



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
GRUPO DE ELETROQUÍMICA E CORROSÃO**

PAULO NAFTALI DA SILVA CASCIANO

**ESTUDO DE PROPRIEDADES QUÍMICAS E FÍSICAS DE
REVESTIMENTOS DE Ni-Mo, Ni-W E Ni-Mo-W**

**FORTALEZA
2014**

PAULO NAFTALI DA SILVA CASCIANO

**ESTUDO DE PROPRIEDADES QUÍMICAS E FÍSICAS DE
REVESTIMENTOS DE Ni-Mo, Ni-W E Ni-Mo-W**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Química da Universidade Federal do Ceará,
como parte dos requisitos para obtenção do título
de Doutor em Química. Área de concentração:
Físico-Química

Orientadora: Profa. Dra. Adriana Nunes Correia

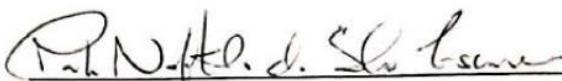
FORTALEZA
2014

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca de Ciências e Tecnologia

C331e	Casciano, Paulo Naftali da Silva. Estudo de propriedades químicas e físicas de revestimentos de Ni-Mo, Ni-W e Ni-Mo-W / Paulo Naftali da Silva Casciano. – 2014. 143 f. : il. color., enc. ; 30 cm.
Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Departamento de Química Analítica e Físico-Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2014. Área de Concentração: Físico-Química. Orientação: Profa. Dra. Adriana Nunes Correia. 1. Corrosão e anticorrosivos. 2. Eletrodeposição de ligas. 3. Físico-química. I. Título.	

CDD 541.3

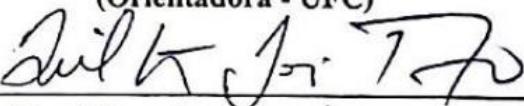
Esta Tese foi apresentada como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Doutor em Química, área de concentração Físico-Química, outorgado pela Universidade Federal do Ceará, e em cuja Biblioteca Central encontra-se à disposição dos interessados.


Paulo Naftali da Silva Casciano

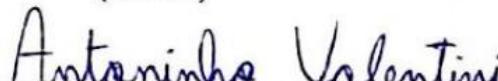
Tese aprovada em: 31/07/2014


Dra. Adriana Nunes Correia

(Orientadora - UFC)


Dr. Ailton Jose Terezio

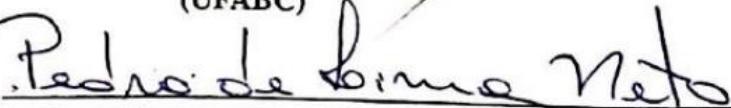
(UFMT)


Dr. Antoninho Valentini

(UFC)


Dr. Hugo Barbosa Suffredini

(UFABC)


Dr. Pedro de Lima Neto

(UFC)

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo que tem feito em minha vida: “*E em nenhum outro há salvação, porque também debaixo do céu nenhum outro nome há, dado entre os homens, pelo qual devamos ser salvos (Atos 4:12)*”.

Aos meus pais, Francisco Casciano Neto e Maria Cléia da Silva Casciano, por terem me ensinado o caminho da verdade em que hoje acredito por minha decisão: “*Tão somente guarda-te a ti mesmo, e guarda bem a tua alma, para que não te esqueças das coisas que os teus olhos viram, e que elas não se apaguem do teu coração todos os dias da tua vida; porém as contarás a teus filhos, e aos filhos de teus filhos (Deuteronômio 4:9)*”. Também pelo investimento em meus caminhos.

A minha esposa Elane Alves da Paz Casciano que em muito contribui para a finalização deste trabalho. Ao restante de minha família, especialmente meus irmãos Elda Natália da Silva Casciano de Oliveira e Silas Natalício da Silva Casciano.

Aos meus amigos, especialmente do GELCORR e da Banda Adhonay que, de certa forma, contribuíram na minha vida em todos os sentidos.

À Profa. Simone da Silveira Sá Borges pela orientação durante a minha graduação.

Ao Prof. Renato Alexandre Costa de Santana pela co-orientação em meu mestrado.

Em especial, aos meus eternos orientadores: Profa. Adriana Nunes Correia e Prof. Pedro de Lima Neto, Prof. Francisco Belmino Romero pela confiança e ensino.

Ao Prof. Alan Silva de Menezes da Universidade Federal do Maranhão pela sua importante contribuição nas análises de Difração de Raios-X apresentadas neste trabalho.

À Universidade Federal do Ceará, ao Departamento de Química Analítica e Físico-Química e ao Programa de Pós-Graduação em Química.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro concedido nos meus dois primeiros anos de doutorado.

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

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo caracterizar química e fisicamente revestimentos de Ni, Ni-Mo, Ni-W, Ni-Mo-W obtidos em 30 mA cm^{-2} e 60 mA cm^{-2} a partir de soluções eletrolíticas contendo H_3BO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em pH 10. A composição dos revestimentos foi obtida por Energia Dispersiva de Raios-X (EDX), com a porcentagem de Mo de W no revestimento atingindo valores máximos de 28% e de 7%, respectivamente. O resultado de EDX indicou que o controle de deposição do W foi por ativação, enquanto que a cinética de eletrodeposição do Mo foi controlada por difusão. Análises por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) mostraram que os revestimento obtidos foram homogêneos e nodulares. Os revestimentos obtidos a 30 mA cm^{-2} apresentaram decréscimo no tamanho de cristalito de 28,4 nm para 3,2 nm, com o aumento das porcentagens de Mo+W de 0% para 29%. Os revestimentos obtidos a 60 mA cm^{-2} apresentaram maiores tamanhos de cristais para revestimentos com mesma composição. Um aumento de 0% para 26% na porcentagem de Mo+W provocou decréscimo no tamanho de cristalito de 39,3 nm para 4,3 nm. Maiores valores de microdureza foram obtidos com o decréscimo do cristalito. A avaliação dos revestimentos quanto à resistência à corrosão foi executada por meio de curvas de polarização potenciodinâmica linear e espectroscopia de impedância eletroquímica em soluções de NaCl 0,1 mol dm^{-3} e H_2SO_4 0,1 mol dm^{-3} . Em solução de NaCl 0,1 mol dm^{-3} , observou-se que o aumento da porcentagem de Mo+W de 0% para 29% deslocou o potencial de corrosão para valores mais negativos, de $-0,64\text{ V}$ para $-0,79\text{ V}$. Uma maior porcentagem de molibdênio no revestimento favoreceu a formação de filmes de passivação mais protetores. As análises em meio ácido, realizadas por meio das curvas de polarização, mostraram a dissolução do revestimento de Ni e Ni-W, enquanto que para os revestimentos Ni-Mo e Ni-Mo-W foi observada corrente de passivação. Medidas de pH local durante as curvas de polarização em meio neutro revelaram a possibilidade de formação de óxidos e/ou hidróxidos nos filmes de passivação. Os espectros de impedância realizados, independente do meio corrosivo, mostraram duas ou três constantes de tempo corroborando a formação de óxidos e/ou hidróxidos sobre a superfície dos revestimentos de Ni-Mo, Ni-Mo e Ni-Mo-W. Entre os revestimentos, Ni-W apresentou resultados menos interessantes quanto à resistência à corrosão com o tempo de imersão. Os revestimentos de Ni-Mo-W apresentaram melhores características relativas à resistência à corrosão.

ABSTRACT

The present study aimed to characterise the coatings Ni, Ni-Mo, Ni-W and Ni-Mo-W obtained at 30 mA cm⁻² and 60 mA cm⁻² from electrolyte containing H₃BO₃, (NH₄)₂SO₄, CH₃(CH₂)₁₀CH₂OSO₃Na, Na₃C₆H₅O₇.2H₂O, NiSO₄.2H₂O, Na₂MoO₄.2H₂O, Na₂WO₄.2H₂O in pH 10. The composition of the coatings was obtained by energy dispersive X-ray, with the maximum percentage of Mo and W in the coating being equal to 28 % and 7%, respectively. Results of EDX indicated that deposition control of the W was for activation, whereas the kinetics of electrodeposition Mo was controlled by diffusion. Analisys by scanning electron microscopy showed that the coating obtained were nodular and homogeneous. The coatings obtained at 30 mA cm⁻² showed a decrease in the crystallite size of 28.4 nm to 3.2 nm, with increasing Mo + W percentage from 0% to 29%. The coatings obtained at 60 mA cm⁻² showed larger crystallite size in coatings with similar composition. Increases from 0% to 26% on percentage of Mo + W caused decrease in crystallite size from 39.3 nm to 4.3 nm. The higher microhardness values were obtained with decreasing crystallite. Corrosion resistance of the coatings was performed by linear potentiodynamic polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy in 0.1 mol dm⁻³ NaCl and 0.1 mol dm⁻³ H₂SO₄ solutions. In 0.1 mol dm⁻³ NaCl solution, it was observed that the increase of the percentage Mo + W from 0 % to 29% shifted the corrosion potential to more negative values, from -0.64 V to -0.79 V. Higher percentage of molybdenum in coatings originated more protective passivation films. In acidic medium, Ni and Ni-W coatings showed dissolution at the analysis carried out by polarization curves, while for the Ni-Mo and Ni-Mo-W coatings passivation currents was observed. Local pH measurements during the polarization curves in neutral medium shown the possibility of formation of oxides and/or hydroxides in the passivation film. Impedance spectra performed, regardless of the corrosive medium, showed two or three time constants corroborating the formation of oxides and/or hydroxides on the surface coatings of Ni-Mo, Ni-Mo and Ni-Mo-W. Coatings Ni-Mo-W showed better characteristics for corrosion resistance than Ni-W.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Ilustração da célula eletroquímica utilizada nas medidas de pH local durante as curvas de polarização potenciodinâmica linear para os revestimentos em meio de NaCl 0,1 mol dm ⁻³	50
Figura 2 -	Composição química obtida por EDX dos revestimentos de Ni, Ni-Mo, Ni-W e Ni-Mo-W eletrodepositados a 30 mA cm ⁻² sobre cobre em meio de H ₃ BO ₃ 0,15 mol dm ⁻³ + (NH ₄) ₂ SO ₄ 0,056 mol dm ⁻³ + CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₂ OSO ₃ Na 1 x 10 ⁻⁴ mol dm ⁻³ + Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ .2H ₂ O 0,65 mol dm ⁻³ + NiSO ₄ .2H ₂ O 0,2 mol dm ⁻³ + Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O variando de 0 a 0,1 mol dm ⁻³ + Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O variando de 0 a 0,3 mol dm ⁻³ e em pH 10.....	52
Figura 3 -	Composição química obtida por EDX dos revestimentos de Ni, Ni-Mo, Ni-W e Ni-Mo-W eletrodepositados a 60 mA cm ⁻² sobre cobre em meio de H ₃ BO ₃ 0,15 mol dm ⁻³ + (NH ₄) ₂ SO ₄ 0,056 mol dm ⁻³ + CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₂ OSO ₃ Na 1 x 10 ⁻⁴ mol dm ⁻³ + Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ .2H ₂ O 0,65 mol dm ⁻³ + NiSO ₄ .2H ₂ O 0,2 mol dm ⁻³ + Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O variando de 0 a 0,1 mol dm ⁻³ + Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O variando de 0 a 0,3 mol dm ⁻³ e em pH 10.....	53
Figura 4 -	Imagens frontais de MEV com as respectivas composições obtidas por EDX para os revestimentos de Ni e de Ni-Mo eletrodepositados a 30 mA cm ⁻² sobre cobre em meio de H ₃ BO ₃ 0,15 mol dm ⁻³ + (NH ₄) ₂ SO ₄ 0,056 mol dm ⁻³ + CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₂ OSO ₃ Na 1 x 10 ⁻⁴ mol dm ⁻³ + Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ .2H ₂ O 0,65 mol dm ⁻³ + NiSO ₄ .2H ₂ O 0,2 mol dm ⁻³ + Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O x mol dm ⁻³ e em pH 10. (a) x=0, (b) x=0,01, (c) x=0,025, (d) x=0,05, (e) x=0,075, (f) x=0,1. Ampliação: 1000x.....	55
Figura 5 -	Imagens frontais de MEV com as respectivas composições obtidas por EDX para os revestimentos de Ni-W e de Ni-Mo-W eletrodepositados a 30 mA cm ⁻² sobre cobre em meio de H ₃ BO ₃ 0,15 mol dm ⁻³ + (NH ₄) ₂ SO ₄ 0,056 mol dm ⁻³ + CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₂ OSO ₃ Na 1 x 10 ⁻⁴ mol dm ⁻³ + Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ .2H ₂ O 0,65 mol dm ⁻³ + NiSO ₄ .2H ₂ O 0,2 mol dm ⁻³ + Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O 0,1 mol dm ⁻³ + Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O x mol dm ⁻³ e em pH 10. (a) x=0, (b) x=0,01, (c) x=0,025, (d) x=0,05, (e) x=0,075, (f) x=0,1. Ampliação: 1000x.....	56

- Figura 6 - Imagens frontais de MEV com as respectivas composições obtidas por EDX para os revestimentos de Ni-W e de Ni-Mo-W eletrodepositados a 30 mA cm⁻² sobre cobre em meio de H₃BO₃ 0,15 mol dm⁻³ + (NH₄)₂SO₄ 0,056 mol dm⁻³ + CH₃(CH₂)₁₀CH₂OSO₃Na 1 x 10⁻⁴ mol dm⁻³ + Na₃C₆H₅O₇.2H₂O 0,65 mol dm⁻³ + NiSO₄.2H₂O 0,2 mol dm⁻³ + Na₂WO₄.2H₂O 0,3 mol dm⁻³ + Na₂MoO₄.2H₂O x mol dm⁻³ e em pH 10. (a) x=0, (b) x=0,01, (c) x=0,025, (d) x=0,05, (e) x=0,075, (f) x=0,1. Ampliação: 1000x..... 57
- Figura 7 - Imagens frontais de MEV com as respectivas composições obtidas por EDX para os revestimentos de Ni e de Ni-Mo eletrodepositados a 60 mA cm⁻² sobre cobre em meio de H₃BO₃ 0,15 mol dm⁻³ + (NH₄)₂SO₄ 0,056 mol dm⁻³ + CH₃(CH₂)₁₀CH₂OSO₃Na 1 x 10⁻⁴ mol dm⁻³ + Na₃C₆H₅O₇.2H₂O 0,65 mol dm⁻³ + NiSO₄.2H₂O 0,2 mol dm⁻³ + Na₂MoO₄.2H₂O x mol dm⁻³ e em pH 10. (a) x=0, (b) x=0,01, (c) x=0,025, (d) x=0,05, (e) x=0,075, (f) x=0,1. Ampliação: 1000x..... 58
- Figura 8 - Imagens frontais de MEV com as respectivas composições obtidas por EDX para os revestimentos de Ni-W e de Ni-Mo-W eletrodepositados a 60 mA cm⁻² sobre cobre em meio de H₃BO₃ 0,15 mol dm⁻³ + (NH₄)₂SO₄ 0,056 mol dm⁻³ + CH₃(CH₂)₁₀CH₂OSO₃Na 1 x 10⁻⁴ mol dm⁻³ + Na₃C₆H₅O₇.2H₂O 0,65 mol dm⁻³ + NiSO₄.2H₂O 0,2 mol dm⁻³ + Na₂WO₄.2H₂O 0,1 mol dm⁻³ + Na₂MoO₄.2H₂O x mol dm⁻³ e em pH 10. (a) x=0, (b) x=0,01, (c) x=0,025, (d) x=0,05, (e) x=0,075, (f) x=0,1. Ampliação: 1000x..... 59
- Figura 9 - Imagens frontais de MEV com as respectivas composições obtidas por EDX para os revestimentos de Ni-W e de Ni-Mo-W eletrodepositados a 60 mA cm⁻² sobre cobre em meio de H₃BO₃ 0,15 mol dm⁻³ + (NH₄)₂SO₄ 0,056 mol dm⁻³ + CH₃(CH₂)₁₀CH₂OSO₃Na 1 x 10⁻⁴ mol dm⁻³ + Na₃C₆H₅O₇.2H₂O 0,65 mol dm⁻³ + NiSO₄.2H₂O 0,2 mol dm⁻³ + Na₂WO₄.2H₂O 0,3 mol dm⁻³ + Na₂MoO₄.2H₂O x mol dm⁻³ e em pH 10. (a) x=0, (b) x=0,01, (c) x=0,025, (d) x=0,05, (e) x=0,075, (f) x=0,1. Ampliação de 1000x..... 60

- Figura 10 - Imagens transversais de MEV com as respectivas composições obtidas por EDX para os revestimentos de Ni, de Ni-Mo e de Ni-Mo-W eletrodepositados a 30 mA cm⁻² sobre cobre em meio de H₃BO₃ 0,15 mol dm⁻³ + (NH₄)₂SO₄ 0,056 mol dm⁻³ + CH₃(CH₂)₁₀CH₂OSO₃Na 1 x 10⁻⁴ mol dm⁻³ + Na₃C₆H₅O₇.2H₂O 0,65 mol dm⁻³ + NiSO₄.2H₂O 0,2 mol dm⁻³ + Na₂MoO₄.2H₂O x mol dm⁻³ + Na₂WO₄.2H₂O y mol dm⁻³ e em pH 10. (a) x=0; y=0, (b) x=0,025; y=0, (c) x=0,1; y=0, (d) x=0; y=0,1, (e) x=0,025; y=0,1, (f) x=0,075; y=0,1, (g) x=0; y=0,3, (h) x=0,025; y=0,3, (i) x=0,1; y=0,3. Ampliação: 500x e 2000x..... 61
- Figura 11 - Imagens transversais de MEV com as respectivas composições obtidas por EDX para os revestimentos de Ni, de Ni-Mo e de Ni-Mo-W eletrodepositados a 60 mA cm⁻² sobre cobre em meio de H₃BO₃ 0,15 mol dm⁻³ + (NH₄)₂SO₄ 0,056 mol dm⁻³ + CH₃(CH₂)₁₀CH₂OSO₃Na 1 x 10⁻⁴ mol dm⁻³ + Na₃C₆H₅O₇.2H₂O 0,65 mol dm⁻³ + NiSO₄.2H₂O 0,2 mol dm⁻³ + Na₂MoO₄.2H₂O x mol dm⁻³ + Na₂WO₄.2H₂O y mol dm⁻³ e em pH 10. (a) x=0; y=0, (b) x=0,025; y=0, (c) x=0,1; y=0, (d) x=0; y=0,1, (e) x=0,025; y=0,1, (f) x=0,1; y=0,1, (g) x=0; y=0,3, (h) x=0,025; y=0,3, (i) x=0,1; y=0,3. Ampliação: 500x..... 62
- Figura 12 - Imagem “transfrontal” de MEV para o revestimento de Ni eletrodepositado a 30 mA cm⁻² sobre cobre em meio de H₃BO₃ 0,15 mol dm⁻³ + (NH₄)₂SO₄ 0,056 mol dm⁻³ + CH₃(CH₂)₁₀CH₂OSO₃Na 1 x 10⁻⁴ mol dm⁻³ + Na₃C₆H₅O₇.2H₂O 0,65 mol dm⁻³ + NiSO₄.2H₂O 0,2 mol dm⁻³ e em pH 10. Ampliação: 1000x..... 64
- Figura 13 - Imagem transversal de MEV (ampliação: 2000x) para o revestimento de Ni-19Mo-6W eletrodepositado a 60 mA cm⁻² sobre cobre em meio de H₃BO₃ 0,15 mol dm⁻³ + (NH₄)₂SO₄ 0,056 mol dm⁻³ + CH₃(CH₂)₁₀CH₂OSO₃Na 1 x 10⁻⁴ mol dm⁻³ + Na₃C₆H₅O₇.2H₂O 0,65 mol dm⁻³ + NiSO₄.2H₂O 0,2 mol dm⁻³ + Na₂MoO₄.2H₂O 0,1 mol dm⁻³ + Na₂WO₄.2H₂O 0,3 mol dm⁻³ e em pH 10 e quantificação em linha no substrato e no revestimento..... 64
- Figura 14 - Difratogramas de raios-X para os revestimentos de Ni, de Ni-18Mo, de Ni-21Mo-5W e de Ni-25Mo-4W obtidos a 30 mA cm⁻² sobre cobre..... 68
- Figura 15 - Difratogramas de raios-X para os revestimentos de Ni, de Ni-4W, de Ni-25Mo, de Ni-15Mo-4W, de Ni-22Mo-3W e de Ni-21Mo-5W obtidos 60 mA cm⁻² sobre cobre..... 69

Figura 16 -	Medidas de dureza Vickers para revestimento de Ni-Mo preparado a 60 mA cm ⁻² sobre cobre em meio de H ₃ BO ₃ 0,15 mol dm ⁻³ + (NH ₄) ₂ SO ₄ 0,056 mol dm ⁻³ + CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₂ OSO ₃ Na 1 x 10 ⁻⁴ mol dm ⁻³ + Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ .2H ₂ O 0,65 mol dm ⁻³ + NiSO ₄ .2H ₂ O 0,2 mol dm ⁻³ + Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O 0,075 mol dm ⁻³ e em pH 10. Os diferentes valores de carga foram aplicados por 30 s.....	73
Figura 17 -	Curvas de polarização potenciodinâmica linear em meio de NaCl 0,1 mol dm ⁻³ a 1 mV s ⁻¹ para os revestimentos de Ni, de Ni-18Mo, de Ni-21Mo-5W e de Ni-25Mo-4W obtidos a 30 mA cm ⁻²	75
Figura 18 -	Curvas de polarização potenciodinâmica linear em meio de NaCl 0,1 mol dm ⁻³ a 1 mV s ⁻¹ para os revestimentos de (a) Ni, Ni-25Mo, Ni-22Mo, Ni-15Mo-4W e Ni-21Mo-5W, (b) Ni, Ni-3W e Ni-4W obtidos a 60 mA cm ⁻²	76
Figura 19 -	Curvas de polarização potenciodinâmica linear em meio de H ₂ SO ₄ 0,1 mol dm ⁻³ a 1 mV s ⁻¹ para os revestimentos de Ni, Ni-18Mo, Ni-21Mo-5W e Ni-25Mo-4W obtidos a 30 mA cm ⁻²	79
Figura 20 -	Curvas de polarização potenciodinâmica linear em meio de H ₂ SO ₄ 0,1 mol dm ⁻³ a 1 mV s ⁻¹ para os revestimentos de (a) Ni, Ni-25Mo, Ni-22Mo, Ni-15Mo-4W e Ni-21Mo-5W, (b) Ni, Ni-3W e Ni-4W obtidos a 60 mA cm ⁻²	80
Figura 21 -	Medidas de pH local durante a realização da curva de polarização potenciodinâmica linear em meio de NaCl 0,1 mol dm ⁻³ a 0,5 mV s ⁻¹ para o revestimento de Ni obtido a 60 mA cm ⁻²	82
Figura 22 -	Diagrama de Pourbaix para o sistema níquel-água a 25 °C. As cores das linhas representam as diferentes concentrações dos íons em mol dm ⁻³ : 10 ⁻⁶ (azul), 10 ⁻⁴ (verde), 10 ⁻² (vermelho) e 10 ⁰ (preto).....	83
Figura 23 -	Medidas de pH local durante a realização da curva de polarização potenciodinâmica linear em meio de NaCl 0,1 mol dm ⁻³ a 0,5 mV s ⁻¹ para o revestimento de Ni-25Mo obtido a 60 mA cm ⁻²	84
Figura 24 -	Diagrama de Pourbaix para o sistema molibdênio-água a 25 °C. As cores das linhas representam as diferentes concentrações dos íons em mol dm ⁻³ : 10 ⁻⁶ (azul), 10 ⁻⁴ (verde), 10 ⁻² (vermelho) e 10 ⁰ (preto).....	85

