHANG, Q., LAI, W.S., LIU, B.X., *Journal of Computer-Aided Materials Design*, vol 6, p 103, 1999.
- [26] PRASAD, S., MARINHO, F.A., SANTANA, F.S.M., *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, vol 17, p 4, 2000.
- [27] GÓMEZ, E., PELLICER, E., VALLÉS, E., *Surface & Coatings Technology*, vol 197, p 238, 2005.
- [28] GÓMEZ, E., PELLICER, E., VALLÉS, E., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol 580, p 238, 2005.
- [29] SANCHES, L.S., DOMINGUES, S.H., CARUBELLI, A., MASCARO, L.H., *Journal Brazilian Chemical Society*, vol 14, p 556, 2003.
- [30] SANCHES, L.S., DOMINGUES, S.H., MARINO, C.E.B., MASCARO, L.H., *Electrochemistry Communications*, vol 6, p 543, 2004.
- [31] KUZNETZOV, V. V., PAVLOV, M. R., KUZNETSOV, K.V., KUDRYAVTSEV, V. N., *Russian Journal of Electrochemistry*, vol 39, p 1338, 2003.

- [32] KUZNETZOV, V. V., PAVLOV, M. R., ZIMAKOV, D.I., CHEPELEVA, S. A., KUDRYAVTSEV, V. N., *Russian Journal of Electrochemistry*, vol 40, p 711, 2004.
- [33] WANG, X., CAI, W., WANG, W., LIU, H., YU, Z., *Surface and Coatings Technology*, vol 168, p 300, 2003.
- [34] CHASSAING, E., PORTAIL, N., LEVY, A., WANG, G., *Journal of Applied Electrochemistry*, vol 34, p 1085, 2004.
- [35] ELIAZ, N., SRIDHAR, T.M., GILEADI, E., *Electrochimica Acta*, vol 50, p 2893, 2005.
- [36] SANTANA, R.A.C., PRASAD, S., CAMPOS, A.R.N., ARAÚJO, F.O., DA SILVA, G.P., LIMA-NETO, P., *Journal of Applied Electrochemistry*, vol 36, p 105, 2006.
- [37] CORDEIRO, G., MATTOS, O.R., BARCIA, O.E., BEAUNIER, L., DESLOUIS, C., TRIBOLLET, B., *Journal of Applied Electrochemistry*, vol 26, p 1083, 1996.
- [38] KOTZ, J.C., TREICHEL, P.M., *Química Geral 2 e Reações Químicas*, Thomson Learning Edições, São Paulo, 2005.
- [39] WIKIPÉDIA, Tabela Periódica, Disponível em: http://pt.wikipedia.org/wiki/Tabela_peri%C3%B3dica acessado em: 24/04/2006.
- [40] CAPELA, J.M.V., CAPELA, M.V., MAGNANI, R., *Eclética Química*, vol 28, p 63, 2003.
- [41] SOUSA, A., LABONI, A., COUTINHO, I., *1º Encontro de Integrantes da Cadeia Produtiva de Ferramentas, Moldes e Matrizes*, São Paulo, 2003.
- [42] BIBVIRT, Dureza Vickers, Disponível em: http://www.bibvirt.futuro.usp.br/textos/tem_outros/cursprofissionalizante/tc2000/ensaio_s/ensa13.pdf acessado em 05/07/2006.

- [43] SIMÃO, J., ASPINWAL, D. K., *Journal of Materials Processing Technology*, vol 92-93, p.281, 1999.
- [44] SHIPWAY, P.H., CAPEL, H., HARRIS, S. J., *Wear*, vol 225, p 917, 2003.
- [45] MACDONALD, D.D., MCKUBRE, M.C.H., *Impedance measurements in electrochemical systems*, In: BOCKRIS, J.O.M.; CONWAY, B.E.; WHITE, R.E.; ed. "Modern aspects of electrochemistry", Nova York, 1970.
- [46] POURBAIX, M., *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Pergamon Press, 1ª edição inglesa, 1966.