Figura 25 -	Medidas de pH local durante a realização da curva de polarização potenciodinâmica linear em meio de NaCl 0,1 mol dm ⁻³ a 0,5 mV s ⁻¹ para o revestimento de Ni-4W obtido a 60 mA cm ⁻²	86
Figura 26 -	Diagrama de Pourbaix para o sistema tungstênio-água a 25 °C. As cores das linhas representam as diferentes concentrações do íons em mol dm ⁻³ : 10 ⁻⁶ (azul), 10 ⁻⁴ (verde), 10 ⁻² (vermelho); 10 ⁰ (preto).....	87
Figura 27 -	Medidas de pH local durante a realização da curva de polarização potenciodinâmica linear em meio de NaCl 0,1 mol dm ⁻³ a 0,5 mV s ⁻¹ para o revestimento de Ni-15Mo-4W obtido a 60 mA cm ⁻²	88
Figura 28 -	Variação do potencial de circuito aberto com o tempo de imersão em meio de NaCl 0,1 mol dm ⁻³ para os revestimentos de Ni, de Ni-18Mo, de Ni-4W, de Ni-15Mo-4W e de Ni-21Mo-5W.....	89
Figura 29 -	Variação do potencial de circuito aberto com o tempo de imersão em meio de H ₂ SO ₄ 0,1 mol dm ⁻³ para os revestimentos de Ni, de Ni-18Mo, de Ni-4W, de Ni-15Mo-4W e de Ni-21Mo-5W.....	90
Figura 30 -	Espectros de impedância eletroquímica experimentais (símbolos) obtidos em potencial de circuito aberto para o revestimento de Ni eletrodepositado em 30 mA cm ⁻² com diferentes tempos de imersão em meio de NaCl 0,1 mol dm ⁻³ . As linhas sólidas são os ajustes a partir do circuito elétrico equivalente.....	91
Figura 31 -	Circuito elétrico equivalente $R_s(Q_1[R_1W])$ utilizado para ajustes dos espectros de impedância eletroquímica	92
Figura 32 -	Espectros de impedância eletroquímica experimentais (símbolos) obtidos em potencial de circuito aberto para o revestimento de Ni-18Mo eletrodepositado a 30 mA cm ⁻² com diferentes tempos de imersão em meio de NaCl 0,1 mol dm ⁻³ . As linhas sólidas são os ajustes a partir do circuito elétrico equivalente.....	93
Figura 33 -	Circuito elétrico equivalente $R_s(Q_1[R_1(Q_2R_2)])$ utilizado para ajustes dos espectros de impedância eletroquímica.....	94
Figura 34 -	Espectros de impedância eletroquímica experimentais (símbolos) obtidos em potencial de circuito aberto para o revestimento de Ni-25Mo-4W eletrodepositado a 30 mA cm ⁻² com diferentes tempos de imersão em meio de NaCl 0,1 mol dm ⁻³ . As linhas sólidas são os ajustes a partir do circuito elétrico equivalente.....	95

Figura 35 -	Círcuito elétrico equivalente $R_s(Q_1[R_1(Q_2[R_2(Q_3R_3)])])$ utilizado para ajustes dos espectros de impedância eletroquímica.....	96
Figura 36 -	Espectros de impedância eletroquímica experimentais (símbolos) obtidos em potencial de circuito aberto para o revestimento de Ni eletrodepositado a 60 mA cm^{-2} e com diferentes tempos de imersão em meio de $\text{NaCl } 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. As linhas sólidas são os ajustes a partir do círcuito elétrico equivalente.....	97
Figura 37 -	Espectros de impedância eletroquímica experimentais (símbolos) obtidos em potencial de circuito aberto para o revestimento de Ni-25Mo eletrodepositado a 60 mA cm^{-2} com diferentes tempos de imersão em meio de $\text{NaCl } 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. As linhas sólidas são os ajustes a partir do círcuito elétrico equivalente.....	99
Figura 38 -	Espectros de impedância eletroquímica experimentais (símbolos) obtidos em potencial de circuito aberto para o revestimento de Ni-3W eletrodepositado a 60 mA cm^{-2} com diferentes tempos de imersão em $\text{NaCl } 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. As linhas sólidas são os ajustes a partir do círcuito elétrico equivalente.....	100
Figura 39 -	Espectros de impedância eletroquímica experimentais (símbolos) obtidos em potencial de circuito aberto para o revestimento de Ni-4W eletrodepositado a 60 mA cm^{-2} com diferentes tempos de imersão em meio de $\text{NaCl } 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. As linhas sólidas são os ajustes a partir do círcuito elétrico equivalente.....	101
Figura 40 -	Espectros de impedância eletroquímica experimentais (símbolos) obtidos em potencial de circuito aberto para o revestimento de Ni-21Mo-4W eletrodepositado a 60 mA cm^{-2} com diferentes tempos de imersão em meio de $\text{NaCl } 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. As linhas sólidas são os ajustes a partir do círcuito elétrico equivalente.....	103
Figura 41 -	Espectros de impedância eletroquímica experimentais (símbolos) obtidos em potencial de circuito aberto para o revestimento de Ni eletrodepositado em 30 mA cm^{-2} com diferentes tempos de imersão em meio de $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. As linhas sólidas são os ajustes a partir do círcuito elétrico equivalente.....	104
Figura 42 -	Espectros de impedância eletroquímica experimentais (símbolos) obtidos em potencial de circuito aberto para o revestimento de Ni-18Mo eletrodepositado a 30 mA cm^{-2} com diferentes tempos de	

imersão em meio de H_2SO_4 0,1 mol dm^{-3} . As linhas sólidas são os ajustes a partir do circuito elétrico equivalente.....	105
Figura 43 - Espectros de impedância eletroquímica experimentais (símbolos) obtidos em potencial de circuito aberto para o revestimento de Ni-25Mo-4W eletrodepositado a 30 mA cm^{-2} com diferentes tempos de imersão em meio de H_2SO_4 0,1 mol dm^{-3} . As linhas sólidas são os ajustes a partir do circuito elétrico equivalente.....	107
Figura 44 - Espectros de impedância eletroquímica experimentais (símbolos) obtidos em potencial de circuito aberto para o revestimento de Ni eletrodepositado em 60 mA cm^{-2} com diferentes tempos de imersão em meio de H_2SO_4 0,1 mol dm^{-3} . As linhas sólidas são os ajustes a partir do circuito elétrico equivalente.....	108
Figura 45 - Espectros de impedância eletroquímica experimentais (símbolos) obtidos em potencial de circuito aberto para o revestimento de Ni-22Mo eletrodepositado a 60 mA cm^{-2} com diferentes tempos de imersão em meio de H_2SO_4 0,1 mol dm^{-3} . As linhas sólidas são os ajustes a partir do circuito elétrico equivalente.....	109
Figura 46 - Espectros de impedância eletroquímica experimentais (símbolos) obtidos em potencial de circuito aberto para o revestimento de Ni-3W eletrodepositado a 60 mA cm^{-2} com diferentes tempos de imersão em meio de H_2SO_4 0,1 mol dm^{-3} . As linhas sólidas são os ajustes a partir do circuito elétrico equivalente.....	111
Figura 47 - Espectros de impedância eletroquímica experimentais (símbolos) obtidos em potencial de circuito aberto para o revestimento de Ni-4W eletrodepositado a 60 mA cm^{-2} com diferentes tempos de imersão em meio de H_2SO_4 0,1 mol dm^{-3} . As linhas sólidas são os ajustes a partir do circuito elétrico equivalente.....	112
Figura 48 - Espectros de impedância eletroquímica experimentais (símbolos) obtidos em potencial de circuito aberto para o revestimento de Ni-21Mo-5W eletrodepositado a 60 mA cm^{-2} com diferentes tempos de imersão em meio de H_2SO_4 0,1 mol dm^{-3} . As linhas sólidas são os ajustes a partir do circuito elétrico equivalente.....	113
Figura 49 - Circuito elétrico equivalente e parâmetros de EIE obtidos dos ajustes dos espectros para o revestimento de Ni obtido a 30 mA cm^{-2}	

(quadrado) e 60 mA cm ⁻² (círculo), com diferentes tempos de imersão em meio de NaCl 0,1 mol dm ⁻³	115
Figura 50 - Circuito elétrico equivalente e parâmetros de EIE obtidos dos ajustes dos espectros para o revestimento de Ni-18Mo eletrodepositado a 30 mA cm ⁻² (quadrado) e para os revestimentos de Ni-25Mo, de Ni-3W e de Ni-4W eletrodepositados a 60 mA cm ⁻² (círculo), com diferentes tempos de imersão em meio de NaCl 0,1 mol dm ⁻³	117
Figura 51 - Circuito elétrico equivalente e parâmetros de EIE obtidos dos ajustes dos espectros para o revestimento de Ni-25Mo-4W eletrodepositado a 30 mA cm ⁻² (quadrado) e para o revestimento de Ni-21Mo-5W eletrodepositado a 60 mA cm ⁻² (círculo), com diferentes tempos de imersão em meio de NaCl 0,1 mol dm ⁻³	120
Figura 52 - Circuito elétrico equivalente e parâmetros de EIE obtidos dos ajustes dos espectros para o revestimento de Ni obtido a 30 mA cm ⁻² (quadrado) e 60 mA cm ⁻² (círculo), com diferentes tempos de imersão em meio de H ₂ SO ₄ 0,1 mol dm ⁻³	123
Figura 53 - Circuito elétrico equivalente e parâmetros de EIE obtidos dos ajustes dos espectros para o revestimento de Ni-18Mo eletrodepositado a 30 mA cm ⁻² (quadrado) e para os revestimentos de Ni-3W e de Ni-4W eletrodepositados a 60 mA cm ⁻² (círculo), com diferentes tempos de imersão em meio de H ₂ SO ₄ 0,1 mol dm ⁻³	125
Figura 54 - Circuito elétrico equivalente e parâmetros de EIE obtidos dos ajustes dos espectros para o revestimento de Ni-25Mo-4W eletrodepositado a 30 mA cm ⁻² (quadrado) e para os revestimentos de Ni-22Mo e de Ni-21Mo-5W eletrodepositados a 60 mA cm ⁻² (círculo), com diferentes tempos de imersão em meio de H ₂ SO ₄ 0,1 mol dm ⁻³	128

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Composição química das soluções eletrolíticas empregadas para a obtenção dos revestimentos de Ni, Ni-Mo, Ni-W e Ni-Mo-W.....	45
Tabela 2 -	Valores de pH originais das soluções eletrolíticas, utilizadas para obtenção dos revestimentos, com H_3BO_3 0,15 mol dm ⁻³ + $(NH_4)_2SO_4$ 0,056 mol dm ⁻³ + $CH_3(CH_2)_{10}CH_2OSO_3Na$ 10 ⁻⁴ mol dm ⁻³ + $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$ 0,65 mol dm ⁻³ + $NiSO_4 \cdot 2H_2O$ 0,2 mol dm ⁻³ + $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ variando de 0 a 0,1 mol dm ⁻³ + $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ variando de 0 a 0,3 mol dm ⁻³	46
Tabela 3 -	Relação entre espessura teórica, espessura experimental e eficiência dos processos de eletrodeposição dos revestimentos de Ni, Ni-Mo, Ni-W e Ni-Mo-W preparados a 30 mA cm ⁻² sobre cobre em meio de H_3BO_3 0,15 mol dm ⁻³ + $(NH_4)_2SO_4$ 0,056 mol dm ⁻³ + $CH_3(CH_2)_{10}CH_2OSO_3Na$ 10 ⁻⁴ mol dm ⁻³ + $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$ 0,65 mol dm ⁻³ + $NiSO_4 \cdot 2H_2O$ 0,2 mol dm ⁻³ + $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ 0-0,1 mol dm ⁻³ + $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ 0-0,3 mol dm ⁻³ em pH 10.....	65
Tabela 4 -	Relação entre espessura teórica, espessura experimental e eficiência dos processos de eletrodeposição dos revestimentos de Ni, Ni-Mo, Ni-W e Ni-Mo-W preparados a 60 mA cm ⁻² sobre cobre em meio de H_3BO_3 0,15 mol dm ⁻³ + $(NH_4)_2SO_4$ 0,056 mol dm ⁻³ + $CH_3(CH_2)_{10}CH_2OSO_3Na$ 10 ⁻⁴ mol dm ⁻³ + $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$ 0,65 mol dm ⁻³ + $NiSO_4 \cdot 2H_2O$ 0,2 mol dm ⁻³ + $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ 0-0,1 mol dm ⁻³ + $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ 0-0,3 mol dm ⁻³ em pH 10.....	66
Tabela 5 -	Porcentagem de molibdênio na matriz cristalina do níquel, tamanho de grãos calculados a partir dos difratogramas de raios-X e microdureza dos revestimentos de Ni, de Ni-18Mo, de Ni-21Mo-5W e de Ni-25Mo-4W eletrodepositados a 30 mA cm ⁻² sobre cobre.....	70
Tabela 6 -	Porcentagem de molibdênio na matriz cristalina do níquel, tamanho de grãos calculados a partir dos difratogramas de raios-X e microdureza dos revestimentos de Ni, de Ni-4W, de Ni-25Mo, de Ni-15Mo-4W, de Ni-	

22Mo-3W e de Ni-21Mo-5W eletrodepositados a 60 mA cm⁻² sobre cobre.....

70

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

EPH	Eletrodo padrão de hidrogênio
CD	Corrente direta
CP	Corrente pulsada
CPR	Corrente de pulso reverso
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
EDX	Energia Dispersiva de Raios-X
DRX	Difração de Raios-X
CPPL	Curva de polarização potenciodinâmica linear
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
GPES	<i>General Purpose Electrochemical System</i>
FRA	<i>Frequency Response Analyzer</i>
CEE	Círculo Elétrico Equivalente
CPE	Elemento de Fase Constante (do inglês <i>Constant Phase Element</i>)
FM	Frequências médias
FB	Frequências baixas
FA	Frequências altas

LISTA DE SÍMBOLOS

pH	Potencial de hidrogênio
°C	Grau Celsius
m	Mili
A	Ampère
cm	Centímetros
k	Constante de velocidade
k_B	Constante de Boltzmann
T	Temperatura absoluta
h	Constante de Planck
ΔG_e^*	Energia de ativação eletroquímica
R	Constante universal dos gases
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Nitrato de cobre hexa-hidratado
Na_2SO_4	Sulfato de sódio
SDS	Dodecilssulfato de sódio
Ni-B	Revestimento de níquel e boro
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Sulfato de níquel hepta-hidratado
g	Grama
L	Litro
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Cloreto de níquel hexa-hidratado
H_3BO_3	Ácido bórico
$\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$	Deca-hidrodecaborato de sódio
%	Porcentagem
NaCl	Cloreto de sódio
Ni-Fe	Revestimento de níquel e ferro

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Sulfato de ferro hepta-hidratado
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	Ácido ascórbico
$\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_3\text{S}$	Ácido sulfanílico
dm	Decímetro
nm	Nanômetro
FeCr_2O_4	Ferrocrômio
NaOH	Hidróxido de sódio
Cr_2O_3	Óxido de cromo III
Al	Alumínio
Si	Silício
(s)	Estado sólido
O_2	Oxigênio
(g)	Estado gasoso
Na_2CrO_4	Cromato de sódio
Fe_2O_3	Óxido de ferro
H_2O	Água
H^+	Íon hidrogênio
(aq)	Estado aquoso
$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Dicromato de sódio
Na^+	Íon sódio
(l)	Estado líquido
C	Carbono
Na_2CO_3	Carbonato de sódio
CO	Monóxido de carbono
Cr	Cromo

Al_2O_3	Óxido de alumínio
CrO_3	Óxido de cromo VI
H_2CrO_4	Ácido crômico
$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Ácido dícrômico
Cr^{6+}	Íon cromo VI
Cr^{3+}	Íon cromo III
Cr-Mo	Revestimento de cromo e molibdênio
Cr-Ni-Mo	Revestimento de cromo, níquel e molibdênio
Fe-Cr-P-Co	Revestimento de ferro, cromo, fósforo e cobalto
Cr-Ni	Revestimento de cromo e níquel
Fe-Cr-Ni-Mo	Revestimento de ferro, cromo, níquel e molibdênio
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	Íon cromo III coordenado com seis moléculas de água
Cr^0	Cromo em estado de oxidação zero
E°	Potencial padrão
V	Volts
Mo	Molibdênio
W	Tungstênio
Ge	Germânio
Fe	Ferro
Co	Cobalto
Ni	Níquel
Ni-Mo	Revestimento de níquel e molibdênio
NiSO_4	Sulfato de níquel
Mol	Mol
$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	Citrato de sódio

Na_2MoO_4	Molibdato de sódio
L	Complexante
MoO_4^{2-}	Íon molibdato
NiL^x	Complexo de níquel com complexante L e com carga x
e^-	Elétron
$[\text{NiL-MoO}_2]^x$	Intermediário de carga x formado entre o níquel complexado com L e óxido de molibdênio
ads	Adsorvido
OH^-	Íon hidroxila
Ni-W	Revestimento de níquel e tungstênio
Me	Metal indutor
MoO_2	Óxido de molibdênio
Me^{2+}	Íon do metal indutor
$\text{H}_{\text{ads}}\text{-Me}$	Hidrogênio adsorvido no metal indutor
MeMo	Revestimento do metal indutor e molibdênio
$[\text{NiLWO}_4]^{3-}$	Intermediário formado entre o níquel complexado com L e tungstato
$[\text{NiL-WO}_2]^-$	Intermediário formado entre o níquel complexado com L e óxido de tungstênio
$\text{WO}_{2(\text{ads})}\text{-Ni}$	Óxido de tungstênio adsorvido no níquel
Cit^{3-}	Íon citrato
$\text{H}_2\text{O}_{\text{ads}}\text{-Ni}$	Água adsorvida no níquel
$\text{H}_{\text{ads}}\text{-Ni}$	Hidrogênio adsorvido no níquel
NiW	Revestimento de níquel e tungstênio
Na_2WO_4	Tungstato de sódio
$[\text{H}_x\text{WO}_4\text{Cit}]^{x-5}$	Intermediário formado entre citrato e tungstato com x hidrogênio
$[\text{HWO}_4\text{Cit}]^{4-}$	Intermediário formado entre citrato e tungstato com hidrogênio

$[\text{NiHWO}_4\text{Cit}]^{2-}$	Intermediário formado entre citrato e tungstato com hidrogênio e níquel
WO_4^{2-}	Íon tungstato
NiCit^-	Níquel complexado com citrato
Co-Mo	Revestimento de cobalto e molibdênio
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Sulfato de cobalto hephidratado
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Molibdato de sódio dihidratado
$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Citrato de sódio dihidratado
CoCit^-	Cobalto complexado com citrato
$[\text{MoO}_2\text{-CoCit}^-]$	Intermediário formado entre cobalto complexado com citrato e óxido de molibdênio
Co^{2+}	Íon cobalto
$[\text{H}_x\text{MoO}_4\text{Cit}]^{x-5}$	Intermediário formado entre citrato e molibdato com x hidrogênio
HCit^{2-}	Íon citrato hidrogenado
X	Representação de íons sulfato, cloreto e hidroxila
Ni^{2+}	Íon níquel
X^{y-}	Íon sulfato, cloreto ou hidroxila
NiX^{2-y}	Complexação do íon níquel II pelos íons sulfato, cloreto ou hidroxila
NiX^{1-y}	Complexação do íon níquel I pelos íons sulfato, cloreto ou hidroxila
NiCl_2	Cloreto de níquel
H	Hidrogênio
H_2	Molécula de hidrogênio
K	Kelvin
$\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Sulfamato de sódio tetra-hidratado
M	Mega
Pa	Pascal

min	Minuto
ms	Milissegundo
$(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	Citrato de amônio
NH_4Cl	Cloreto de amônio
$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	Dimel sulfóxido
$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{NaO}_4\text{S}$	Laurilssulfato de sódio
$\text{HOCH}_2\text{CHCHCH}_2\text{OH}$	but-2-en-1,4-diol
NH_4OH	Hidróxido de amônio
$[(\text{Ni})(\text{HWO}_4)(\text{Cit})]^-$	Intermediário formado entre citrato e tungstato com hidrogênio e níquel
$\text{HOCH}_2\text{CO}_2\text{H}$	Ácido met-2-ol-óico
Hz	Hertz
Ni-12Mo	Revestimento de níquel e 12% de molibdênio
Ni-25Mo	Revestimento de níquel e 25% de molibdênio
Ni-23Mo	Revestimento de níquel e 23% de molibdênio
Ni-20Fe	Revestimento de níquel e 20% de ferro
Ni-85Fe	Revestimento de níquel e 85% de ferro
Ni-Mo-W	Revestimento de níquel, molibdênio e tungstênio
H_2SO_4	Ácido sulfúrico
$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Tungstato de sódio di-hidratado
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Sulfato de amônio
mL	Mililitro
$\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$	Prata/cloreto de prata/íon cloreto
KCl	Cloreto de potássio
q	Carga elétrica
I	Corrente elétrica

t	Tempo
C	Coulomb
s	Segundo
m	Massa
E_q	Equivalente eletroquímico
F	Faraday
e	Espessura
Σ	Somatório
f_i	Fração em átomos de cada elemento no revestimento
a_i	Massa atômica
n_i	Número de elétrons
d_i	Densidade
A	Área geométrica
k	Quilo
$CuK\alpha$	Camada eletrônica K α do cobre
λ	Comprimento de onda
\AA	Angstrom
2θ	Faixa analisada em graus nas medidas de DRX
N	Newton
E_{corr}	Potencial de corrosão
E_{ca}	Potencial em circuito aberto
Ni-21Mo-5W	Revestimento de níquel, 21 % de molibdênio e 5 % de tungstênio
Ni	Revestimento de níquel
Ni-6Mo	Revestimento de níquel e 6 % de molibdênio
Ni-13Mo	Revestimento de níquel e 13 % de molibdênio

Ni-18Mo	Revestimento de níquel e 18 % de molibdênio
Ni-22Mo	Revestimento de níquel e 22 % de molibdênio
Ni-27Mo	Revestimento de níquel e 27 % de molibdênio
[CitNi ⁻ -MoO ₂]	Intermediário entre complexo do íon níquel, íon citrato e óxido de molibdênio
[CitNi ⁻ -WO ₂]	Intermediário entre complexo do íon níquel, íon citrato e óxido de tungstênio
Ni-2W	Revestimento de níquel e 2 % de tungstênio
Ni-7Mo-3W	Revestimento de níquel, 7 % de molibdênio e 3 % de tungstênio
Ni-13Mo-3W	Revestimento de níquel, 13 % de molibdênio e 3 % de tungstênio
Ni-19Mo-2W	Revestimento de níquel, 19 % de molibdênio e 2 % de tungstênio
Ni-23Mo-2W	Revestimento de níquel, 23 % de molibdênio e 2 % de tungstênio
Ni-27Mo-2W	Revestimento de níquel, 27 % de molibdênio e 2 % de tungstênio
Ni-3W	Revestimento de níquel e 3 % de tungstênio
Ni-6Mo-3W	Revestimento de níquel, 6 % de molibdênio e 3 % de tungstênio
Ni-9Mo-5W	Revestimento de níquel, 9 % de molibdênio e 5 % de tungstênio
Ni-25Mo-4W	Revestimento de níquel, 25 % de molibdênio e 4 % de tungstênio
Ni-22Mo-4W	Revestimento de níquel, 22 % de molibdênio e 4 % de tungstênio
Ni-25Mo	Revestimento de níquel e 25 % de molibdênio
Ni-11Mo	Revestimento de níquel e 11 % de molibdênio
Ni-28Mo	Revestimento de níquel e 28 % de molibdênio
Ni-5Mo-4W	Revestimento de níquel, 5 % de molibdênio e 4 % de tungstênio
Ni-11Mo-4W	Revestimento de níquel, 11 % de molibdênio e 4 % de tungstênio
Ni-17Mo-4W	Revestimento de níquel, 17 % de molibdênio e 4 % de tungstênio
Ni-22Mo-3W	Revestimento de níquel, 22 % de molibdênio e 3 % de tungstênio
Ni-5Mo-7W	Revestimento de níquel, 5 % de molibdênio e 7 % de tungstênio

Ni-8Mo-4W	Revestimento de níquel, 8 % de molibdênio e 4 % de tungstênio
Ni-15Mo-4W	Revestimento de níquel, 15 % de molibdênio e 4 % de tungstênio
Ni-19Mo-6W	Revestimento de níquel, 19 % de molibdênio e 6 % de tungstênio
Cu	Cobre
μm	Micrometro
Fm-3m	Grupo de espaço cúbico
HV	Microdureza Vickers
Ni-16Mo	Revestimento de níquel e 16 % de molibdênio
KHN	Microdureza de Knoop
HVN	Número de Microdureza Vickers
i	Densidade de corrente elétrica
E	Potencial elétrico
Ni-W-P	Revestimento de níquel, tungstênio e fósforo
Ni(OH)_2	Hidróxido de níquel
NiO_4^{2-}	Íon nitrito
$\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Óxido de níquel III hidratado
$\text{Ni}_3\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Tretóxido de triníquel di-hidratado
$\text{NiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{s})}$	Óxido de níquel di-hidratado
HNiO_2^-	nitrito ácido
NiO	Óxido de níquel II
$\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_{\text{ads}}$	Água adsorvida em níquel
$\text{Ni}(\text{OH})^+$	Complexo do íon níquel com íon hidroxila
Mo^{3+}	Íon molibdênio III
MoO_3	Óxido de molibdênio VI
HMnO_4^-	Molibdato ácido aquoso

W_2O_5	Óxido de tungstênio V
WO_3	Óxido de tungstênio VI
HWO_5^{2-}	Íon pertungstato ácido
$ Z $	Módulo da impedância
Ω	Ohm
F	Frequência
f_{MAX}	Frequência máxima
θ_{MAX}	Defasagem máxima
χ^2	Qui-quadrado
θ	Ângulo de fase
R_s	Resistência da solução
R_1	Resistência à transferência de carga na dupla camada elétrica
W	Impedância de Warburg
$Z_{(\text{CPE})}$	Impedância do elemento de fase constante
Q	Constante do elemento de fase constante
j	Número complexo
ω	Frequência angular
n	Potência do elemento de fase constante
CPE_1	Elemento de fase constante representando a capacidade da dupla camada elétrica
R_2	Resistência do revestimento
n_1	Potência do elemento de fase constante 1
n_2	Potência do elemento de fase constante 2
CPE_2	Elemento de fase constante referente à primeira camada de óxido e/ou hidróxido sobre o revestimento
CPE_3	Elemento de fase constante referente ao revestimento

n_3

Potência do elemento de fase constante 3

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	30
1.1	Relação entre a eletrodeposição e outros campos científicos.....	30
1.2	Cristalitos e contorno de cristalito.....	32
1.3	Revestimentos de cromo.....	33
1.4	Revestimentos à base de molibdênio e de tungstênio.....	35
1.4.1	<i>Propostas mecanísticas de eletrodeposição.....</i>	35
1.4.2	<i>Níquel.....</i>	38
1.4.3	<i>Fatores que podem influenciar nas características de Ni-W e Ni-Mo.....</i>	41
2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	45
2.1	Composição química das soluções eletrolíticas.....	45
2.2	Célula eletroquímica.....	46
2.3	Obtenção dos revestimentos.....	47
2.4	Caracterização física.....	47
2.4.1	<i>Microscopia eletrônica de varredura e energia dispersiva de raios-X.....</i>	47
2.4.2	<i>Cálculo da eficiência de corrente catódica.....</i>	47
2.4.3	<i>Difração de raios-X.....</i>	48
2.4.4	<i>Ensaios de microdureza.....</i>	49
2.5	Ensaios eletroquímicos.....	49
2.5.1	<i>Curvas de polarização potenciodinâmica linear.....</i>	49
2.5.2	<i>Medidas de pH local durante as polarizações potenciodinâmicas lineares.....</i>	49
2.5.3	<i>Monitoramento do potencial de circuito aberto.....</i>	50
2.5.4	<i>Espectroscopia de impedância eletroquímica.....</i>	50
2.6	Instrumentação.....	51
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	52
3.1	Caracterização física.....	52
3.1.1	<i>Energia dispersiva de raios-X e microscopia eletrônica de varredura.....</i>	52
3.1.2	<i>Cálculo da eficiência de corrente catódica.....</i>	60
3.1.3	<i>Difração de raios-X.....</i>	68
3.1.4	<i>Ensaios de microdureza.....</i>	72
3.2	Ensaios eletroquímicos.....	74

3.2.1	<i>Curvas de polarização potenciodinâmica linear.....</i>	74
3.2.1.1	<i>Curvas de polarização potenciodinâmica linear em meio de NaCl 0,1 mol dm⁻³.....</i>	75
3.2.1.2	<i>Curvas de polarização potenciodinâmica linear em meio de H₂SO₄ 0,1 mol dm⁻³.....</i>	78
3.2.1.3	<i>Polarização potenciodinâmica linear e medidas de pH local.....</i>	81
3.2.2	<i>Medidas de potencial de circuito aberto.....</i>	89
3.2.2.1	<i>Medidas de potencial de circuito aberto em NaCl 0,1 mol dm⁻³</i>	89
3.2.2.2	<i>Medidas de potencial de circuito aberto em H₂SO₄ 0,1 mol dm⁻³</i>	90
3.2.3	<i>Ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica.....</i>	91
3.2.3.1	<i>Ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica em NaCl 0,1 mol dm⁻³.....</i>	91
3.2.3.2	<i>Ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica em H₂SO₄ 0,1 mol dm⁻³.....</i>	103
3.2.3.3	<i>Valores dos componentes dos circuitos elétricos equivalentes utilizados para os ajustes dos espectros de impedância eletroquímica.....</i>	114
4	CONCLUSÕES.....	131
	REFERÊNCIAS.....	132

1 INTRODUÇÃO

1.1 Relação entre a eletrodeposição e outros campos científicos

O processo de eletrodeposição tem sido utilizado para uma gama de propósitos práticos, da indústria metalúrgica a dispositivos microeletrônicos e nanotecnológicos, destinando-se à produção de revestimentos metálicos e compósitos. (1) De modo geral, a eletrodeposição de metais, ligas metálicas (revestimentos) ou óxidos envolve redução ou oxidação de íons metálicos de soluções aquosas, orgânicas ou de sais fundidos.

Estes materiais obtidos são caracterizados por aplicabilidade específica e sempre buscando maior durabilidade, versatilidade e menor custo na produção e na manutenção. Para conseguir tais objetivos, o conhecimento das relações entre a deposição eletroquímica e outras áreas científicas deve ser investigado. Paunovic e Schlesinger (2) mostraram satisfatoriamente esse conhecimento. A primeira dessas relações está entre interface metal-solução e as propriedades eletrônicas e estruturais do metal (substrato), das substâncias presentes na solução com a água e os íons (eletrólito). Zamanzad-Ghavidel e colaboradores (3) estudaram a influência da estrutura do substrato de cobre e da densidade de corrente na eletrodeposição de níquel a partir do banho de Watts. O pH da solução e a temperatura foram $3,8 \pm 0,1$ e 45 ± 1 °C, respectivamente. Substratos de cobre com diferentes orientações cristalográficas preferenciais, [111] e [400], foram utilizados. A densidade de corrente aplicada variou de 2 mA cm^{-2} a 100 mA cm^{-2} . Em ambos os substratos com aplicação de 2 mA cm^{-2} , nódulos esféricos foram obtidos. Com aumento da densidade de corrente, observou-se mistura entre grãos piramidais bem definidos e regiões de aglomerados, tendo o intenso desprendimento de hidrogênio sobre a superfície catódica como consequência. As mudanças morfológicas ocorreram em 30 mA cm^{-2} para o substrato com orientação preferencial [400] e em 50 mA cm^{-2} para o substrato com orientação preferencial [111]. Os autores atribuíram, a partir de voltametrias lineares, maior sobrepotencial para eletrodeposição de níquel quando o substrato com orientação preferencial [400] foi utilizado, justificando a mudança morfológica em densidades de correntes menores.

A cinética e o mecanismo no processo de eletrodeposição necessitam também do conhecimento de outras áreas. Assim como o conhecimento acerca da transferência de elétrons entre o eletrodo e a solução, o saber sobre a transferência de massa da espécie do seio da solução até a interface eletrodo-solução é essencial para a elucidação da cinética e do mecanismo de eletrodeposição. A energia necessária para ocorrer o processo de transferência de carga possui estreita relação com a mecânica estatística (1, 2, 4), como pode ser visto na equação 1:

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_e^*}{RT}\right) \quad (1)$$

em que k é a constante de velocidade da reação, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta, h é a constante de Planck, ΔG_e^* é a energia de ativação eletroquímica e R é a constante universal dos gases. Por sua vez, a energia de ativação é uma função do potencial do eletrodo.

Em geral, consideram-se no processo de eletrodeposição três tipos de transporte de massa: difusão, migração e convecção. O controle difusional é muitas vezes requerido, de forma que a cinética de eletrodeposição passa a depender apenas da difusão. É possível também o controle por transferência de elétrons (controle por ativação) ou controle misto difusão-ativação. A natureza do controle influencia o processo de nucleação e crescimento do revestimento, bem como a estrutura cristalina do revestimento. Guo e Searson (5) apresentaram a influência do sobrepotencial de nucleação na formação e no crescimento dos núcleos no processo de eletrodeposição, considerando também o tipo de controle cinético. Os autores levaram em consideração a mudança do controle cinético por ativação para misto (difusão-ativação) e depois para controle puramente difusional com aumento do potencial aplicado. A mudança do tipo de controle alterou o modo de crescimento dos núcleos. Quando o controle foi por ativação, a forma do núcleo e o seu crescimento passou a depender unicamente da energia dos planos cristalográficos presentes no núcleo. O controle difusão-ativação resultou na formação de núcleos semiesféricos. Dendritos foram obtidos quando o crescimento dos núcleos ocorreu por controle difusional.

Siegfried e Choi (6) apresentaram a cristalização eletroquímica de óxido de cobre a partir de $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e Na_2SO_4 . O trabalho dos autores mostrou que o crescimento, a morfologia e a estrutura dos núcleos não foram influenciados apenas pelo tipo de controle cinético, mas também pela presença de aditivos e do pH no meio. Cristais cúbicos com orientação cristalográfica preferencial [100] foram obtidos a partir de soluções de nitrato. Isso ocorreu por causa da adsorção preferencial de nitrato nos planos [100]. A presença de dodecilssulfato de sódio (SDS) na solução também foi avaliada. O SDS adsorveu preferencial no plano [111]. Isso resultou em crescimento preferencial do cristal no plano [111]. A diminuição do pH favoreceu a adsorção nos dois planos, [100] e [111].

Assim como a estrutura cristalina do substrato influencia as características do eletrodepósito, a estrutura cristalina é crucial na compreensão de várias propriedades. Bekish e

colaboradores (7) avaliaram o efeito da estrutura cristalina do Ni-B na resistência à corrosão. Os revestimentos foram obtidos galvanostaticamente a $0,02 \text{ A cm}^{-2}$ e 30°C em meio de $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 240 g L^{-1} , $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 36 g L^{-1} , H_3BO_3 31 g L^{-1} , NaSO_4 57 g L^{-1} e $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ $0,1\text{-}20 \text{ g L}^{-1}$ em pH 4,5. Revestimentos de Ni-B com porcentagem de boro entre 4% e 28% foram obtidos. O aumento do teor de boro para 4% provocou mudança na orientação preferencial de [200] para [111]. O contínuo aumento nesse teor proporcionou alargamento e diminuição da intensidade dos picos de difração de raios-X, caracterizando decréscimo no tamanho do cristalito. A avaliação do comportamento em meio corrosivo de NaCl 3,5% indicou que o aumento da dopagem de boro deslocou o potencial de corrosão para valores mais negativos. O deslocamento do potencial de corrosão para valores mais negativos foi atribuído à alteração da estrutura cristalina, especificamente a diminuição do cristalito.

Pavithra e Hegde (8) obtiveram galvanostaticamente revestimentos nanocristalinos de Ni-Fe sobre substrato de cobre. O banho foi composto por $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 16 g L^{-1} , $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 100 g L^{-1} , H_3BO_3 30 g L^{-1} , $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (ácido ascórbico) $8,0 \text{ g L}^{-1}$ e $\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_3\text{S}$ (ácido sulfanílico) $1,0 \text{ g L}^{-1}$. Os parâmetros de operação foram: $1,0 \text{ A dm}^{-2}$ a $8,0 \text{ A dm}^{-2}$, pH 3,5 e 30°C . O aumento da densidade de corrente proporcionou aumento no teor de níquel de 62% para 86%. O aumento da densidade de corrente também provocou aumento do tamanho do cristalito de 2 nm para 10 nm. O aumento no tamanho dos cristalitos proporcionou aumento na microdureza e na saturação magnética, bem como decréscimo na coercividade dos revestimentos de Ni-Fe.

1.2 Cristalitos e contorno de cristalito

O processo de galvanoplastia adquiriu grande importância tecnológica com a implantação de geradores elétricos, pois os primeiros estudos de eletrodeposição, no início do século XIX, utilizavam células galvânicas como fontes de corrente contínua. Segundo Budevski e colaboradores (9), a partir desse momento o desenvolvimento e a otimização dos processos de eletrodeposição, nos aspectos decorativo e funcional, foram puramente empíricos por longo tempo. Os aspectos termodinâmicos relacionados à nucleação e ao crescimento do cristal, no processo de eletrodeposição (eletrocristalização) de metais, foram elucidados apenas em 1878 por Josiah Willard Gibbs.

No processo de nucleação, o íon metálico é reduzido na superfície do substrato. Esse átomo adsorvido (ad-átomo), em um processo de difusão sobre a superfície do substrato, entra em contato com outros ad-átomos formando um grupo atômico (*clusters*). O crescimento

do filme se dá a partir da ligação de ad-átomos nos *clusters* estáveis. Apesar da nucleação e do crescimento do cristal serem tratados como etapas consecutivas, do ponto de vista fenomenológico elas não podem ser consideradas separadas. (1)

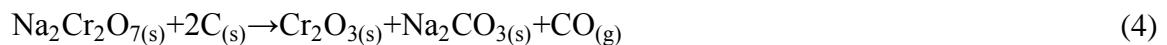
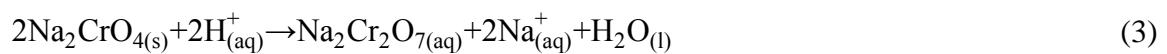
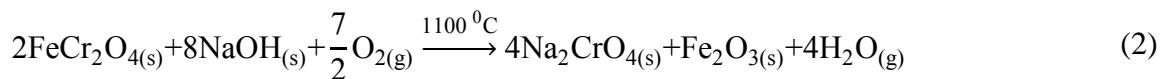
Durante o processo de nucleação as características do substrato geralmente se modificam com o tempo de eletrodeposição. A variação dessas condições determinam o número e o tamanho dos núcleos desenvolvidos (sub-grãos, partículas primárias ou cristalitos). (1, 10) O acréscimo na densidade de corrente aumenta a taxa de nucleação, favorecendo estruturas com menores dimensões. Também a adsorção de impurezas (espécies diferentes do íon metálico eletrodepositado) aumenta a probabilidade da formação de núcleos incoerentes, pois em alguns pontos do substrato ocorre a diminuição da energia superficial. Essa incoerência consiste em diferentes direções cristalográficas entre os cristalitos. O tamanho do cristalito é determinado por difração de raios-X ou por microscopia eletrônica de transmissão. O aglomerado de cristalitos é denominado de grão (partículas secundárias), com suas dimensões sendo determinadas por microscopia eletrônica de varredura ou por microscopia óptica.

A variação nas propriedades dos revestimentos como dureza, condutividade, resistência à corrosão, ductilidade, magnetismo, aderência ao substrato, entre outras, é devido a mudanças microestruturais. (11-13) O contorno de cristalito e/ou o contorno de grão são os principais fatores a serem considerados. Esses contornos são defeitos interfaciais que normalmente estabelecem duas regiões com diferentes estruturas cristalinas e/ou orientações cristalográficas. Os átomos nessa região são ligados com menor regularidades (mais desorganizados) quando comparados aos átomos no cristalito e/ou grão. Consequentemente as energias superficiais nos contornos são maiores que a energia superficial nos cristalitos ou grãos, por causa da maior desorganização entre os átomos. Isso proporciona maior reatividade química aos contornos. A presença desses defeitos interfaciais contribuem não só em aspectos energéticos superficiais, mas também mecânicos, como na deformação plástica (microdureza). (14)

1.3 Revestimentos de cromo

De modo geral, a utilização do processo de eletrodeposição de metais se deve à possibilidade do controle de propriedades físicas e químicas, tais como: composição química e de fases, microestrutura, espessura da camada, além de recobrimento de peças com diferentes formas geométricas. Essas propriedades são dependentes dos parâmetros experimentais, como composição da solução eletrolítica, temperatura, densidade de corrente aplicada, carga

depositada e agitação da solução eletrolítica durante a eletrodeposição. (4) Do ponto de vista da aplicação de metais obtidos por eletrodeposição, o cromo apresenta destaque pronunciado. Sua empregabilidade ocorre em ligas de ferro como aço inoxidável e com metais não ferrosos. O composto cromita (FeCr_2O_4) é a principal fonte de cromo. O FeCr_2O_4 é fundido na presença de NaOH a mais de 1000 °C formando cromato de sódio, que, quando acidificado, origina dicromato de sódio. O dicromato de sódio, quando aquecido na presença de carbono, produz Cr_2O_3 , que é reduzido a cromo metálico na presença de Al ou Si. As reações 2 a 5 apresentam os processos descritos. (15)



A fonte de cromo usada para a eletrodeposição é Cr_2O_3 ou CrO_3 dissolvidos em ácido sulfúrico. (15, 16) A presença desses óxidos em meio ácido origina H_2CrO_4 e $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$, de acordo com as reações 6 e 7.



O revestimento de cromo apresenta características importantes referentes à dureza, resistência à corrosão, passivação, boa adesão em diversos metais, baixo coeficiente de fricção, excelência no aspecto decorativo e resistência à abrasão. (17) Entretanto, esses revestimentos apresentam algumas desvantagens em aspectos tecnológicos e ambientais. Em elevadas temperaturas podem apresentar microfissuras e elevada porosidade, corrosividade em ácido fluorídrico e ácido clorídrico, possibilidade de estresse interno e reduzidas condutividade elétrica e eficiência no processo de eletrodeposição. (1) No aspecto ambiental, o cromo VI apresenta risco à saúde humana e ao meio ambiente, pois tem sido reconhecido como tóxico. (18, 19) Uma pesquisa realizada na Carolina do Norte-Estados Unidos, pelo Programa Nacional de Toxicologia, mostrou que a administração de água com Cr^{6+} em ratos resultou em pequenas neoplasias epiteliais do intestino. (20) Stern (21) realizou estudo semelhante com ratos e

camundongos dos sexos masculino e feminino. Por dois anos foi fornecido aos animais água contendo dicromato de sódio como fonte de Cr⁶⁺. O teste mostrou evidência de câncer no trato gastrointestinal dos animais. O autor não descartou a possibilidade da ocorrência de câncer também em humanos devido à exposição.

Tendo conhecimento da fonte de cromo empregada para a eletrodeposição e dos malefícios que podem causar à saúde humana durante a produção de cromo e de materiais a base de cromo ou devido ao desgaste provocado pelo ambiente ao cromo, se faz necessário a busca de alternativas. Na literatura são apresentados exemplos de materiais que exibem meios de produção menos ou não tóxicos e propriedades comparáveis às dos revestimentos de cromo: revestimentos provenientes de banhos de Cr³⁺, como Cr-Mo, Cr-Ni-Mo, Fe-Cr-P-Co (22-24), Cr-Ni (25), Fe-Cr-Ni-Mo (26).

Giovarnerdi e Orlando (27) apresentaram também desvantagens na eletrodeposição de cromo a partir de soluções com Cr³⁺. O íon Cr³⁺ sofre solvatação por seis moléculas de água formando o complexo [Cr(H₂O)₆]³⁺. Mesmo apresentando baixa estabilidade termodinâmica, o processo de redução do cromo é limitado do ponto de vista cinético. Outro problema está relacionado ao potencial padrão de redução do Cr³⁺ para Cr⁰ ($E^{\circ} = -0,74$ V vs EPH). Esse potencial é mais negativo que o potencial padrão de redução da água ($E^{\circ} = -0,12$ V vs EPH), o que promove descrédito na eficiência catódica do processo de redução do Cr³⁺ por causa da reação de desprendimento de hidrogênio. O pH também foi apresentado como possível problema. Observou-se que o processo eletroquímico de redução da água aumenta o pH interfacial. O complexo [Cr(H₂O)₆]³⁺ sofre hidrólise em valores de pH maiores que 4,5 produzindo um polímero de elevada massa molecular, constituído por vários Cr³⁺ ligados por hidroxilas. A precipitação desse polímero ocorre na superfície catódica limitando o processo de redução do cromo.

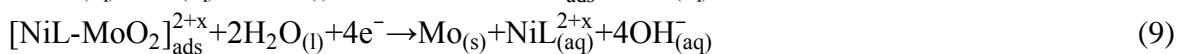
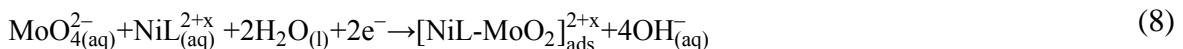
1.4 Revestimentos à base de molibdênio e de tungstênio

1.4.1 Propostas mecanísticas de eletrodeposição

Como possíveis alternativas ao cromo, a literatura apresenta diversos revestimentos à base de molibdênio e de tungstênio. Uma vez que eles pertencem ao mesmo grupo da Tabela Periódica é de se esperar que os revestimentos à base desses metais possuam propriedades semelhantes às do cromo. Brenner (28) foi o primeiro a tentar sistematizar o processo de deposição em solução aquosa desses metais. Na literatura é defendida a ideia de mecanismo de

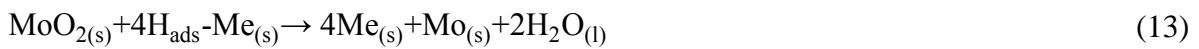
codeposição induzida para a eletrodeposição de Mo, W e Ge, já que esses elementos só se reduzem na presença dos elementos do grupo do ferro (Fe, Co e Ni).

Sun e Podlaha (29) obtiveram revestimentos de Ni-Mo à temperatura ambiente a partir de soluções contendo NiSO_4 0,02 mol dm⁻³, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 0,25 mol dm⁻³ e Na_2MoO_4 0,04-0,08 mol dm⁻³ com pH 9,7. Os revestimentos foram obtidos de modo galvanostático sobre substrato de cobre. Os autores propuseram mecanismo para a eletrodeposição de Ni-Mo e indicaram a necessidade da complexação do níquel pelo complexante L, que, ao reagir com íons molibdato, forma um intermediário de acordo com a reação 8. O intermediário formado diminui a energia para redução a molibdênio (reação 9).



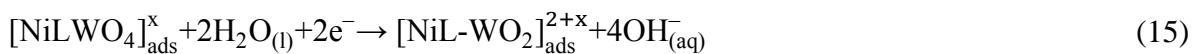
Nas reações acima, x é o valor da carga do ligante L, que geralmente é um ânion de um ácido orgânico, como citrato, tartarato ou oxalato. (29, 30)

Diferente do proposto pela maioria dos trabalhos referentes ao mecanismo de eletrodeposição de Ni-Mo e de Ni-W, Fukushima e colaboradores (28) sugeriram que o papel do metal indutor (Me) consiste em ser uma superfície de adsorção para átomos de hidrogênio. A adsorção do átomo de hidrogênio justifica a deposição de molibdênio a partir de soluções aquosas. As reações 10 a 13 representam as etapas envolvidas nesse processo.

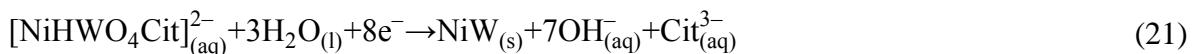


Mesmo a maioria dos trabalhos não apresentando dependência única de adsorção de hidrogênio no mecanismo de eletrodeposição, há trabalhos que consideram efeitos acoplados da adsorção de hidrogênio e da complexação do metal indutor. O trabalho de Nenastina e colaboradores (31) propõe mecanismo semelhante para o revestimento Ni-W a partir de soluções contendo citrato. A formação do intermediário $[\text{NiLWO}_4]_{\text{ads}}^x$ à base da espécie de tungstato foi sugerido (reação 14). Este é reduzido a $[\text{NiL}-\text{WO}_2]_{\text{ads}}^{2+x}$ (reação 15), intermediário semelhante ao proposto por Sun e Podlaha (29) na reação 8. A reação 16 apresenta uma segunda

redução no intermediário $[NiL-WO_2]_{ads}^{2+x}$, formando óxido de tungstênio adsorvido no níquel previamente depositado. O óxido adsorvido reage com átomos de hidrogênio adsorvidos no níquel, segundo as reações 17 e 18. Essa sequência reacional produz depósito de Ni e W.



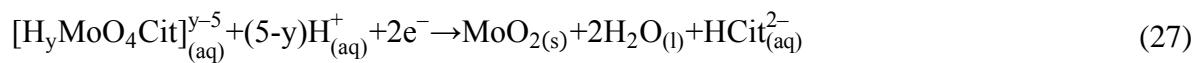
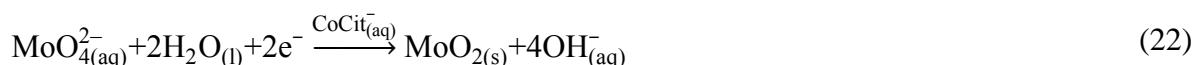
Younes e Gileadi (32) elucidaram também o mecanismo de eletrodeposição de Ni-W. Soluções compostas por $NiSO_4$ 0-0,2 mol dm^{-3} , Na_2WO_4 0-0,5 mol dm^{-3} e $Na_3C_6H_5O_7$ 0-1,0 mol dm^{-3} foram utilizadas para obtenção dos revestimentos. As soluções apresentaram pH 8 ajustado com hidróxido de amônio ou ácido sulfúrico. Densidades de corrente de 2 a 50 mA cm^{-2} foram empregadas para obtenção sobre ouro a 25 °C. Nesse trabalho, o mecanismo de eletrodeposição apresentou o pH como um parâmetro relevante. A natureza do complexo $[H_yWO_4Cit]_{(aq)}^{y-5}$ formado na reação 19 depende do pH da solução. Segundo os autores, a espécies $[HWO_4Cit]^{4-}$ apresentou estabilidade em pH 8, reagindo com o níquel complexado para originar $[NiHWO_4Cit]_{(aq)}^{2-}$, de acordo com a reação 20. Esse complexo diminui a energia de redução do tungsato, favorecendo a formação de Ni-W (reação 21).



Gómez e colaboradores (33) verificaram a influência da composição da solução e o valor de pH do meio no processo de codepósito induzida de eletrodepósitos de Co-Mo. A composição química da solução foi $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ 0,1-0,2 mol dm^{-3} , $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ 0-0,035 mol dm^{-3} e $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$ 0-1,0 mol dm^{-3} . Eletrodo de carbono vítreo foi usado como eletrodo de trabalho. Estudos a partir de medidas de voltametrias cíclicas verificaram a influência da variação de concentração e do pH de 4,0 e 6,6. Nesse trabalho, a reação 10 foi

sugerida para a formação de óxido de molibdênio (28), sendo favorecida pela presença de CoCit^- em solução. Semelhante a Sun e Podlaha (29), as autoras propõem a formação do intermediário $[\text{MoO}_2\text{-CoCit}^-]_{(\text{ads})}$. O processo de redução deste composto gera molibdênio, de acordo com a reação 25.

Um complexo análogo ao de tungstato (reação 19), aludido por Younes e Gileadi (32), também foi sugerido por Gómez e colaboradores (33) para a formação do óxido de molibdênio, produzido por meio da sequência de reações 22-27:



A proposta mecanística indicou a deposição simultânea de cobalto e de molibdênio. Entretanto, os autores propõem a necessidade de eletrodeposição de cobalto para induzir a redução do complexo de acordo com a reação 25. Isso de certa forma pode justificar, em parte, as ideias propostas por Fukushima e Nenastina (28) relacionadas à adsorção de hidrogênio. Entretanto, na ausência de complexante, foram detectados cobalto e MoO_2 em excesso no revestimento, demonstrando a necessidade da presença de complexante em solução. A possibilidade da adsorção de hidrogênio não pode ser descartada, pois esses metais possuem propriedades catalíticas frente à reação de desprendimento de hidrogênio. Por esses estudos, ficou evidente também que a presença de complexante não é fator determinante para se obter revestimentos de Ni-Mo, Ni-W, Co-Mo ou outros de natureza semelhante. O valor de pH também é um fator importante, pois influencia a quantidade de citrato disponível para complexar o metal indutor.

1.4.2 Níquel

Conhecendo a impossibilidade da eletrodeposição de molibdênio e de tungstênio a partir de soluções aquosas sem a presença de algum metal indutor, a escolha do tipo de metal

indutor é uma etapa importante. O níquel pode ser considerado a melhor escolha por ser utilizado na indústria, tendo em vista resistência à corrosão, ductilidade, dureza e condutividade elétrica. (1, 2, 34, 35)

As aplicações de níquel ou ligas de níquel são vastas. Essas aplicações requerem, na maioria das vezes, resistência à corrosão em elevadas temperaturas, como em turbinas de aeronaves, sistemas nucleares e em indústrias químicas e petroquímicas. A vasta aplicação proporcionou a pesquisa de vários banhos de eletrodeposição acompanhada da elucidação mecanística da eletrodeposição de níquel e de suas ligas.

Allongue e colaboradores (36) estudaram a eletrodeposição de cobalto e de níquel sobre ouro. A primeira etapa consiste na complexação do íon níquel com ânions (X) como descrita na reação 28, em que X pode ser sulfato, cloreto ou hidroxila. Em seguida, ocorre a adsorção desse complexo por meio de um processo de redução (reação 29). A redução do adsorbato gera níquel, como descrito na reação 30.



Chassaing e colaboradores (37) consideraram a adsorção de hidrogênio no processo de eletrodeposição do níquel em meio de NiCl_2 , NiSO_4 , com pH entre 2 e 4. Duas etapas de redução foram consideradas, tendo como intermediário níquel monovalente adsorvido no substrato (reações 31 e 32). Entretanto, a possibilidade da adsorção de hidrogênio no níquel monovalente foi também considerada (reação 33), implicando em provável diminuição da eficiência catódica em meio ácido. A reação 34 mostra que os hidrogênios adsorvidos podem gerar hidrogênio gasoso a partir de uma etapa química.



Calbertó (38) apresenta uma revisão das principais soluções utilizadas para obtenção de eletrodepósitos de níquel: Watts, sulfamato, cloreto de níquel, sulfato de níquel e fluoborato de níquel. A solução de Watts possui como formulação básica $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e H_3BO_3 , com o cloreto tendo como função aumentar o coeficiente de difusão dos íons níquel, implicando em maior densidade de corrente. O ácido bórico atua como agente tamponante. A solução de sulfamato desperta interesse por causa da promoção do estresse interno nos eletrodepósitos e elevada eficiência catódica, com a elevada solubilidade permitindo o emprego de maiores concentrações de níquel e de temperaturas reduzidas durante a eletrodeposição. Assim como no banho de Watts, também há possibilidade da adição de íons cloretos, que têm a função de mininizar a passivação do anôdo.

Os revestimentos obtidos das soluções formadas apenas por cloreto de níquel apresentam elevada tensão de tração e baixa ductilidade em relação aos revestimentos obtidos a partir da solução de Watts. Os revestimentos obtidos de soluções de sulfato apresentam aumento na eficiência catódica na presença de ácido bórico. Caso os anôdos sejam inertes, as soluções à base de sulfato apresentam desempenho superior à solução de Watts. A solução de fluorborato de níquel possui também importância comercial, com a presença de íons cloreto e de ácido bórico garantindo elevada condutividade, tolerância a contaminação metálica e elevada capacidade tamponante durante a eletrodeposição.

Nasirpouri e colaboradores (39) investigaram morfologia, estrutura cristalina, comportamento corrosivo e propriedades magnéticas de eletrodepósitos nanocristalinos de níquel obtidos a partir de banho de Watts com pH 3,7. Os métodos de corrente direta (CD), corrente pulsada (CP) e corrente de pulso reverso (CPR) foram utilizados para obtenção dos revestimentos de níquel sobre cobre a 45 °C. Morfologias completamente diferentes foram obtidas. A morfologia dos revestimentos obtidos pelo método CD não foi uniforme, apresentando microporos. Os revestimentos obtidos pelos métodos CP e CPR apresentaram morfologias uniformes. Estruturas poligonais com facetas bem definidas foram observadas na superfície dos revestimentos obtidos por CP, enquanto semisferas foram observadas na superfície dos obtidos por CPR. Os obtidos por CD e CPR apresentaram orientação cristalográfica preferencial [200], enquanto para CP foi [111]. A sequência do tamanho do cristalito foi $\text{CP} < \text{CPR} < \text{CD}$ com valores de 30 nm, 36 nm e 41 nm, respectivamente. Os revestimentos com menor tamanho de cristalito apresentaram elevados valores de microdureza e de potenciais de corrosão em meio de NaOH 2 mol dm^{-3} .

Rasmussen e colaboradores (40) avaliaram a influência da densidade de corrente (0,5-20 A dm^{-2}) e da temperatura (303-323 K) na microestrutura de revestimentos de níquel

obtidos a partir de solução de sulfamato composta por $\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2\text{4H}_2\text{O}$ 310 g L⁻¹, $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 30 g L⁻¹ e H_3BO_3 35 g L⁻¹. Revestimentos de níquel com espessura de 100 µm foram obtidos. A variação de temperatura e de densidade de corrente aplicada não provocaram mudanças significativas na estrutura e na dureza (200 MPa) dos revestimentos. A partir de análises qualitativas da morfologia, os autores observaram aumento do tamanho de grão com a diminuição da densidade de corrente e com o aumento da temperatura.

Sabendo da complexidade mecanística na eletrodeposição do molibdênio, tungstênio e de níquel e das diversas soluções como de sulfato, cloreto, fluorborato, fosfórico, na presença de amônia listadas na literatura e do efeito exercido por cada componente da solução eletrolítica (1, 4, 38), fica evidente a complexidade de análise, quando se verifica a influência de cada parâmetro de eletrodeposição.

1.4.3 Fatores que podem influenciar nas características de Ni-W e Ni-Mo

Entendendo a importância da solução eletrolítica na eletrodeposição de revestimentos de níquel, molibdênio, tungstênio e suas ligas, se faz necessário compreender a influência dos parâmetros de eletrodeposição. Esses revestimentos apresentam considerável interesse devido às suas propriedades de resistência à corrosão e catalíticas relacionadas à reação de desprendimento de hidrogênio.

Kumar e colaboradores (41) caracterizaram revestimentos de Ni-W obtidos por diferentes pulsos de densidade de corrente (1 A dm⁻² a 4 A dm⁻²) aplicados por 40 min com ciclo de aplicação de 50 ms e pausa de 50 ms. A solução eletrolítica utilizada foi composta por NiSO_4 0,15 mol dm⁻³, Na_2WO_4 0,05-0,20 mol dm⁻³, $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 0,30 mol dm⁻³, NH_4Cl 0,20 mol dm⁻³, $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ (dimetil sulfóxido) 0,06 mol dm⁻³, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{NaO}_4\text{S}$ (laurilssulfato de sódio) 0,8 g L⁻¹, $\text{HOCH}_2\text{CHCHCH}_2\text{OH}$ (but-2-en-1,4-diol) 50 mg L⁻¹. O pH e a temperatura da solução variaram de 7 a 10 e de 40 °C a 80 °C, respectivamente. Os aumentos da densidade de corrente, da concentração de tungstato e da temperatura favoreceram o aumento da eficiência da corrente catódica. Quando o eletrodepósito foi obtido em pH 10, decréscimos da eficiência catódica e na porcentagem de tungstênio foram observados. Entretanto, em maiores valores de densidade de corrente, de concentração de tungstato e de pH da solução foram observados decréscimos nas porcentagens de tungstênio. Em pH 10, a dissociação de NH_4OH foi favorecida, formando íon amônio e tornando viável sua complexação com íon citrato que se encontra na forma livre (32). A forma não livre do citrato não permite a produção eficaz do complexo $[(\text{Ni})(\text{HWO}_4)(\text{Cit})]^-$, essencial para a redução do níquel e do tungstênio, como pode

ser visto na reação 21. O tamanho dos cristalitos diminuiu de 236 nm para 90 nm com aumento da porcentagem em massa de 0% a 32,8% de tungstênio. Essa mudança estrutural proporcionou maiores valores de microdurezas e resistência à corrosão. O comportamento corrosivo foi avaliado em solução de NaCl 3,5% por curvas de polarização e medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica. A variação da composição dos revestimentos provocou aumento de 125 mV no potencial de corrosão e tornou os revestimentos mais capacitativos.

Há também muitos estudos quanto ao modo de aplicação de corrente na obtenção de eletrodepósitos de Ni-Mo. Diferente do convencional (método de CD), Yanchshmeh e Ghorbani (42) caracterizaram revestimentos Ni-Mo obtidos por método de CPR. Segundo Yanchshmeh e Ghorbani, entre outros (43-45), revestimentos obtidos por método CPR apresentam maior uniformidade, coesão e menor densidade de trincas. Os revestimentos foram obtidos sobre substrato de cobre em meio de NiCl_2 30 g L⁻¹, Na_2MoO_4 5 g L⁻¹, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 75 g L⁻¹ e $\text{HOCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ 50 g L⁻¹ a 25 °C. O valor da corrente catódica foi fixado em 500 mA cm⁻² enquanto que a corrente anódica variou de 25 a 200 mA cm⁻², com frequência de pulso de 100 Hz. O tempo de deposição variou de 30 min a 120 min e não provocou variação na composição. O aumento do tempo de aplicação da corrente anódica proporcionou aumento médio na porcentagem de molibdênio em 15 % para mesmos valores de densidade de corrente anódica aplicada. O aumento da densidade de corrente anódica aplicada aumentou a porcentagem em 5 % de molibdênio para tempos de aplicação semelhantes. A dissolução do molibdênio se tornou preferencial quando o tempo de aplicação da corrente anódica e a densidade de corrente anódica foram maiores que 0,7 e 100 mA cm⁻², respectivamente. Independente do método CPR utilizado no trabalho e como principal resultado a ser discutido, a dissolução preferencial do molibdênio está relacionada à estrutura do revestimento. Acima desses valores, os revestimentos apresentaram estruturas nanocrisatalinas ou amorfas, facilitando a dissolução do molibdênio.

Beltowska-Lehman e colaboradores (46) obtiveram revestimentos de Ni-Mo por método CD. A solução de NiSO_4 3,0 mol dm⁻³, Na_2MoO_4 0,01 mol dm⁻³, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 0,4 mol dm⁻³ e pH 8,0 foi utilizada para obtenção dos revestimentos sobre aço de baixo carbono a 35 °C em densidade de corrente entre 0,5 A cm⁻² e 5 A cm⁻². O aumento da densidade de corrente proporcionou diminuição na porcentagem de molibdênio de 22% para 5% e da eficiência de eletrodeposição de 80% para 59%. Os depósitos apresentaram nódulos, que diminuíram com o aumento da densidade de corrente. Os resultados de difração de raios-X mostraram que o aumento da densidade de corrente de 0,5 A cm⁻² para 5,0 A cm⁻² originou revestimentos com maiores cristalitos, aumentando de 4 nm para 10 nm. Esse resultado não está diretamente

relacionado à densidade de corrente, mas sim ao aumento da porcentagem de molibdênio. O valor da microdureza aumentou quando o cristalito diminuiu de 10 nm para 7 nm. Entretanto, tamanhos de cristalitos menores que 7 nm implicaram em diminuição do valor desse parâmetro.

O trabalho apresentado por Navarro-Flores e colaboradores (47) é um dos poucos que compara as propriedades entre revestimentos de Ni-Mo e de Ni-W, tratando da caracterização de revestimentos de Ni, Ni-Mo, Ni-W e Ni-Fe quanto à atividade eletrocatalítica na reação de desprendimento de hidrogênio em meio de H_2SO_4 0,5 mol dm⁻³ a 295 K. Revestimentos de Ni, Ni-12Mo, Ni-25Mo, Ni-23W, Ni-20Fe e Ni-85Fe foram obtidos. A presença do segundo metal provocou alargamento dos picos de difração de raios-X. Potenciais de corrosão semelhantes foram obtidos para Ni, Ni-12Mo, Ni-25Mo e Ni-23W. Os mesmos apresentaram maiores potenciais de corrosão que Ni-20Fe e Ni-85Fe. Os revestimentos de Ni-12Mo, Ni-25Mo, Ni-23W, Ni-20Fe e Ni-85Fe apresentaram maiores densidade de corrente catódica que o Ni. As inclinações de Tafel para Ni-12Mo, Ni-25Mo e Ni-23W foram, em média, 40 mV década⁻¹, enquanto que Ni-20Fe e Ni-85Fe apresentaram valores médios de 90 mV década⁻¹. Todos os revestimentos apresentaram valores de Tafel menores que os do níquel (147 mV década⁻¹).

A contextualização fornecida permite concluir que as propriedades corrosivas, eletrocatalíticas e mecânicas dos revestimentos são dependentes da estrutura cristalina do revestimento. Dependendo do método de eletrodeposição utilizado, CPR ou CD, a estrutura cristalina pode influenciar na composição do revestimento. Por outro lado, a estrutura cristalina apresenta dependência com a composição dos revestimentos. A estreita relação entre as composições dos revestimentos e os parâmetros de eletrodeposição é básica para discussões. Os mecanismos de eletrodeposição apresentados mostraram que a composição e o pH das soluções eletrolíticas (tipos de componentes e concentrações) são fatores importantes para entender a composição do revestimento. A densidade de corrente é um fator que também pode provocar variações na composição e na morfologia do revestimento, de modo que revestimentos uniformes são obtidos quando o processo de difusão é mais rápido que o processo de transferência de carga, proporcionando adsorção adequada dos átomos na superfície catódica. Conhecendo a importância e a influência de cada parâmetro do processo de eletrodeposição nas características do revestimento de Ni, Ni-Mo e Ni-W e do baixo número de estudos em revestimentos ternários de Ni-Mo-W, pesquisas com essa finalidade se tornam interessantes, principalmente nos efeitos positivos que o sinergismo entre molibdênio e tungstênio podem proporcionar.

Em função do exposto, o presente trabalho teve como objetivo geral a obtenção e a caracterização física, química e quanto à resistência à corrosão de revestimentos de Ni, Ni-Mo, Ni-W e Ni-Mo-W. Como objetivos específicos, destacam-se:

- a) Verificar a influência da composição química das soluções eletrolíticas na composição química dos revestimentos;
- b) Avaliar a influência da densidade de corrente aplicada (30 mA cm^{-2} e 60 mA cm^{-2}) na obtenção dos revestimentos;
- c) Caracterizar os revestimentos por microscopia eletrônica de varredura, energia dispersiva de raios-X e difração de raios-X;
- d) Calcular o rendimento do processo por medidas de espessuras dos revestimentos;
- e) Determinar a microdureza dos revestimentos;
- f) Caracterizar os revestimentos quanto à resistência à corrosão por curvas de polarização potenciodinâmica linear em meios de NaCl e de H₂SO₄;
- e) Realizar medidas de pH local durante as curvas de polarização potenciodinâmica linear em meio de NaCl;
- f) Monitorar o potencial de circuito aberto com o tempo de imersão em NaCl e em H₂SO₄;
- g) Monitorar o processo corrosivo em função do tempo de imersão por espectroscopia de impedância eletroquímica;
- g) Propor circuitos elétricos equivalentes para a elucidação do processo corrosivo com o tempo de imersão.

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 Composição química das soluções eletrolíticas

A composição química das soluções eletrolíticas utilizadas para a obtenção dos revestimentos foi descrita na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição química das soluções eletrolíticas empregadas para a obtenção dos revestimentos de Ni, Ni-Mo, Ni-W e Ni-Mo-W

Componentes	Concentração / mol dm ⁻³
Ácido Bórico	0,150
Sulfato de Amônio	0,056
Dodecil Sulfato de Sódio	1×10^{-4}
Citrato de Sódio Di-hidratado	0,650
Sulfato de Níquel Hexa-hidratado	0,2
Molibdato de Sódio Di-hidratado	0
	0,01
	0,025
	0,05
	0,075
	0,10
Tungstato de Sódio Di-hidratado	0
	0,1
	0,3

Fonte: Produção do próprio autor

As soluções foram preparadas com água purificada pelo sistema Milli-Q (Millipore Corporation) e com reagentes de pureza analítica. Todos os reagentes foram de procedência Vetec Química Fina Ltda.

Apenas as concentrações dos componentes $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ apresentaram variação.

A Tabela 2 apresenta os valores de pH originais de cada solução eletrolítica empregada para a obtenção dos revestimentos. Os valores de pH das soluções variaram de 7,5 a 9,4, em função das concentrações de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Antes dos

processos de eletrodeposição, adicionou-se NH₄OH concentrado às soluções eletrolíticas com objetivo de ajuste do pH das soluções para 10,0±0,1.

Tabela 2 - Valores de pH originais das soluções eletrolíticas, utilizadas para obtenção dos revestimentos, com H₃BO₃ 0,15 mol dm⁻³ + (NH₄)₂SO₄ 0,056 mol dm⁻³ + CH₃(CH₂)₁₀CH₂OSO₃Na 10⁻⁴ mol dm⁻³ + Na₃C₆H₅O₇.2H₂O 0,65 mol dm⁻³ + NiSO₄.2H₂O 0,2 mol dm⁻³ + Na₂MoO₄.2H₂O variando de 0 a 0,1 mol dm⁻³ + Na₂WO₄.2H₂O variando de 0 a 0,3 mol dm⁻³

Concentração de molibdato de sódio di-hidratado / mol dm⁻³	Concentração de tungstato de sódio di-hidratado		
	0 mol dm⁻³	0,1 mol dm⁻³	0,3 mol dm⁻³
0	7,5	8,9	9,3
0,010	7,9	8,9	9,4
0,025	8,2	8,9	9,3
0,05	8,4	8,9	9,3
0,075	8,6	8,9	9,3
0,10	8,6	8,9	9,4

Fonte: Produção do próprio autor

2.2 Célula eletroquímica

Para a obtenção dos revestimentos utilizou-se célula eletroquímica em vidro, com capacidade de 30 mL, com tampa em Teflon® e dois eletrodos (trabalho e auxiliar). Quanto aos ensaios eletroquímicos, célula eletroquímica convencional em vidro, com capacidade de 40 mL, com tampa em Teflon® e três eletrodos (trabalho, auxiliar e referência) foi empregada.

Discos de cobre comercial com área geométrica exposta de 2 cm² foram utilizados como eletrodos de trabalho. O disco de cobre foi conectado a um fio de cobre para contato elétrico e embutido em resina epóxi. Eletrodo auxiliar de platina (99,5% Heraeus Vectra do Brasil Ltda.) de 2,2 cm² na forma de placa, conectada a fio de cobre para contato elétrico e embutido em vidro com auxílio de resina epóxi, foi empregado nos ensaios eletroquímicos. Como eletrodo de referência, utilizou-se eletrodo de Ag/AgCl/Cl⁻ em solução de KCl saturado.

2.3 Obtenção dos revestimentos

Os revestimentos de Ni, Ni-Mo, Ni-W e Ni-Mo-W foram obtidos sob controle galvanostático. Para obter uniformidade na espessura entre os revestimentos, fixou-se carga elétrica de 250 C para a eletrodeposição pela aplicação de 30 mA cm^{-2} ou 60 mA cm^{-2} . Todos os revestimentos foram obtidos a $26 \pm 1^\circ\text{C}$. O tempo para cada deposição foi estimado a partir da equação 35:

$$q = I \cdot t \quad (35)$$

na qual q é a carga em Coulomb (C), I é a corrente em Ampère (A) e t é o tempo em segundos (s).

2.4 Caracterização física

2.4.1 Microscopia eletrônica de varredura e energia dispersiva de raios-X

A caracterização morfológica dos revestimentos foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV): foram obtidas imagens frontais, com o objetivo de verificar a morfologia dos revestimentos, e imagens transversais, com o intuito de determinar a espessura do revestimento. A análise da composição química dos revestimentos foi realizada por energia dispersiva de raios-X (EDX). Essas análises foram frontais às superfícies dos revestimentos, com ampliação de 100 vezes, permitindo a observação de área geométrica representativa. As medidas foram realizadas em triplicata. Para observar a variação da composição química na transversal do revestimento, uma quantificação em linha foi realizada do substrato até a parte superior do revestimento.

2.4.2 Cálculo da eficiência de corrente catódica

A necessidade de conhecer a eficiência do processo de eletrodeposição dos metais existe devido à ocorrência de reações paralelas às de interesse, como a reação de desprendimento de hidrogênio. O processo de eletrodeposição obedece à lei de Faraday, na qual a massa eletrodepositada é diretamente proporcional à carga (q) aplicada na eletrodeposição (equação 36). (1) Para analisar a eficiência de corrente no processo de eletrodeposição, cálculos

foram realizados de acordo com a equação 37 para obter os valores de espessura teórica, que são considerados como rendimento de 100%. Por meio das análises de MEV, a espessura real foi obtida e, em função dela, a eficiência do processo.

$$m = \frac{E_q q}{F} \quad (36)$$

$$e = \frac{q \sum \left(\frac{f_i a_i}{n_i} \right)}{FA \sum (f_i d_i)} \quad (37)$$

em que:

E_q : equivalente químico das espécies;

f_i : é a fração em átomos de cada elemento no revestimento;

a_i : é a massa atômica de cada elemento;

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

F : constante de Faraday;

A : área do eletrodo;

d_i : densidade de cada elemento.

Com arranjos matemáticos a partir da lei de Faraday e do conceito de densidade, pode-se obter a equação 37, que fornece a espessura teórica (e) do revestimento, onde $\sum(f_i \cdot a_i / n_i)$ é o equivalente químico médio ponderado e $\sum(f_i \cdot d_i)$ é a densidade média ponderada dos elementos.

2.4.3 Difração de raios-X

Para avaliação da microestrutura e/ou da microcristalinidade dos revestimentos, empregou-se difração de raios-X (DRX). Utilizou-se para tal fim um difratômetro Bruker, modelo D8 Advance, equipado com detector linear e operando a 40 kV, 40 mA e com radiação de Cu (CuK α ; $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$). As medidas foram feitas em geometria Bragg-Brentano, com passo de 0,02° e tempo de contagem por passo de 0,3 s. Os padrões foram obtidos no modo contínuo no intervalo de 2 θ compreendido entre 10° e 110°.

2.4.4 Ensaios de microdureza

As medidas de microdureza foram executadas em um equipamento Shimadzu modelo HMV-2-Series com penetrador (endentador) de diamante em formato piramidal. Para evitar a influência do substrato de cobre nas análises, a carga teste foi escolhida de acordo com o procedimento utilizado por Ibáñez e colaboradores. (48) Valores de cargas teste de 0,098 N a 19,614 N foram aplicadas sobre o revestimento cada uma por 30 s para a determinação do valor de carga teste adequado. O valor de carga teste selecionado foi utilizado para a determinação das microdurezas dos revestimentos. O tempo de aplicação da carga teste escolhida sobre os revestimentos foi de 30 s. O valor médio da microdureza foi obtido levando-se em consideração sete replicatas.

2.5 Ensaios eletroquímicos

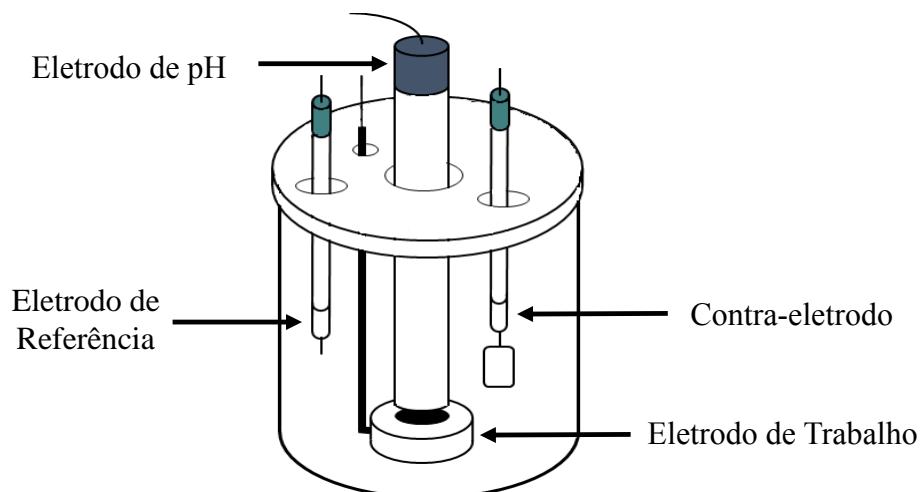
2.5.1 Curvas de polarização potenciodinâmica linear

Com o objetivo de determinar os valores de potenciais de corrosão (E_{corr}) dos revestimentos e observar possíveis regiões de passivação após o potencial de corrosão, curvas de polarização potenciodinâmica linear (CPPL) foram realizadas em NaCl 0,1 mol dm^{-3} , entre -0,9 V e 0,1 V e em H_2SO_4 0,1 mol dm^{-3} , entre -0,9 V e 0,7 V. As medidas foram realizadas a 1 mV s^{-1} e em triplicata.

2.5.2 Medidas de pH local durante as curvas polarizações potenciodinâmicas lineares

Com o objetivo de elucidar os possíveis produtos de corrosão dos revestimentos, o monitoramento do pH na interface revestimento/eletrolito (pH local) foi realizado durante as CPPL. Para esse fim, um eletrodo de pH de fundo chato fixado na célula eletroquímica e conectado a um pHmetro foi posicionado nas proximidades da superfície do revestimento. O revestimento (eletrodo de trabalho) foi posicionado na base inferior da célula com a sua superfície direcionada para o eletrodo de pH. A Figura 1 apresenta a ilustração do sistema eletroquímico utilizado para o monitoramento do pH local. O sistema experimental usado neste trabalho foi similar ao proposto por Claderón e colaboradores. (49)

Figura 1 - Ilustração da célula eletroquímica utilizada nas medidas de pH local durante as curvas de polarização potenciodinâmica linear para os revestimentos em meio de NaCl 0,1 mol dm⁻³



Fonte: Produção do próprio autor

As curvas de polarização foram obtidas em meio de NaCl 0,1 mol dm⁻³ entre -0,9 V e 0 V a 0,5 mV s⁻¹. As medidas foram realizadas em velocidade de varredura menor para que fosse mais perceptível a variação de pH na interface revestimento-eletrólito.

2.5.3 Monitoramento do potencial de circuito aberto

No intuito de auxiliar também na aclaração da natureza do produto de corrosão formado sobre os revestimentos, os mesmos foram imersos em NaCl 0,1 mol dm⁻³ e H₂SO₄ 0,1 mol dm⁻³ por 480 minutos. A cada 60 minutos, valores de potenciais de circuito aberto na superfície dos revestimentos foram registrados.

2.5.4 Espectroscopia de impedância eletroquímica

Experimentos de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizados em NaCl 0,1 mol dm⁻³ e H₂SO₄ 0,1 mol dm⁻³ sob perturbação de potencial com frequência entre 40 kHz e 6 mHz e com amplitude de sinal senoidal de 10 mV no potencial de circuito aberto (E_{ca}). Os espectros de impedância eletroquímica foram adquiridos a cada 60 minutos de imersão por 480 minutos.

2.6 Instrumentação

Os equipamentos utilizados foram:

- a) balança analítica modelo 410 (Kern®);
- b) ajuste de pH e medidas de pH local: pHmetro modelo B474 (Micronal) e eletrodo de pH modelo HI 1413 (Hanna Instruments);
- c) MEV e EDX: microscópio eletrônico de varredura modelo Vega XMU (Tescan USA, Inc.);
- c) microestrutura e cristalinidade dos revestimentos: difratômetro Bruker, modelo D8 Advance;
- d) microdureza dos revestimentos: microdurômetro modelo HMV-2-Series – Micro Hardness Tester (Shimadzu);
- e) obtenção dos revestimentos e realização dos ensaios eletroquímicos: potenciostato/galvanostato modelo PGSTAT30 (Autolab, Metrohm-Eco Chemie) e PGSTAT128N (Autolab, Metrohm-Eco Chemie) conectado a computador, utilizando os programas GPES (*General Purpose Electrochemical System*) versão 4.9, FRA (*Frequency Response Analyzer*) versão 4.9 e NOVA versão 1.10 para aquisição dos dados.

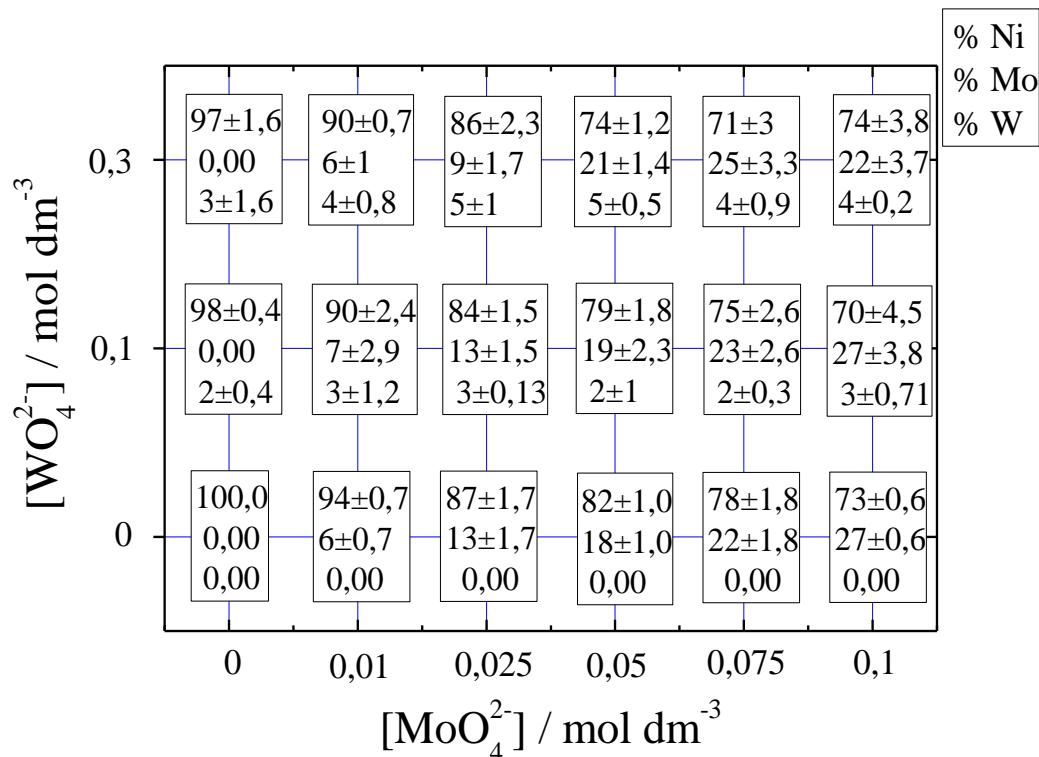
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização física

3.1.1 Energia dispersiva de raios-X e microscopia eletrônica de varredura

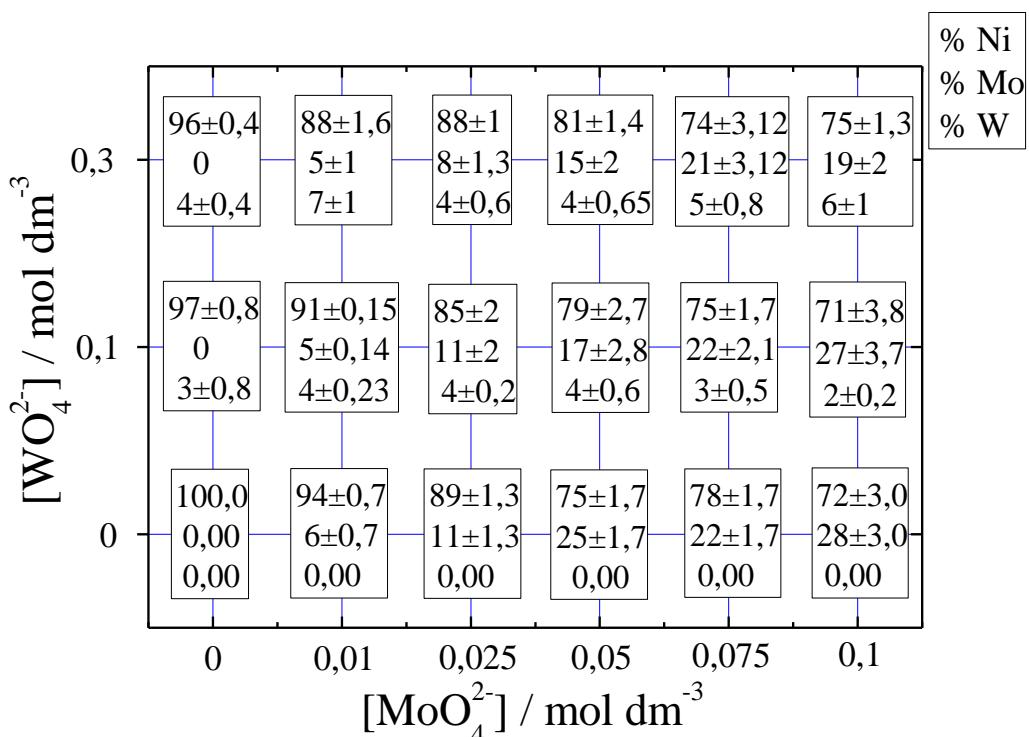
A análise prévia dos revestimentos consistiu na verificação da influência das diferentes concentrações das soluções eletrolíticas e das densidades de correntes aplicadas nas composições químicas obtidas por EDX dos revestimentos de Ni, Ni-Mo, Ni-W e Ni-Mo-W. As Figuras 2 e 3 apresentam os resultados de EDX para os revestimentos obtidos nas diferentes condições de eletrodeposição (concentrações e densidade de corrente).

Figura 2 - Composição química obtida por EDX dos revestimentos de Ni, Ni-Mo, Ni-W e Ni-Mo-W eletrodepositados a 30 mA cm⁻² sobre cobre em meio de H₃BO₃ 0,15 mol dm⁻³ + (NH₄)₂SO₄ 0,056 mol dm⁻³ + CH₃(CH₂)₁₀CH₂OSO₃Na 1 x 10⁻⁴ mol dm⁻³ + Na₃C₆H₅O₇.2H₂O 0,65 mol dm⁻³ + NiSO₄.2H₂O 0,2 mol dm⁻³ + Na₂MoO₄.2H₂O variando de 0 a 0,1 mol dm⁻³ + Na₂WO₄.2H₂O variando de 0 a 0,3 mol dm⁻³ e em pH 10



Fonte: Produção do próprio autor

Figura 3 - Composição química obtida por EDX dos revestimentos de Ni, Ni-Mo, Ni-W e Ni-Mo-W eletrodepositados a 60 mA cm⁻² sobre cobre em meio de H₃BO₃ 0,15 mol dm⁻³ + (NH₄)₂SO₄ 0,056 mol dm⁻³ + CH₃(CH₂)₁₀CH₂OSO₃Na 1 x 10⁻⁴ mol dm⁻³ + Na₃C₆H₅O₇.2H₂O 0,65 mol dm⁻³ + NiSO₄.2H₂O 0,2 mol dm⁻³ + Na₂MoO₄.2H₂O variando de 0 a 0,1 mol dm⁻³ + Na₂WO₄.2H₂O variando de 0 a 0,3 mol dm⁻³ e em pH 10



Fonte: Produção do próprio autor

Observou-se nas Figuras 2 e 3 que os percentuais de Mo e de W aumentaram com a concentração de molibdato e de tungstato na solução, respectivamente. A porcentagem de molibdênio atingiu valor máximo de 28% quando a concentração variou de 0 a 0,1 mol dm⁻³, enquanto que a porcentagem de tungstênio alcançou 7 % com variação de concentração de 0 a 0,3 mol dm⁻³.

A literatura apresenta alguns trabalhos que avaliam a influência da concentração de molibdato e de tungstato na composição dos revestimentos. Também foi observado que o aumento das concentrações desses íons em solução geralmente proporciona aumento da porcentagem de molibdênio e de tungstênio nos revestimentos. (41, 50, 51) Younes e Giliadi (32) estudaram a influência da concentração de tungstato na composição de revestimentos de Ni-W em meio de citrato-amônia. Na faixa de concentração de 0 a 0,3 mol dm⁻³ também não foi observada variação considerável no percentual de tungstênio nos revestimentos de Ni-W. O resultado quanto ao tungstênio indicou que, para a faixa de concentração analisada e para as densidades de corrente aplicadas, o controle de deposição do tungstênio é por ativação.

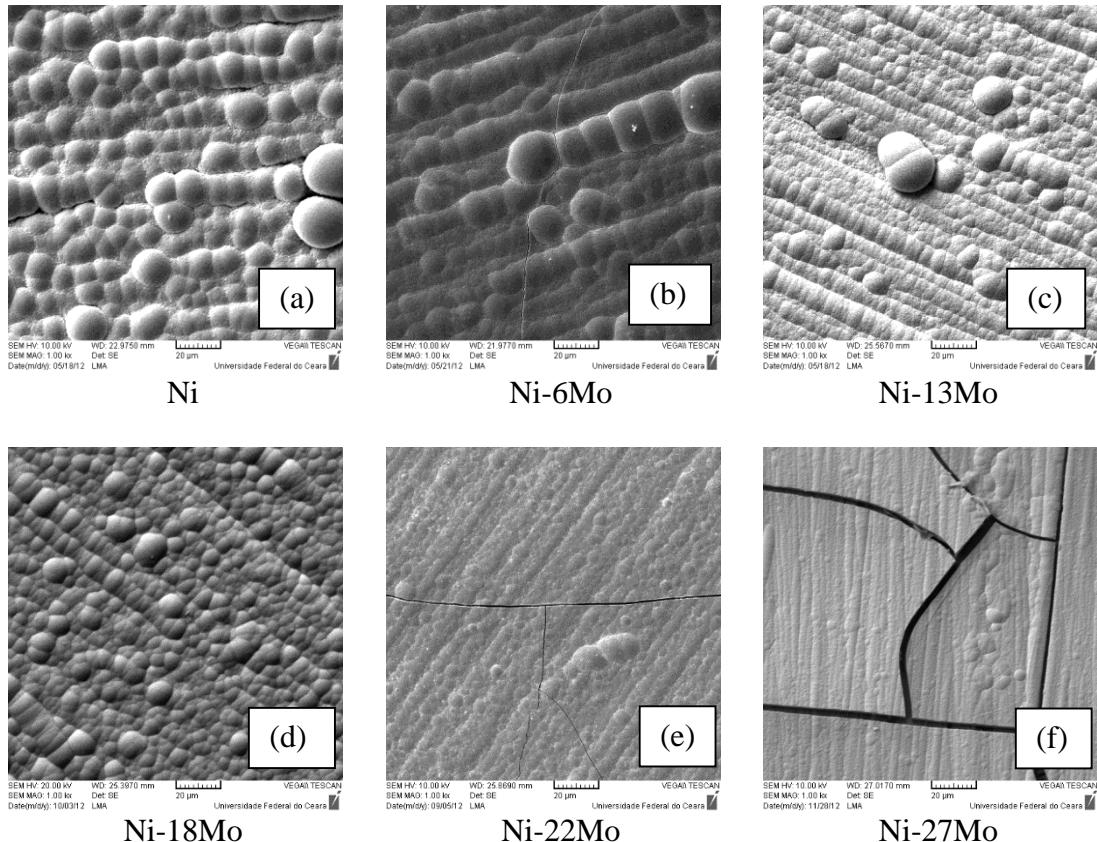
Considerando o desvio padrão de cada valor médio, foi possível verificar que a densidade de corrente não influenciou de modo significativo o percentual de molibdênio nos revestimentos. Isso sugere que, para esses valores de densidade de corrente, a cinética de eletrodeposição foi controlada por difusão dos íons molibdato até a superfície do eletrodo. (30, 52)

No intuito de facilitar a leitura do trabalho quanto aos diferentes revestimentos obtidos, os mesmos foram codificados dando ênfase à composição química dos revestimentos. O revestimento obtido a partir da solução com $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,075 mol dm^{-3} e $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,3 mol dm^{-3} e aplicando densidade de corrente de 60 mA cm^{-2} apresentou 74% de Ni, 21% de Mo e 5% de W. Assim, esse revestimento foi representado como Ni-21Mo-5W. O mesmo princípio foi usado para os outros revestimentos. Quando necessário, o valor da densidade de corrente aplicada foi citada no texto.

As influências da densidade de corrente e das concentrações de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na morfologia dos revestimentos também foram avaliadas. As Figuras 4, 5 e 6 apresentam as micrografias frontais dos revestimentos obtidos a 30 mA cm^{-2} , com $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ variando entre 0 e 0,1 mol dm^{-3} e $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0 mol dm^{-3} , 0,1 mol dm^{-3} e 0,3 mol dm^{-3} . As Figuras 7, 8 e 9 apresentam as micrografias frontais dos revestimentos obtidos a 60 mA cm^{-2} , com $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ variando entre 0 e 0,1 mol dm^{-3} e $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0 mol dm^{-3} , 0,1 mol dm^{-3} e 0,3 mol dm^{-3} . Todas as micrografias frontais das Figuras 4 a 9 foram obtidas por MEV com ampliação de 1000x.

Os revestimentos apresentaram boa aderência, com exceção dos obtidos a partir de soluções com $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,1 mol dm^{-3} a 30 mA cm^{-2} . Em todas as condições de densidade de corrente e de concentração, observou-se morfologia nodular e homogênea. Os nódulos foram observados sobre a superfície, como consequência do crescimento secundário de outra camada. (50) Observou-se que o tamanho dos nódulos apresentou dependência com a concentração dos íons molibdato e de tungstato em solução e com a densidade de corrente aplicada durante a eletrodeposição. Semelhante ao encontrado na literatura (30, 53), o tamanho e a definição dos nódulos aumentaram com a densidade de corrente. A definição foi mais marcante nos revestimentos de Ni-W (Figuras 8a e 9a). O aumento da concentração de molibdato, e consequentemente da percentagem de molibdênio no revestimento, provocou diminuição nos nódulos. Esses resultados sugerem que a modificação brusca na morfologia pareceu estar mais relacionada com a taxa de crescimento que com a mudança de composição do revestimento.

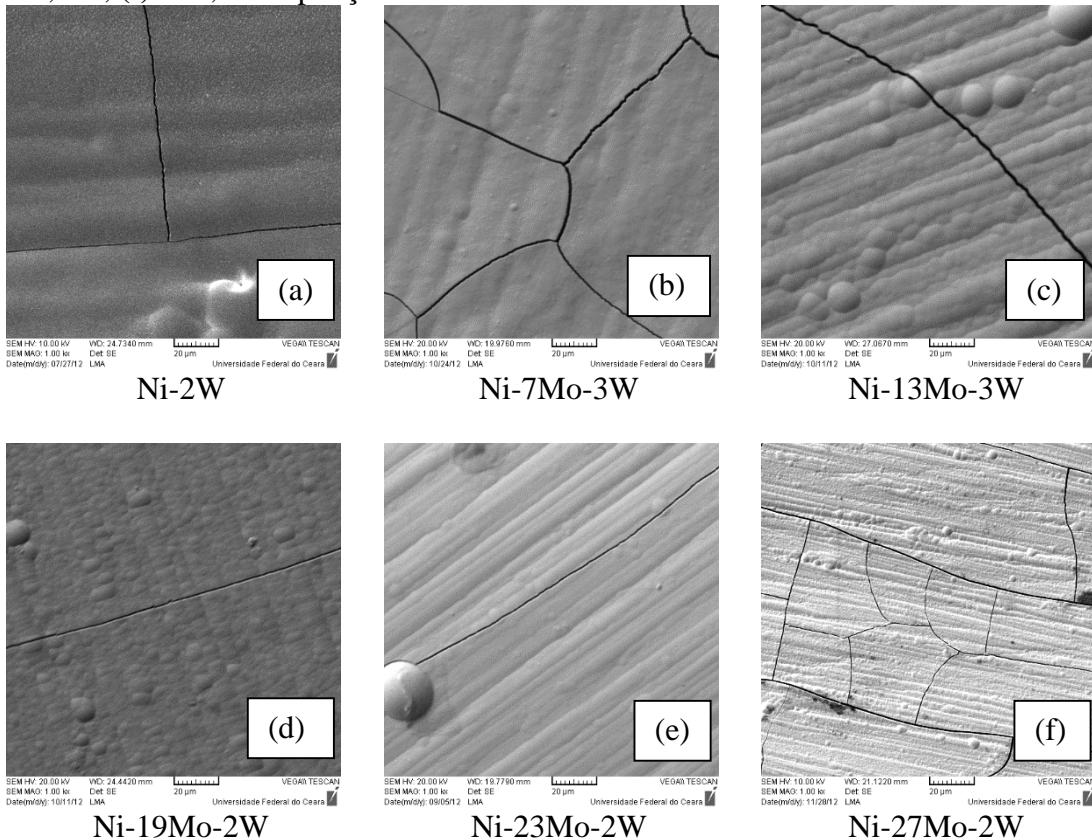
Figura 4 - Imagens frontais de MEV com as respectivas composições obtidas por EDX para os revestimentos de Ni e de Ni-Mo eletrodepositados a 30 mA cm⁻² sobre cobre em meio de H₃BO₃ 0,15 mol dm⁻³ + (NH₄)₂SO₄ 0,056 mol dm⁻³ + CH₃(CH₂)₁₀CH₂OSO₃Na 1 x 10⁻⁴ mol dm⁻³ + Na₃C₆H₅O₇.2H₂O 0,65 mol dm⁻³ + NiSO₄.2H₂O 0,2 mol dm⁻³ + Na₂MoO₄.2H₂O x mol dm⁻³ e em pH 10. (a) x=0, (b) x=0,01, (c) x=0,025, (d) x=0,05, (e) x=0,075, (f) x=0,1. Ampliação: 1000x



Fonte: Produção do próprio autor

A homogeneidade dos revestimentos está relacionada com a complexação dos íons Ni²⁺ pelos íons citrato, formando as espécies NiCit⁻. Quando a concentração de citrato é menor que a concentração de Ni²⁺ na solução eletrolítica, a complexação não é eficazmente garantida e, assim, revestimentos não homogêneos são originados. (33, 54) Para contornar esse possível problema, as concentrações de íons citrato e níquel nas soluções eletrolíticas apresentaram relação Cit³⁻/Ni²⁺ = 3,25. A complexação dos íons Ni²⁺ pelos íons citrato garante maior formação dos intermediários [CitNi⁻-MoO₂] e [CitNi⁻-WO₂], semelhantemente a reação 24, diminuindo a energia necessária para a redução de MoO₂ a Mo e de WO₂ a W. A ausência de MoO₂ e de WO₂ origina revestimentos homogêneos.

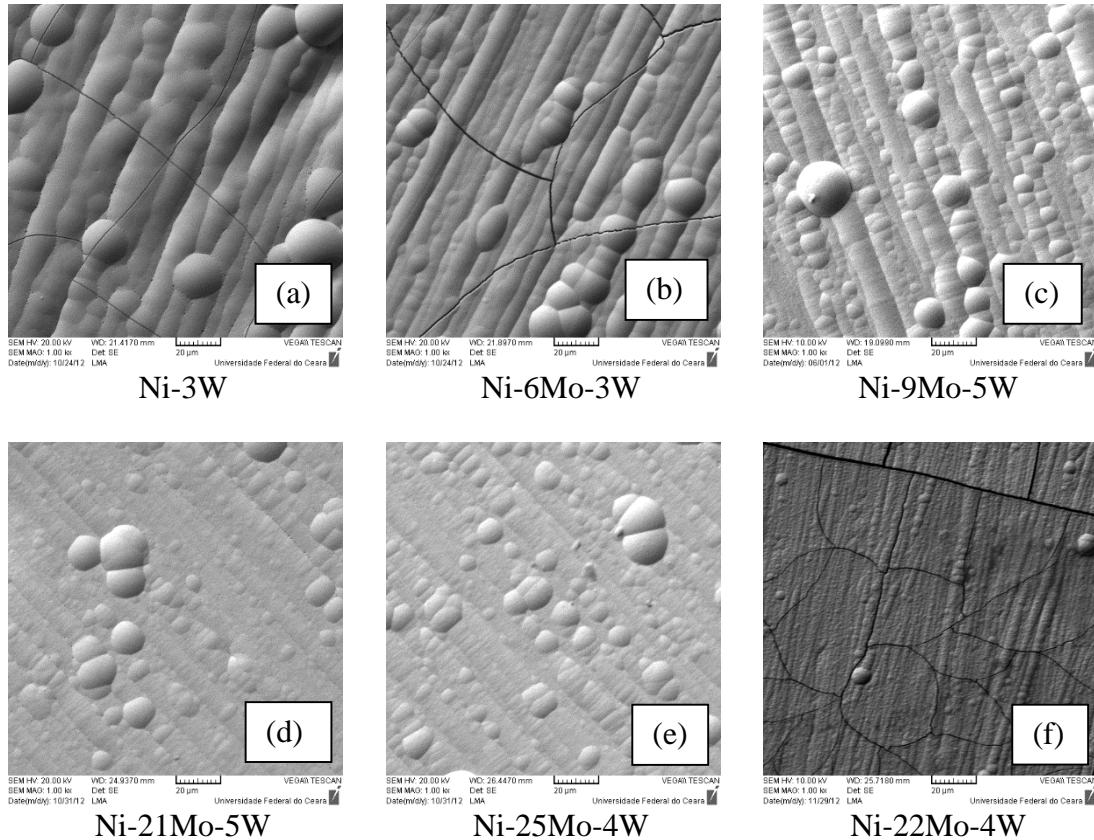
Figura 5 - Imagens frontais de MEV com as respectivas composições obtidas por EDX para os revestimentos de Ni-W e de Ni-Mo-W eletrodepositados a 30 mA cm⁻² sobre cobre em meio de H₃BO₃ 0,15 mol dm⁻³ + (NH₄)₂SO₄ 0,056 mol dm⁻³ + CH₃(CH₂)₁₀CH₂OSO₃Na 1 x 10⁻⁴ mol dm⁻³ + Na₃C₆H₅O₇.2H₂O 0,65 mol dm⁻³ + NiSO₄.2H₂O 0,2 mol dm⁻³ + Na₂WO₄.2H₂O 0,1 mol dm⁻³ + Na₂MoO₄.2H₂O x mol dm⁻³ e em pH 10. (a) x=0, (b) x=0,01, (c) x=0,025, (d) x=0,05, (e) x=0,075, (f) x=0,1. Ampliação: 1000x



Fonte: Produção do próprio autor

Vários revestimentos apresentaram trincas, de modo que não foi possível observar comportamento coerente quando se relacionou o surgimento das trincas com a variação da concentração dos íons molibdato e de tungstato e com a densidade de corrente aplicada. Lammel e colobradores (55) e Eliaz e colobradores (56) sugeriram que as trincas são frequentemente resultados de alto estresse residual ou devido ao desprendimento de gás durante a eletrodeposição. Os autores afirmaram que esse estresse é consequência da quantidade de molibdênio e de tungstênio no revestimento. Na formação da liga, molibdênio ocupa a posição do níquel no retículo cristalino, causando deformações no retículo. Isso porque o raio atômico do molibdênio é maior que o do níquel, levando à formação das trincas. (41, 57) Mizushima e colobradores argumentaram que a diferença na contração térmica entre o substrato de cobre e o revestimento pode também provocar estresse no revestimento. (58)

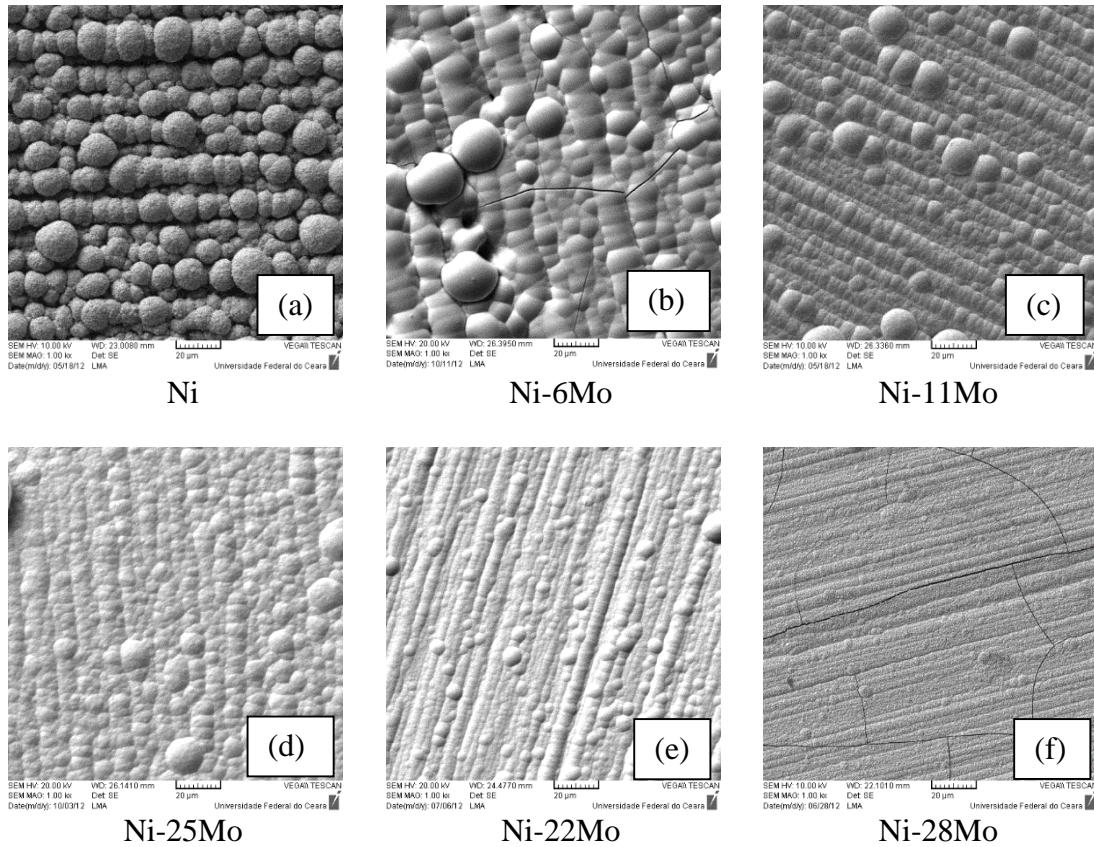
Figura 6 - Imagens frontais de MEV com as respectivas composições obtidas por EDX para os revestimentos de Ni-W e de Ni-Mo-W eletrodepositados a 30 mA cm^{-2} sobre cobre em meio de $\text{H}_3\text{BO}_3 0,15 \text{ mol dm}^{-3}$ + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 0,056 \text{ mol dm}^{-3}$ + $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na } 1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ + $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O } 0,65 \text{ mol dm}^{-3}$ + $\text{NiSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O } 0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ + $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O } 0,3 \text{ mol dm}^{-3}$ + $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O } x \text{ mol dm}^{-3}$ e em pH 10. (a) $x=0$, (b) $x=0,01$, (c) $x=0,025$, (d) $x=0,05$, (e) $x=0,075$, (f) $x=0,1$. Ampliação: 1000x



Fonte: Produção do próprio autor

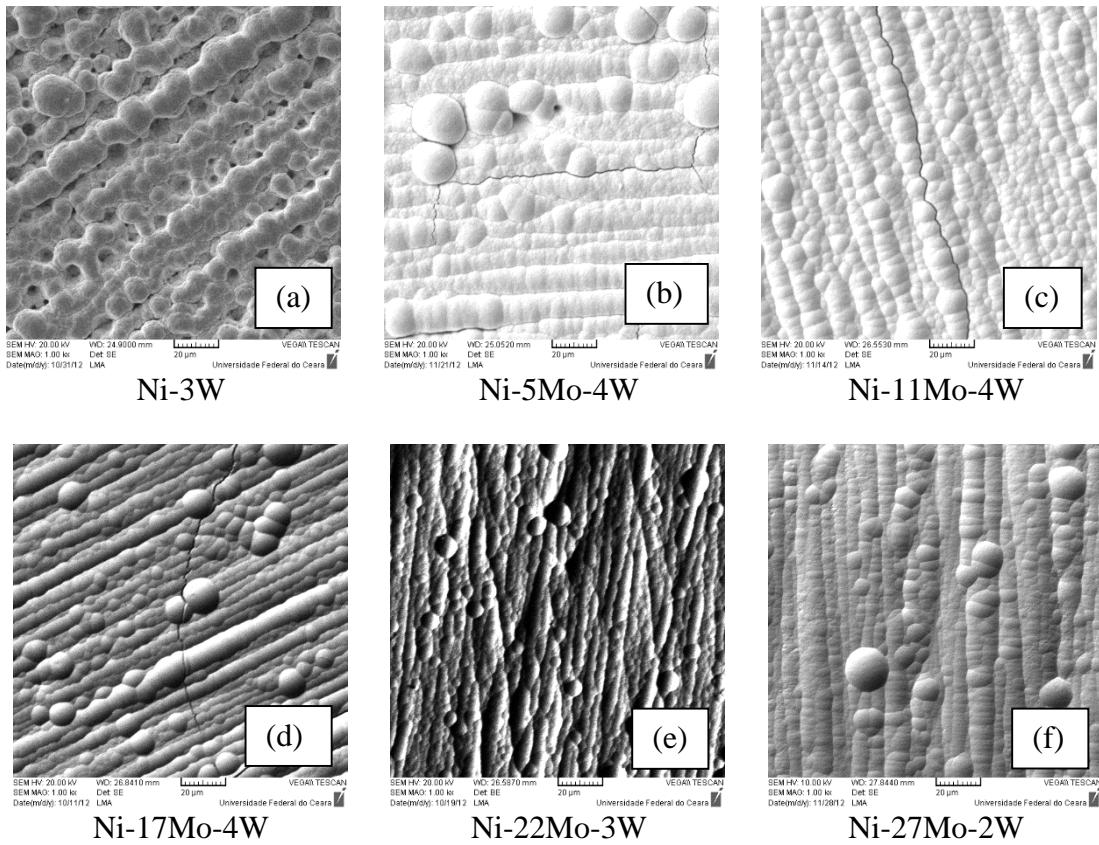
Alguns autores concluíram que o percentual maior que 15 % de molibdênio no revestimento influencia a ocorrência das trincas. (54, 58, 59) No presente trabalho foram obtidos revestimentos com 25% de molibdênio e com composição máxima média de 22% (Mo+W) sem a presença de trincas, como pode ser observado nos revestimentos de Ni-25Mo (Figura 7d) e Ni-21Mo-5W (Figura 9e) obtidos a 60 mA cm^{-2} . Entretanto, o revestimento Ni-6Mo (Figura 7b) apresentou trincas. Com tais resultados, não foi possível estabelecer dependência coerente entre a composição química dos revestimentos e o surgimento das trincas. Parâmetros de eletro deposição e características dos revestimentos como concentração da solução de eletro deposição, pH, densidade de corrente aplicada, natureza do substrato e, até mesmo, espessura do revestimento têm que serem considerados.

Figura 7 - Imagens frontais de MEV com as respectivas composições obtidas por EDX para os revestimentos de Ni e de Ni-Mo eletrodepositados a 60 mA cm⁻² sobre cobre em meio de H₃BO₃ 0,15 mol dm⁻³ + (NH₄)₂SO₄ 0,056 mol dm⁻³ + CH₃(CH₂)₁₀CH₂OSO₃Na 1 x 10⁻⁴ mol dm⁻³ + Na₃C₆H₅O₇.2H₂O 0,65 mol dm⁻³ + NiSO₄.2H₂O 0,2 mol dm⁻³ + Na₂MoO₄.2H₂O x mol dm⁻³ e em pH 10. (a) x=0, (b) x=0,01, (c) x=0,025, (d) x=0,05, (e) x=0,075, (f) x=0,1. Ampliação: 1000x



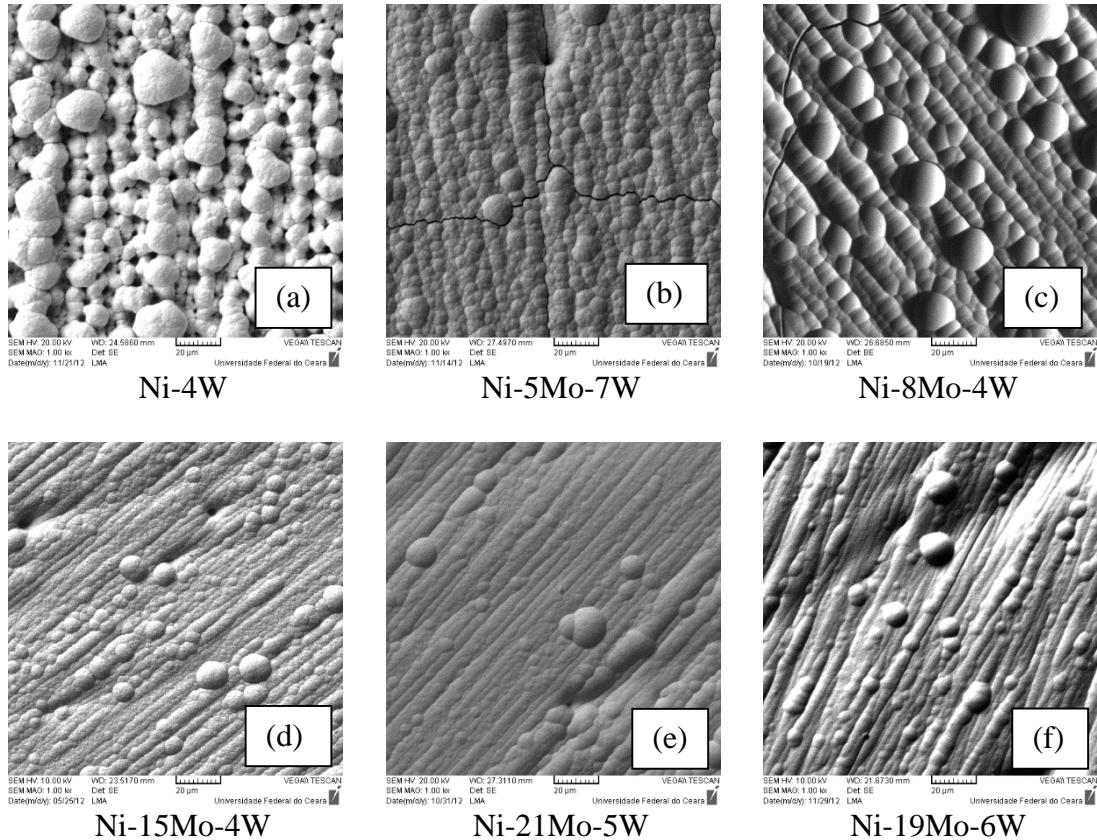
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 8 - Imagens frontais de MEV com as respectivas composições obtidas por EDX para os revestimentos de Ni-W e de Ni-Mo-W eletrodepositados a 60 mA cm⁻² sobre cobre em meio de H₃BO₃ 0,15 mol dm⁻³ + (NH₄)₂SO₄ 0,056 mol dm⁻³ + CH₃(CH₂)₁₀CH₂OSO₃Na 1 x 10⁻⁴ mol dm⁻³ + Na₃C₆H₅O₇.2H₂O 0,65 mol dm⁻³ + NiSO₄.2H₂O 0,2 mol dm⁻³ + Na₂WO₄.2H₂O 0,1 mol dm⁻³ + Na₂MoO₄.2H₂O x mol dm⁻³ e em pH 10. (a) x=0, (b) x=0,01, (c) x=0,025, (d) x=0,05, (e) x=0,075, (f) x=0,1. Ampliação: 1000x



Fonte: Produção do próprio autor

Figura 9 - Imagens frontais de MEV com as respectivas composições obtidas por EDX para os revestimentos de Ni-W e de Ni-Mo-W eletrodepositados a 60 mA cm^{-2} sobre cobre em meio de $\text{H}_3\text{BO}_3 0,15 \text{ mol dm}^{-3}$ + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 0,056 \text{ mol dm}^{-3}$ + $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na } 1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ + $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O } 0,65 \text{ mol dm}^{-3}$ + $\text{NiSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O } 0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ + $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O } 0,3 \text{ mol dm}^{-3}$ + $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O } x \text{ mol dm}^{-3}$ e em pH 10. (a) $x=0$, (b) $x=0,01$, (c) $x=0,025$, (d) $x=0,05$, (e) $x=0,075$, (f) $x=0,1$. Ampliação de 1000x

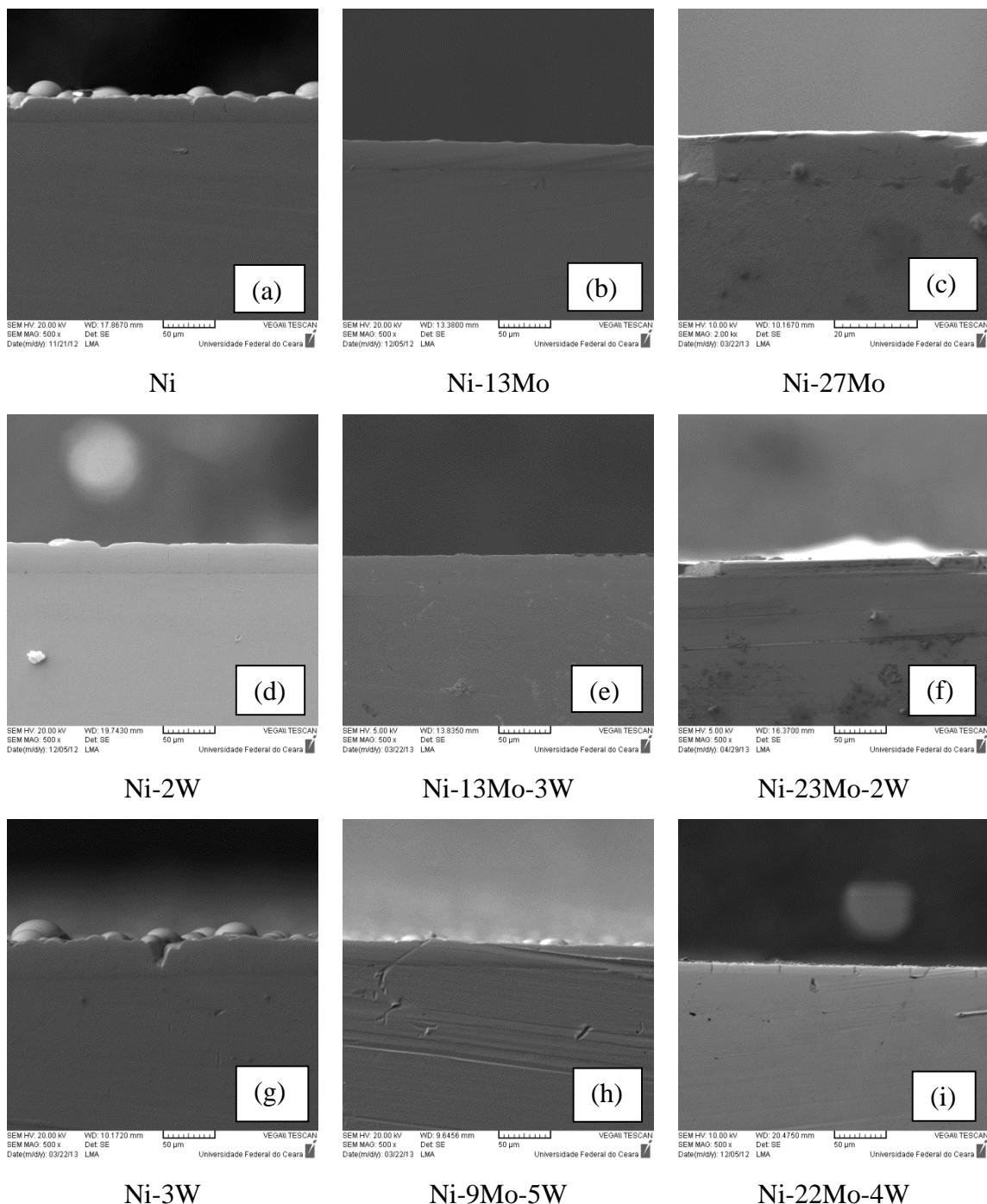


Fonte: Produção do próprio autor

3.1.2 Cálculo da eficiência de corrente catódica

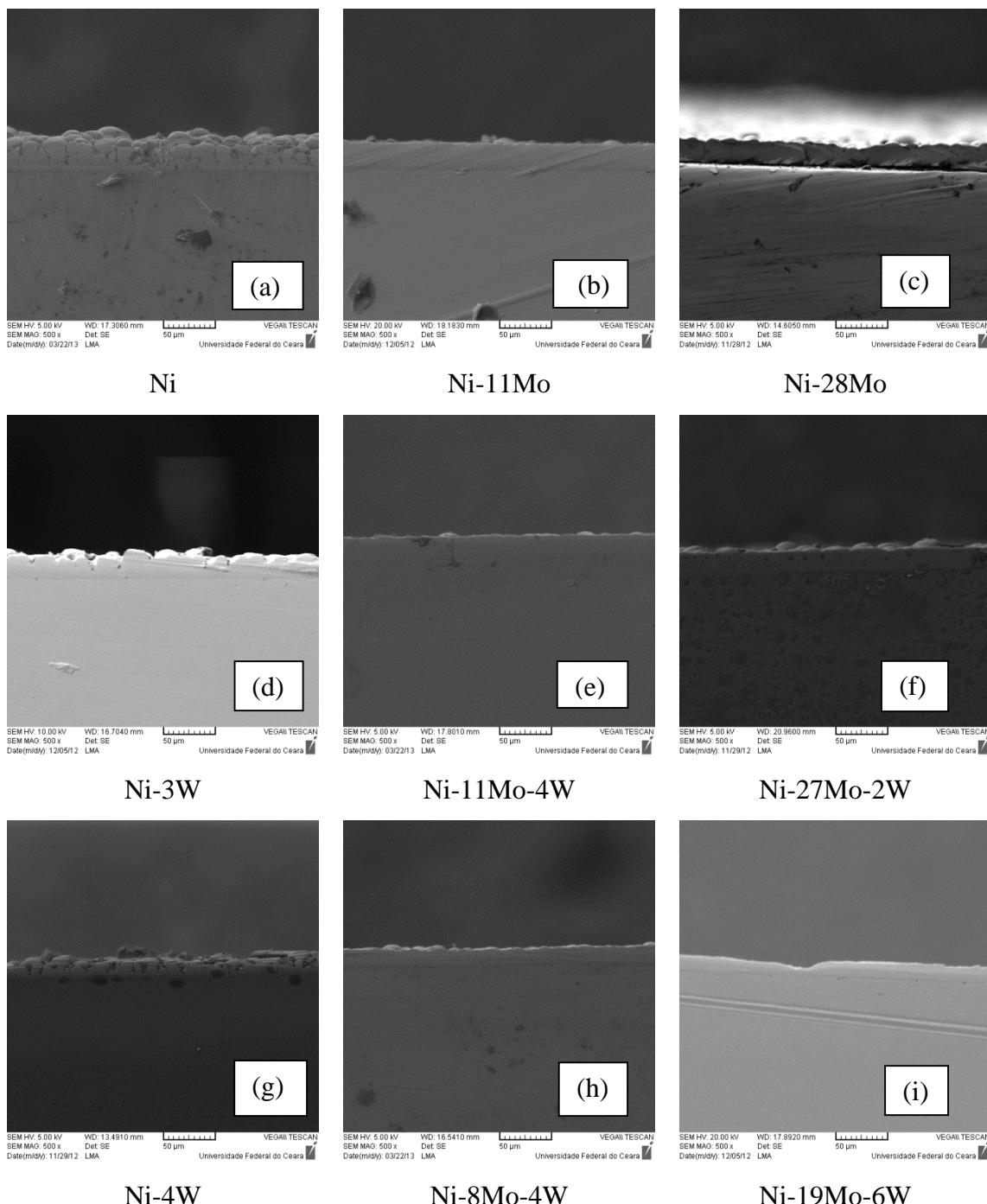
Para a determinação da eficiência de corrente nos processos de eletro deposição, medidas das espessuras foram realizadas a partir de imagens transversais dos eletrodepósitos obtidas por MEV. A Figura 10 apresenta as imagens transversais dos revestimentos de Ni, Ni-13Mo, Ni-27Mo, Ni-2W, Ni-13Mo-3W, Ni-23Mo-2W, Ni-3W, Ni-9Mo-5W e Ni-22Mo-4W obtidos a 30 mA cm^{-2} . A Figura 11 apresenta as imagens transversais dos revestimentos de Ni, Ni-11Mo, Ni-28Mo, Ni-3W, Ni-11Mo-4W, Ni-27Mo-2W, Ni-4W, Ni-8Mo-4W e Ni-19Mo-6W obtidos a 60 mA cm^{-2} . Esses revestimentos foram escolhidos, pois assim foi possível obter apreciação geral da influência das concentrações dos íons molibdato e tungstato.

Figura 10 – Imagens transversais de MEV com as respectivas composições obtidas por EDX para os revestimentos de Ni, de Ni-Mo e de Ni-Mo-W eletrodepositados a 30 mA cm⁻² sobre cobre em meio de H₃BO₃ 0,15 mol dm⁻³ + (NH₄)₂SO₄ 0,056 mol dm⁻³ + CH₃(CH₂)₁₀CH₂OSO₃Na 1 x 10⁻⁴ mol dm⁻³ + Na₃C₆H₅O₇.2H₂O 0,65 mol dm⁻³ + NiSO₄.2H₂O 0,2 mol dm⁻³ + Na₂MoO₄.2H₂O x mol dm⁻³ + Na₂WO₄.2H₂O y mol dm⁻³ e em pH 10. (a) x=0; y=0, (b) x=0,025; y=0, (c) x=0,1; y=0, (d) x=0; y=0,1, (e) x=0,025; y=0,1, (f) x=0,075; y=0,1, (g) x=0; y=0,3, (h) x=0,025; y=0,3, (i) x=0,1; y=0,3. Ampliação: 500x e 2000x



Fonte: Produção do próprio autor

Figura 11 – Imagens transversais de MEV com as respectivas composições obtidas por EDX para os revestimentos de Ni, de Ni-Mo e de Ni-Mo-W eletrodepositados a 60 mA cm⁻² sobre cobre em meio de H₃BO₃ 0,15 mol dm⁻³ + (NH₄)₂SO₄ 0,056 mol dm⁻³ + CH₃(CH₂)₁₀CH₂OSO₃Na 1 x 10⁻⁴ mol dm⁻³ + Na₃C₆H₅O₇.2H₂O 0,65 mol dm⁻³ + NiSO₄.2H₂O 0,2 mol dm⁻³ + Na₂MoO₄.2H₂O x mol dm⁻³ + Na₂WO₄.2H₂O y mol dm⁻³ e em pH 10. (a) x=0; y=0, (b) x=0,025; y=0, (c) x=0,1; y=0, (d) x=0; y=0,1, (e) x=0,025; y=0,1, (f) x=0,1; y=0,1, (g) x=0; y=0,3, (h) x=0,025; y=0,3, (i) x=0,1; y=0,3. Ampliação: 500x



Fonte: Produção do próprio autor

Como ilustrado, a imagem transversal para o revestimento Ni-27Mo-3W obtido em meio de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,1 mol dm^{-3} e $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,1 mol dm^{-3} a 30 mA cm^{-2} não foi apresentada. Em seu lugar, foi apresentada a imagem transversal para Ni-23Mo-2W (Figura 10f) obtido em meio de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,075 mol dm^{-3} e $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,1 mol dm^{-3} a 30 mA cm^{-2} . Isso se justifica, porque o revestimento Ni-27Mo-3W exibiu pouca ou nenhuma aderência sobre o substrato, impossibilitando o tratamento da amostra para a realização da medida de espessura do revestimento. Outra observação é referente ao revestimento Ni-27Mo (Figura 4f), pois uma ampliação de 2000x foi necessária em função da reduzida espessura do revestimento.

Pelas imagens transversais foi possível ver a profundidade das trincas. A imagem frontal do revestimento Ni-22Mo-4W (Figura 6f) apresentou trincas. A imagem transversal do mesmo revestimento (Figura 10i) mostrou que as trincas estão presentes em toda a espessura do revestimento. A imagem transversal do revestimento de níquel eletrodepositado a 60 mA cm^{-2} (Figura 11a) mostrou espaços entre os nódulos, que se estendem desde a superfície do revestimento até o substrato. Isso se deve ao crescimento mais desorganizado quando 60 mA cm^{-2} são aplicados.

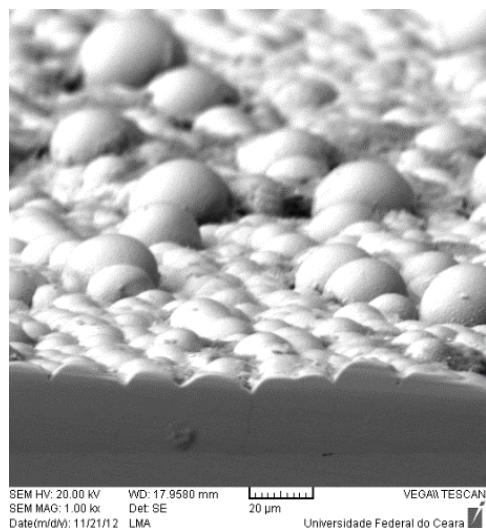
Analizando as imagens transversais dos revestimentos e a imagem “transfrontal” do revestimento de níquel eletrodepositado a 30 mA cm^{-2} (Figura 12), observou-se que nódulos menores são obtidos quando o teor de molibdênio aumenta no revestimento.

A Figura 13 demonstra a quantificação em linha para o revestimento Ni-19Mo-6W. Na imagem de MEV, observa-se um segmento vertical que se inicia no substrato de cobre e segue até a superfície do revestimento. Sobre esse segmento estão distribuídos 100 pontos, nos quais foram realizadas medidas de composição química por EDX considerando Ni, Mo, W e Cu. Verifica-se que na parte A do segmento, sobre o substrato de cobre, a porcentagem de Cu não é 100%, pois, devido ao polimento da amostra, observou-se também a presença dos metais Ni, Mo e W, constituintes do revestimento, sobre o substrato de Cu.

Analizando a composição na parte B, não foi notada nenhuma variação acentuada da composição química dos metais ao longo da espessura do revestimento. Com esse resultado, pode-se assegurar deposição homogênea quanto à composição dos revestimentos. Resultado semelhante foi observado para revestimentos de Ni-Mo por Donten e colaboradores, onde a porcentagem de molibdênio foi sempre uniforme, independente da espessura do revestimento. (51) A presença de cobre sobre o revestimento foi observada, em função do polimento realizado durante o preparo da amostra, como já comentado. Comprovando a homogeneidade da

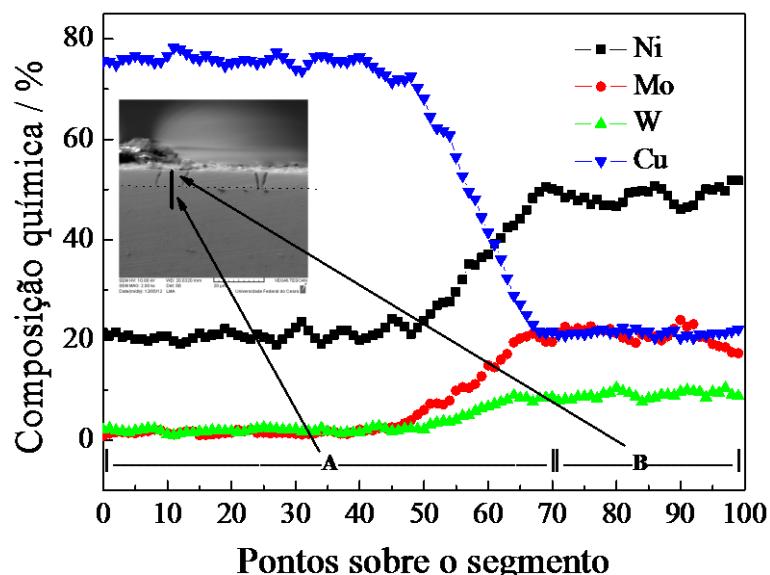
composição do revestimento em toda a sua espessura, o método descrito na seção 2.4.2 torna-se viável.

Figura 12 – Imagem “transfrontal” de MEV para o revestimento de Ni eletrodepositado a 30 mA cm⁻² sobre cobre em meio de H₃BO₃ 0,15 mol dm⁻³ + (NH₄)₂SO₄ 0,056 mol dm⁻³ + CH₃(CH₂)₁₀CH₂OSO₃Na 1 x 10⁻⁴ mol dm⁻³ + Na₃C₆H₅O₇.2H₂O 0,65 mol dm⁻³ + NiSO₄.2H₂O 0,2 mol dm⁻³ e em pH 10. Ampliação: 1000x



Fonte: Produção do próprio autor

Figura 13 – Imagem transversal de MEV (ampliação: 2000x) para o revestimento de Ni-19Mo-6W eletrodepositado a 60 mA cm⁻² sobre cobre em meio de H₃BO₃ 0,15 mol dm⁻³ + (NH₄)₂SO₄ 0,056 mol dm⁻³ + CH₃(CH₂)₁₀CH₂OSO₃Na 1 x 10⁻⁴ mol dm⁻³ + Na₃C₆H₅O₇.2H₂O 0,65 mol dm⁻³ + NiSO₄.2H₂O 0,2 mol dm⁻³ + Na₂MoO₄.2H₂O 0,1 mol dm⁻³ + Na₂WO₄.2H₂O 0,3 mol dm⁻³ e em pH 10 e quantificação em linha no substrato e no revestimento.



Fonte: Produção do próprio autor

Os valores de espessura teórica, espessura experimental e eficiência do processo de eletrodeposição em função da concentração dos íons tungstato e molibdato foram listados nas Tabelas 3 e 4.

Tabela 3 – Relação entre espessura teórica, espessura experimental e eficiência dos processos de eletrodeposição dos revestimentos de Ni, Ni-Mo, Ni-W e Ni-Mo-W preparados a 30 mA cm⁻² sobre cobre em meio de H₃BO₃ 0,15 mol dm⁻³ + (NH₄)₂SO₄ 0,056 mol dm⁻³ + CH₃(CH₂)₁₀CH₂OSO₃Na 10⁻⁴ mol dm⁻³ + Na₃C₆H₅O₇.2H₂O 0,65 mol dm⁻³ + NiSO₄.2H₂O 0,2 mol dm⁻³ + Na₂MoO₄.2H₂O 0-0,1 mol dm⁻³ + Na₂WO₄.2H₂O 0-0,3 mol dm⁻³ em pH 10

[WO ₄ ²⁻] mol dm ⁻³	[MoO ₄ ²⁻] mol dm ⁻³	Revestimento	Espessura teórica μm	Espessura experimental μm	Eficiência %
0	0	Ni	42,7	25,4 ± 1,3	59,6 ± 3,2
	0,025	Ni-13Mo	41,4	28,2 ± 1,8	68,3 ± 4,3
	0,1	Ni-27Mo	40,0	10,9 ± 4,6	29,5 ± 11,2
0,1	0	Ni-2W	42,1	28,5 ± 2,4	67,7 ± 5,8
	0,025	Ni-13Mo-3W	40,5	24,6 ± 1,1	60,8 ± 3,1
	0,075	Ni-23Mo-2W	39,8	18,0 ± 5,6	35,0 ± 1,3
0,3	0	Ni-3W	41,8	34,0 ± 2,2	79,8 ± 3,3
	0,025	Ni-9Mo-5W	40,3	25,8 ± 2,3	67,0 ± 4,6
	0,1	Ni-22Mo-4W	39,4	8,7 ± 1,0	22,0 ± 2,0

Fonte: Produção do próprio autor

Comparando os valores de espessura teórica entre os revestimentos eletrodepositados na mesma densidade de corrente, observou-se que houve ligeira diminuição desses valores, à medida que as porcentagens de molibdênio e/ou de tungstênio no revestimento aumentaram. Isso ocorreu porque as densidades desses metais são maiores que a do níquel e passam a ser mais representativas. Com isso, os valores de densidade média ponderada, utilizados para o cálculo, aumentaram. Como todos os revestimentos possuem a mesma carga teórica depositada (250 C) e área geométrica de 2,0 cm², esse aumento nos valores de densidade média ponderada foi seguido pela diminuição nos valores das espessuras teóricas.

Tabela 4 – Relação entre espessura teórica, espessura experimental e eficiência dos processos de eletrodeposição dos revestimentos de Ni, Ni-Mo, Ni-W e Ni-Mo-W preparados a 60 mA cm⁻² sobre cobre em meio de H₃BO₃ 0,15 mol dm⁻³ + (NH₄)₂SO₄ 0,056 mol dm⁻³ + CH₃(CH₂)₁₀CH₂OSO₃Na 10⁻⁴ mol dm⁻³ + Na₃C₆H₅O₇.2H₂O 0,65 mol dm⁻³ + NiSO₄.2H₂O 0,2 mol dm⁻³ + Na₂MoO₄.2H₂O 0-0,1 mol dm⁻³ + Na₂WO₄.2H₂O 0-0,3 mol dm⁻³ em pH 10

[WO ₄ ²⁻] mol dm ⁻³	[MoO ₄ ²⁻] mol dm ⁻³	Revestimento	Espessura teórica μm	Espessura experimental μm	Eficiência %
0	0	Ni	42,7	24,8 ± 2,1	58,2 ± 5,3
	0,025	Ni-11Mo	41,6	26,0 ± 1,0	62,6 ± 1,8
	0,1	Ni-28Mo	39,9	20,8 ± 3,0	52,2 ± 7,5
0,1	0	Ni-3W	41,8	22,4 ± 1,0	53,6 ± 2,2
	0,025	Ni-11Mo-4W	40,4	24,3 ± 1,0	60,2 ± 2,5
	0,1	Ni-27Mo-2W	39,4	22,1 ± 2,0	56,0 ± 5,0
0,3	0	Ni-4W	41,5	20,4 ± 5,6	49,3 ± 13,5
	0,025	Ni-8Mo-4W	40,7	18,3 ± 1,0	45,1 ± 1,9
	0,1	Ni-19Mo-6W	39,1	14,4 ± 0,4	36,8 ± 1,0

Fonte: Produção do próprio autor

Para os revestimentos eletrodepositados a 30 mA cm⁻² e na ausência de tungstato, observou-se aumento na espessura do revestimento Ni-13Mo, obtido em meio de Na₂MoO₄.2H₂O 0,075 mol dm⁻³, quando comparado ao revestimento de níquel e, em seguida, diminuição da espessura do revestimento Ni-27Mo, obtido em meio de Na₂MoO₄.2H₂O 0,1 mol dm⁻³. Esse aumento inicial na espessura pode ser justificado pela maior quantidade de metais eletrodepositados. A diminuição da espessura do revestimento quando a concentração de molibdato aumenta de 0,075 mol dm⁻³ para 0,1 mol dm⁻³ pode estar associada à adsorção de hidrogênio. Sun e Podlaha (29) afirmaram que a presença de íons molibdato acelera a adsorção de hidrogênio, diminuindo principalmente a taxa de eletrodeposição de íons Ni²⁺. Em geral, independente da composição da solução e da densidade de corrente aplicada, o aumento da concentração de molibdato na solução eletrolítica promoveu diminuição do valor da espessura.

A diminuição da espessura reflete o decréscimo da eficiência de corrente no processo de eletrodeposição, como visto nas Tabelas 3 e 4. Além da explicação proposta por Sun e Podlaha, o excesso de molibdato e de tungstato pode favorecer a formação de MoO₂ e de

WO_2 , que, por serem pouco condutores, dificultam a eletrodeposição. A formação de óxidos menos condutores e o desprendimento de hidrogênio foram mais acentuados nas soluções com maiores concentrações de molibdato e de tungstato. Menores eficiências foram calculadas quando os revestimentos foram obtidos a partir de soluções com concentrações maiores dos dois metais.

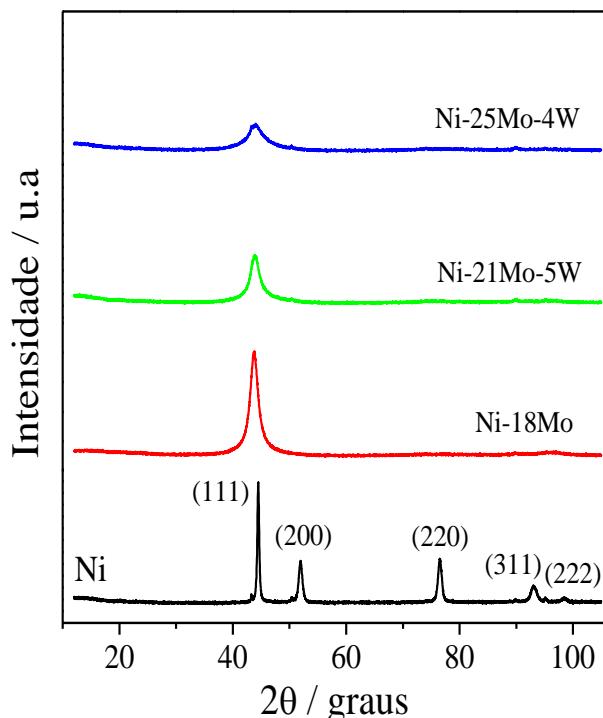
Os revestimento binários de Ni-W eletrodepositados a 30 mA cm^{-2} apresentaram maiores eficiências de corrente catódica com o aumento da concentração de tungstato em solução. Como a porcentagem de tungstênio nos revestimentos é baixa, pode-se esperar que há maior deposição em massa de níquel na presença de tungstato. Ma e colaboradores (60) estudaram revestimentos de Ni-W em meio de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 0,4 \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{NH}_4\text{Cl} 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{NaBr} 0,15 \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} 0,14 \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{NaSO}_4 0,06 \text{ mol dm}^{-3}$ sobre cobre a 60°C . Eles chegaram à conclusão que o potencial de eletrodeposição de Ni-W é menor quando comparado aos potenciais de deposição dos metais separados. Isso explica o aumento da eficiência de corrente com o aumento da concentração de tungstato na solução eletrolítica usada para obtenção de revestimentos binários de Ni-W. Younes e Gileadi (32) analisaram a eficiência catódica em função da concentração de tungstato em meio de citrato-amônia. A 15 mA cm^{-2} , verificou-se aumento de aproximadamente 30% na eficiência catódica quando a concentração de tungstato variou de $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ para $0,3 \text{ mol dm}^{-3}$. Os dados das Tabelas 3 e 4 mostraram que o aumento na eficiência catódica com o aumento da concentração de tungstato foi observado apenas na densidade de corrente de 30 mA cm^{-2} . Aumento na eficiência foi de, no máximo, 6 % para revestimentos de Ni-W. Para revestimentos ternários Ni-Mo-W nenhum aumento foi observado.

As espessuras dos revestimentos de Ni-W eletrodepositados a 60 mA cm^{-2} apresentaram menores valores, pois reações paralelas como desprendimento de hidrogênio foram mais acentuadas. Esses revestimentos eletrodepositados em maiores concentrações de molibdato e de tungstato foram comparados com os revestimentos obtidos a 30 mA cm^{-2} em condições semelhantes. Observou-se maiores espessuras para os revestimentos eletrodepositados a 60 mA cm^{-2} , similar ao verificado por Kuznetsov e colaboradores, que afirmaram que a quantidade de MoO_2 é dependente do pH e da densidade de corrente aplicada. (61) Aplicando raciocínio semelhante para WO_2 , maior densidade de corrente implicou em menor quantidade de óxidos de molibdênio e de tungstênio nos revestimentos. Isso promoveu aumento da quantidade de íons metálicos eletrodepositados, aumentando a espessura dos revestimentos.

3.1.3 Difração de raios-X

As análises de microestrutura para os revestimentos de Ni, Ni-18Mo, Ni-21Mo-5W, Ni-25Mo-4W a 30 mA cm^{-2} e Ni, Ni-4W, Ni-25Mo, Ni-15Mo-4W, Ni-22Mo-3W e Ni-21Mo-5W a 60 mA cm^{-2} foram realizadas por DRX. As Figuras 14 e 15 apresentam difratogramas para esses revestimentos obtidos a 30 mA cm^{-2} e a 60 mA cm^{-2} , respectivamente.

Figura 14 - Difratogramas de raios-X para os revestimentos de Ni, de Ni-18Mo, de Ni-21Mo-5W e de Ni-25Mo-4W obtidos a 30 mA cm^{-2} sobre cobre

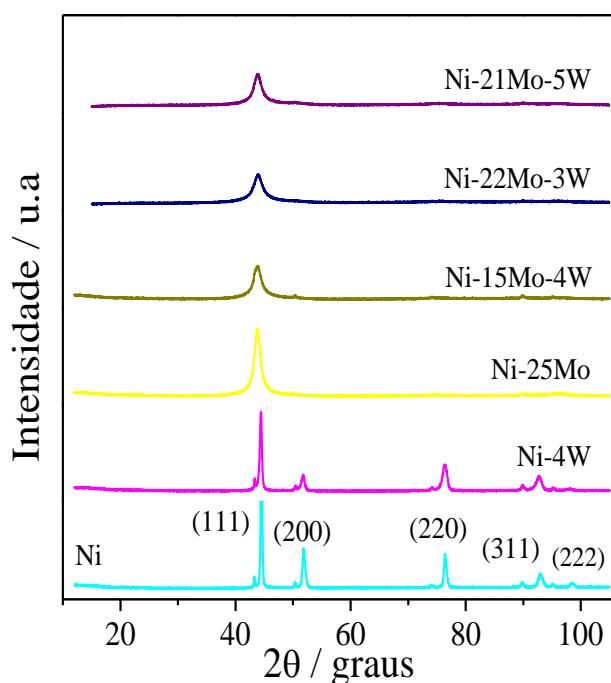


Fonte: Produção do próprio autor

Para o difratograma do revestimento de níquel nas Figuras 14 e 15, a fase foi identificada como estrutura cúbica do grupo espacial Fm-3m. O padrão de difração do revestimento de Ni mostra que o filme é policristalino e não cresceu com orientação cristalográfica preferencial. Com o aumento das porcentagens de Mo e/ou de W, os revestimentos podem se tornar tipicamente amorfos ou com estruturas nanocristalinas. (62) Isso pode ser confirmado pela diminuição da intensidade e do alargamento dos picos dos difratogramas (63). Wang e colaboradores (64) estudaram revestimentos de Ni-W obtidos a partir de citrato-amônia. Eles concluíram que o revestimento com baixo teor de tungstênio era

cristalino e que se tornava amorfo com o aumento do teor de tungstênio. Resultados semelhantes foram obtidos por Ohgai e colaboradores (65) no estudo de revestimentos de Ni-Mo obtidos a partir de soluções com ácido cítrico. Os resultados obtidos para os revestimentos binários e ternários indicaram que a presença de Mo e/ou de W provocaram mudanças microestruturais consideráveis. Com o aumento das porcentagens de Mo e/ou de W, os revestimentos continuaram policristalinos, mas com orientação cristalográfica preferencial na direção [111], pois praticamente só é possível observar o pico (111). Além disso, características relacionadas à posição e à largura do pico (111) dos difratogramas dos revestimentos binários e ternários se diferenciam dos difratogramas do revestimento de Ni.

Figura 15 - Difratogramas de raios-X para os revestimentos de Ni, de Ni-4W, de Ni-25Mo, de Ni-15Mo-4W, de Ni-22Mo-3W e de Ni-21Mo-5W obtidos 60 mA cm^{-2} sobre cobre



Fonte: Produção do próprio autor

Mesmo com o aumento da porcentagem dos metais nos revestimentos, não foi observado outros padrões relacionados a Mo, W, Ni-Mo, Ni-W e/ou Ni-Mo-W na faixa de 2θ analisada. A ausência de picos característicos relacionados ao molibdênio e/ou ao tungstênio nos revestimentos binários ou ternários está associada à dissolução de molibdênio e de tungstênio na rede do níquel, não formando propriamente ligas metálicas (65, 66). Entretanto, observou-se que a posição do pico (111) dos revestimentos binários ou ternários estão

deslocados para menores valores de 2θ , quando comparados com revestimentos de níquel. Este deslocamento para menores valores de 2θ é devido à um aumento dos parâmetros de rede da célula unitária do Ni. O aumento dos parâmetros de rede são devido a inclusão dos átomos de Mo e/ou W na rede cristalina do Ni. (58) Usando a lei de Vegard (67), calculou-se valores entre 7 e 10% de molibdênio na matriz estrutural do níquel, como pode ser visto nas Tabelas 5 e 6. Esse resultado também contribuiu para a confirmação de dissolução de molibdênio e de tungstênio na rede cristalina do níquel.

Tabela 5 - Porcentagem de molibdênio na matriz cristalina do níquel, tamanho do cristalito calculados a partir dos difratogramas de raios-X e microdureza dos revestimentos de Ni, de Ni-18Mo, de Ni-21Mo-5W e de Ni-25Mo-4W eletrodepositados a 30 mA cm⁻² sobre cobre

Revestimento	Porcentagem de Mo na matriz do Ni %	Tamanho do cristalito nm	Microdureza HV
Ni	-	28,4	521 ± 52
Ni-18Mo	11,0	5,6	549 ± 12
Ni-21Mo-5W	8,5	4,7	-
Ni-25Mo-4W	7,0	3,2	510 ± 25

Fonte: Produção do próprio autor

Tabela 6 - Porcentagem de molibdênio na matriz cristalina do níquel, tamanho do cristalito calculados a partir dos difratogramas de raios-X e microdureza dos revestimentos de Ni, de Ni-4W, de Ni-25Mo, de Ni-15Mo-4W, de Ni-22Mo-3W e de Ni-21Mo-5W eletrodepositados a 60 mA cm⁻² sobre cobre

Revestimento	Porcentagem de Mo na matriz do Ni %	Tamanho do cristalito nm	Microdureza HV
Ni	-	39,3	480 ± 83
Ni-4W	-	26,4	550 ± 51
Ni-25Mo	10,0	7,2	681 ± 68
Ni-15Mo-4W	10,0	5,7	-
Ni-22Mo-3W	8,5	4,8	580 ± 40
Ni-21Mo-5W	10,0	4,3	574 ± 61

Fonte: Produção do próprio autor

Outra característica dos difratogramas dos revestimentos binários e ternários é a largura do pico (111), que é maior do que a largura do mesmo pico no revestimento de Ni. Isto indica que o tamanho dos cristalitos dos revestimentos binários e ternários são menores que os cristalitos dos do revestimento de Ni. O perfil nanocristalino dos difratogramas ficou mais marcante com o aumento do teor de molibdênio e de tungstênio no revestimento (Figura 14 e 15). Uma estrutura amorfa pode surgir no processo de eletrodeposição, porque ocorre a produção de partículas muito pequenas e incapazes de originar configuração cristalina, com os átomos não se combinando na disposição requerida para ordenamento de longo alcance. (68, 69, 70) Sriraman e colaboradores (34) propuseram algo semelhante no estudo do revestimento Ni-W, onde o alargamento dos picos foi explicado pela redução do tamanho do cristalito devido ao aumento da porcentagem de tungstênio no revestimento.

O tamanho de cristalito foi calculado usando a equação de Scherrer (71) e as Tabelas 5 e 6 mostraram que o tamanho do cristalito diminuiu com o aumento do teor de molibdênio e de tungstênio no revestimento. Observou-se um decréscimo no tamanho de cristalito de 28,4 nm para 3,2 nm quando a porcentagem aumentou de 0% (Mo+W) para 29% (Mo+W) nos revestimentos eletrodepositados a 30 mA cm^{-2} . A 60 mA cm^{-2} , o decréscimo do tamanho de cristalito foi de 39,3 nm para 4,3 nm quando a porcentagem aumentou de 0% (Mo+W) para 26% (Mo+W).

As Tabelas 5 e 6 apresentam os valores dos tamanhos de cristalitos para os revestimentos de níquel obtidos a 30 mA cm^{-2} e a 60 mA cm^{-2} . O tamanho do cristalito aumentou com a densidade de corrente. Quando a taxa de crescimento do cristal excede a taxa de nucleação, os cristalitos se tornam maiores. De acordo com o padrão geral, espera-se que o tamanho do cristalito diminua com o aumento da densidade de corrente. (72, 73) Isso porque os sítios susceptíveis para a eletrodeposição do metal são os de mais alta energia e estão localizados nos cristalitos favorecendo o crescimento dos cristalitos em detrimento de nucleações adicionais. (1, 5) O aumento do sobrepotencial acompanhou o aumento na densidade de corrente, com elevação da taxa de nucleação em função do aumento da energia dos sítios desfavoráveis.

Cziráki e colaboradores (74) e Ebrahimi e colaboradores (75) estudaram a microestrutura e o crescimento de eletrodepósitos nanocristalinos de níquel. Cziráki e colaboradores atribuíram o aumento do tamanho do cristalito ao aumento da densidade corrente. Segundo os autores, isso ocorreu por causa da diminuição da concentração de níquel na interface revestimento-eletrólito, enquanto Ebrahimi e colaboradores atribuíram à codepósito

de hidrogênio na superfície. A presença de hidrogênio provocou mudanças na energia superficial e, consequentemente, no mecanismo de crescimento.

O aumento da densidade de corrente de 30 mA cm^{-2} para 60 mA cm^{-2} pode modificar o controle cinético de ativação para difusional, além de aumentar o desprendimento de hidrogênio. As imagens frontais obtidas por MEV (Figuras 4a e 7a) mostraram que o tipo de controle cinético, difusional, influenciou na morfologia dos revestimentos. Os nódulos do revestimento de níquel obtido a 60 mA cm^{-2} (Figura 7a) apresentaram melhor definição quando comparados aos nódulos do revestimento de níquel obtido a 30 mA cm^{-2} (Figura 4a).

As imagens transversais obtidas por MEV exibem características de nódulos mais compactos (Figuras 10a) e menos compactos (Figuras 11a). Esses resultados corroboraram com os resultados de DRX e de morfologia. A imagem transversal do revestimento de níquel eletrodepositado a 60 mA cm^{-2} (Figura 11a) mostrou que os nódulos no revestimento não são compactos, apresentando agregados com vacâncias que podem alcançar o substrato.

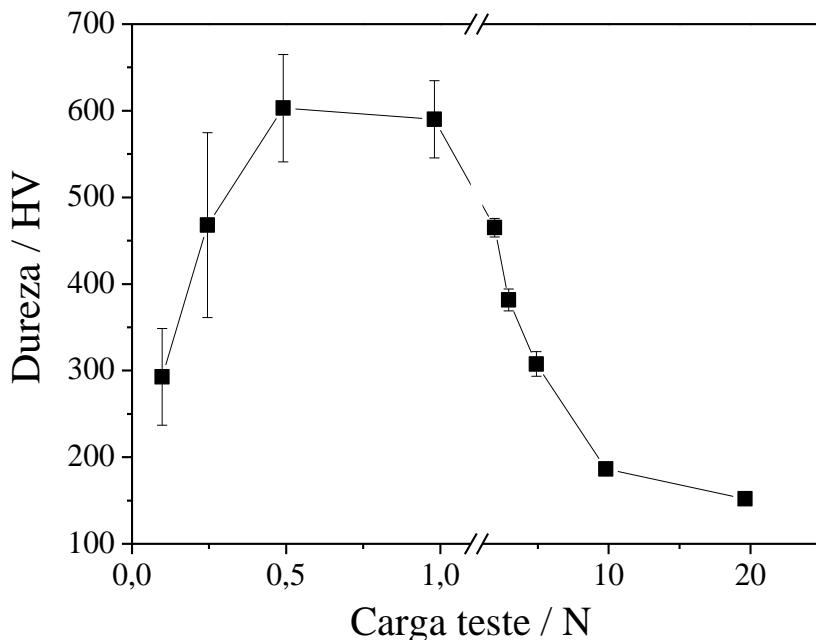
3.1.4 Ensaios de microdureza

A Figura 16 mostrou os valores de microdureza obtidos para os diferentes valores de cargas testes aplicadas sobre o revestimento com o intuito de escolher a carga teste mais apropriada.

O valor máximo de microdureza do revestimento foi obtido quando a carga teste foi de 980,7 mN. Para maiores valores de cargas de teste uma diminuição na microdureza pode ser claramente observada devido ao efeito do substrato. Desse modo, uma carga teste de 980,7 mN foi utilizada para obtenção dos valores de microdurezas. O tempo de aplicação da carga teste de 980,7 mN foi de 30 s.

Os valores das microdurezas dos revestimentos avaliados foram apresentados nas Tabelas 5 e 6. Nos revestimentos eletrodepositados a 30 mA cm^{-2} foi observado aumento na microdureza de 521 HV para 549 HV quando comparados os revestimentos de Ni e de Ni-18Mo. A microdureza do revestimento ternário, Ni-25Mo-4W, apresentou valor menor, 510 HV. O mesmo comportamento foi observado nos revestimentos obtidos a 60 mA cm^{-2} . Um aumento na microdureza foi observado do Ni para Ni-25Mo e diminuição desse valor com o aumento da porcentagem de Mo e W.

Figura 16 - Medidas de dureza Vickers para revestimento de Ni-Mo preparado a 60 mA cm^{-2} sobre cobre em meio de H_3BO_3 0,15 mol dm^{-3} + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,056 mol dm^{-3} + $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$ 1×10^{-4} mol dm^{-3} + $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7.2\text{H}_2\text{O}$ 0,65 mol dm^{-3} + $\text{NiSO}_4.2\text{H}_2\text{O}$ 0,2 mol dm^{-3} + $\text{Na}_2\text{MoO}_4.2\text{H}_2\text{O}$ 0,075 mol dm^{-3} e em pH 10. Os diferentes valores de carga foram aplicados por 30 s



Fonte: Produção do próprio autor

Lima-Neto e colaboradores (50) relataram o valor de 287 HV para a microdureza de revestimentos de Ni-13Mo. Srivastava e colaboradores (76) avaliaram a microdureza de revestimentos de Ni-16Mo obtendo valores de 560 ± 30 KHN. A Tabela 6 apresentou valor de microdureza de 681 ± 68 HV para o revestimento de Ni-25Mo. A maior microdureza apresentada pelo revestimento Ni-25Mo em comparação aos revestimentos citados pode estar associada à maior porcentagem de molibdênio.

Slavcheva e colaboradores (77) avaliaram a microdureza de vários revestimentos de Ni-W com diferentes composições. Um aumento da microdureza de 300 HV a 750 HV foi observado com aumento da porcentagem em massa de 0 a 3,2% de tungstênio no revestimento de Ni-W. Observou-se também diminuição no tamanho do cristalito de 34,2 nm para 12,8 nm quando a porcentagem de tungstênio aumentou. Comportamento semelhante pode ser visto na Tabela 6, quando comparados os revestimento de níquel e de Ni-4W eletrodepositados a 60 mA cm^{-2} . O aumento da microdureza de 480 ± 83 HV para 550 ± 51 HV foi acompanhado com a diminuição do cristalito de 39,3 nm para 26,4 nm. Na literatura, encontra-se relatado que menores tamanhos de grãos favorecem maiores valores de dureza. (76, 78-80)

Estudos na literatura apresentaram desvios deste comportamento, quando o tamanho do cristalito era menor que 7 nm. Beltowska-Lehman e colaboradores (81) estudaram o efeito do tamanho do cristalito de revestimentos de Ni-Mo, obtidos a partir de citrato-amônia, nos valores de microdureza. Para cristalitos entre 10 nm e 7 nm, a microdureza aumentou com a diminuição do cristalito. Entretanto, para cristalito menores que 7 nm a microdureza diminuiu com tamanho do cristalito. Halim e colaboradores (80) apresentaram a microdureza como função do tamanho do cristalito, assim como da porcentagem de molibdênio em revestimentos de Ni-Mo. Observou-se decréscimo no tamanho do cristalito de 43 nm para 10 nm e aumento na microdureza de 200 HVN para 285 HVN com aumento na porcentagem de molibdênio de 11% para 23%. Quando a porcentagem de molibdênio foi de 31%, o tamanho do cristalito diminuiu para 7 nm. Entretanto, o valor de microdureza foi igual a 170 HVN.

Os dados das Tabelas 5 e 6 estão em acordo com os trabalhos citados acima. Na Tabela 5 foi observada a diminuição da microdureza de 549 ± 12 HV para 510 ± 25 HV, com a diminuição do tamanho do cristalito de 5,6 nm para 3,2 nm. A Tabela 6 mostrou também o decréscimo da microdureza de 681 ± 68 HV para 574 ± 61 HV, quando o tamanho do cristalito diminuiu de 7,2 nm para 4,3 nm.

3.2 Ensaio Eletroquímicos

Como ensaios eletroquímicos, realizou-se curvas de polarização potenciolística linear em estado estacionário sem e com medidas de pH local, medidas de potencial de circuito aberto e ensaios de EIE para os revestimentos.

3.2.1 Curva de polarização potenciodinâmica linear

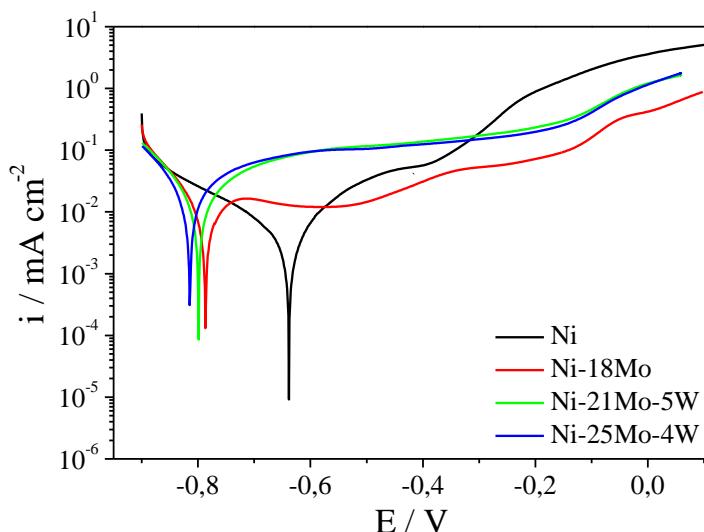
A avaliação dos revestimentos quanto à resistência à corrosão foi realizada por meio de curvas de polarização em estado estacionário, de acordo com o descrito no item 2.5.1. A influência da composição dos revestimentos, assim como da densidade de corrente de eletrodeposição no potencial de corrosão (E_{corr}), foram avaliadas em cada revestimento. Os ensaios eletroquímicos não foram realizados para os revestimentos trincados, pois a influência do substrato poderia ser marcante em maiores tempos de imersão no meio corrosivo.

3.2.1.1 Curvas de polarização potenciodinâmica linear em NaCl 0,1 mol dm^{-3}

A Figura 17 apresenta as curvas de polarização potenciodinâmica linear em meio de NaCl 0,1 mol dm^{-3} para os revestimentos de Ni, Ni-18Mo, Ni-21Mo-5W, Ni-25Mo-4W eletrodepositados a 30 mA cm^{-2} .

Na Figura 17, observou-se que o revestimento de Ni possui E_{corr} aproximadamente igual a -0,64 V. Os revestimentos binários e ternário apresentaram E_{corr} menores que -0,79 V. Quanto maior a porcentagem de molibdênio no revestimento, mais negativos são os valores dos potenciais de corrosão, caracterizando materiais menos nobres.

Figura 17 - Curvas de polarização potenciodinâmica linear em meio de NaCl 0,1 mol dm^{-3} a 1 mV s^{-1} para os revestimentos de Ni, de Ni-18Mo, de Ni-21Mo-5W e de Ni-25Mo-4W obtidos a 30 mA cm^{-2}



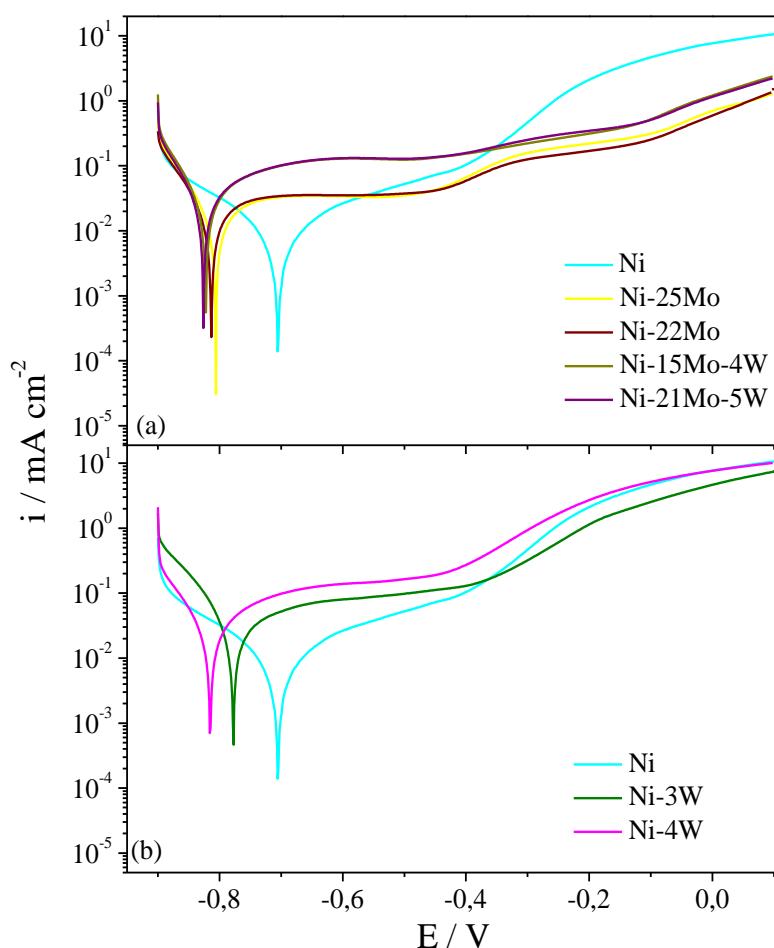
Fonte: Produção do próprio autor

A Figura 18 apresenta as curvas de polarização em meio de NaCl 0,1 mol dm^{-3} para os revestimentos de Ni, Ni-25Mo, Ni-22Mo, Ni-15Mo-4W, Ni-21Mo-5W, Ni-3W e Ni-4W obtidos a 60 mA cm^{-2} . Os revestimentos de Ni-3W e Ni-4W foram apresentados separadamente para melhor visualização. Comportamento semelhante nos potenciais de corrosão dos revestimentos, obtidos nas duas densidades de corrente de eletro deposição, foi observado. O aumento da porcentagem de molibdênio ou de tungstênio nos revestimentos binários ou ternários provocou deslocamento dos potenciais de corrosão para valores mais negativos.

Ao resultados das Figuras 18a e 18b sugerem que o efeito da porcentagem de tungstênio no potencial de corrosão é mais marcante quando comparado ao efeito do

molibdênio. Enquanto o revestimento de níquel eletrodepositado a 60 mA cm^{-2} apresentou E_{corr} igual a $-0,7 \text{ V}$, a porcentagem de tungstênio de 4% deslocou o valor de E_{corr} para $-0,82 \text{ V}$. Para deslocamento de potencial de corrosão de mesma magnitude foram necessários mais de 20% de molibdênio nos revestimentos de Ni-Mo (Ni-22Mo e Ni-25Mo).

Figura 18 - Curvas de polarização potenciodinâmica linear em meio de $\text{NaCl } 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ a 1 mV s^{-1} para os revestimentos de (a) Ni, Ni-25Mo, Ni-22Mo, Ni-15Mo-4W e Ni-21Mo-5W, (b) Ni, Ni-3W e Ni-4W obtidos a 60 mA cm^{-2}



Fonte: Produção do próprio autor

Muitos trabalhos corroboraram para tal resultado. Lima-Neto e colaboradores (50) analisaram revestimentos de Ni-Mo quanto à morfologia, estrutura cristalina, microdureza e comportamento anticorrosivo em meio de $\text{NaCl } 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. Revestimentos com 4%, 13%, 17% e 25% de molibdênio foram obtidos. Observou-se que o revestimento com 13% de molibdênio apresentou potencial de corrosão mais nobre quando comparado ao revestimento com 4% de molibdênio. Entretanto, quando a porcentagem de molibdênio aumentou para 17% e 25%, os potenciais de corrosão foram menos nobres. Em outro trabalho desenvolvido por

Lima-Neto e colaboradores (82), a influência de fósforo em revestimentos de Ni-W foi estudada. Obteve-se revestimentos de Ni-W-P com porcentagens semelhantes de fósforo, em torno de 16%, e com 65%, 62%, 61% e 60% de níquel. O estudo desses revestimentos em NaCl 0,1 mol dm⁻³ por CPPL mostrou que maior porcentagem de tungstênio proporcionou materiais menos nobres.

Królikowski e colaboradores (83) avaliaram o efeito da composição e da estrutura no comportamento corrosivo em NaCl de revestimentos de Ni-W obtidos de soluções de citrato e ácido bórico. Comportamento semelhante foi observado, pois com o aumento da porcentagem de tungstênio de 0 % para 20 % o potencial de corrosão deslocou para valores mais negativos, de -0,20 V para -0,56 V. Alimadadi e colaboradores (84) estudaram o comportamento corrosivo em NaCl de revestimentos nanocristalinos ou amorfos de Ni-W. Revestimentos com até 26 % de tungstênio foram obtidos e novamente foi observado o deslocamento do potencial de corrosão para valores mais negativos caracterizando, assim como nos outros trabalhos citados, materiais menos nobres. Outros trabalhos mostram essa influência do níquel em revestimentos como Co-Ni-Mo (62) e Ni-W. (29, 85) Assim, como a presença de níquel realça as propriedades anticorrosivas dos materiais, a presença de molibdênio ou tungstênio torna-os menos nobres. (29, 33, 83)

Nos difratogramas não foram observados padrões de difração relacionados ao molibdênio, ao tungstênio ou às ligas Ni-Mo, Ni-W e Ni-Mo-W na faixa 2θ analisada. Também não foram observadas mudanças significativas na morfologia, indicando que molibdênio e tungstênio eletrodepositados estão dissolvidos ou estão na forma de aglomerados no revestimento de níquel, não formando propriamente uma liga. (66, 67) Alimadadi e colaboradores (83) sugeriram que, para esse caso, enquanto houver a presença de uma única fase, o revestimento se torna mais nobre à medida que as porcentagens de molibdênio e de tungstênio aumentam. Entretanto, a formação de duas fases, uma fase cristalina referente ao níquel e uma segunda fase amorfa formada pela presença do Mo e/ou W, favorece à formação de células galvânicas locais, diminuindo a resistência à corrosão dos revestimentos.

Diferenças significativas entre os ramos anódicos foram observados, principalmente quando os revestimentos de níquel foram comparados aos revestimentos de Ni-Mo. Os revestimentos de Ni-18Mo, Ni-22Mo e Ni-25Mo apresentaram passivação após o potencial de corrosão, com valores de densidade de corrente constantes até -0,5 V. Ressalta-se que diferentes densidades de corrente utilizadas para o preparo das amostras não propiciaram mudanças significativas na densidade de corrente de passivação. Essa passivação pode estar associada à formação de óxidos e/ou de hidróxidos na superfície. Após -0,5 V, foram

observadas duas regiões com elevação dos valores de densidade de corrente: em torno de -0,5 V pode estar relacionada à quebra do filme de passivação e em torno de -0,1 V pode estar associada à formação de novas espécies sobre a superfície do revestimento ou à facilidade de dissolução do mesmo.

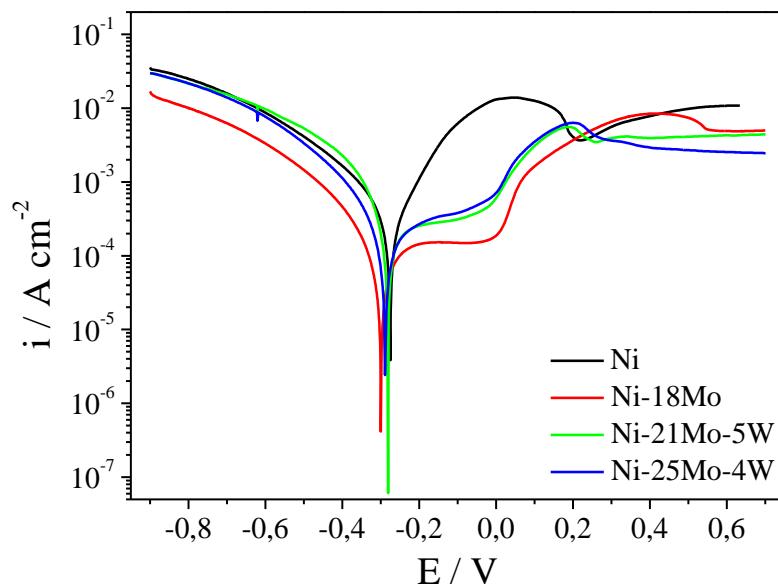
Os revestimentos de Ni-Mo-W e Ni-W também apresentaram passivação no mesmo intervalo de potencial. Entretanto, os valores de densidade de corrente na passivação foram superiores quando comparados aos revestimentos de Ni-18Mo, Ni-22Mo e Ni-25Mo. O aumento nos valores das densidades de corrente anódica foi mais acentuado com o aumento da porcentagem de tungstênio no revestimento (Figura 18b). Os revestimentos de Ni-Mo-W, assim como os de Ni-Mo, apresentaram menor densidade de corrente após a quebra do filme de passivação, associada à maior quantidade de óxidos de molibdênio e de tungstênio, que tornam a superfície menos susceptível à corrosão.

3.2.1.2 Curvas de polarização potenciodinâmica linear em H_2SO_4 0,1 mol dm⁻³

A Figura 19 apresenta as curvas de polarização potenciodinâmica linear em meio de H_2SO_4 0,1 mol dm⁻³ para os revestimentos de Ni, Ni-18Mo, Ni-21Mo-5W, Ni-25Mo-4W obtidos a 30 mA cm⁻². Diferente do que ocorreu no estudo corrosivo desses revestimentos em meio de NaCl, as curvas de polarização em H_2SO_4 apresentaram potenciais de corrosão semelhantes para os revestimentos analisados, todos próximos a -0,3 V. Comparando os resultados, observou-se que os revestimentos analisados em meio ácido são mais nobres que quando analisados em meio de NaCl.

A Figura 20 apresenta as curvas de polarização em meio de H_2SO_4 0,1 mol dm⁻³ para os revestimentos de Ni, Ni-25Mo, Ni-22Mo, Ni-15Mo-4W, Ni-21Mo-5W, Ni-3W e Ni-4W eletrodepositados a 60 mA cm⁻². Os revestimentos de Ni-3W e Ni-4W foram apresentados separadamente para melhor visualização. Comportamento semelhante ao anterior foi observado quanto ao efeito da composição nos potenciais de corrosão dos revestimentos: valores próximos a -0,3 V.

Figura 19 - Curvas de polarização potenciodinâmica linear em meio de H_2SO_4 0,1 mol dm^{-3} a 1 mV s^{-1} para os revestimentos de Ni, Ni-18Mo, Ni-21Mo-5W e Ni-25Mo-4W obtidos a 30 mA cm^{-2}



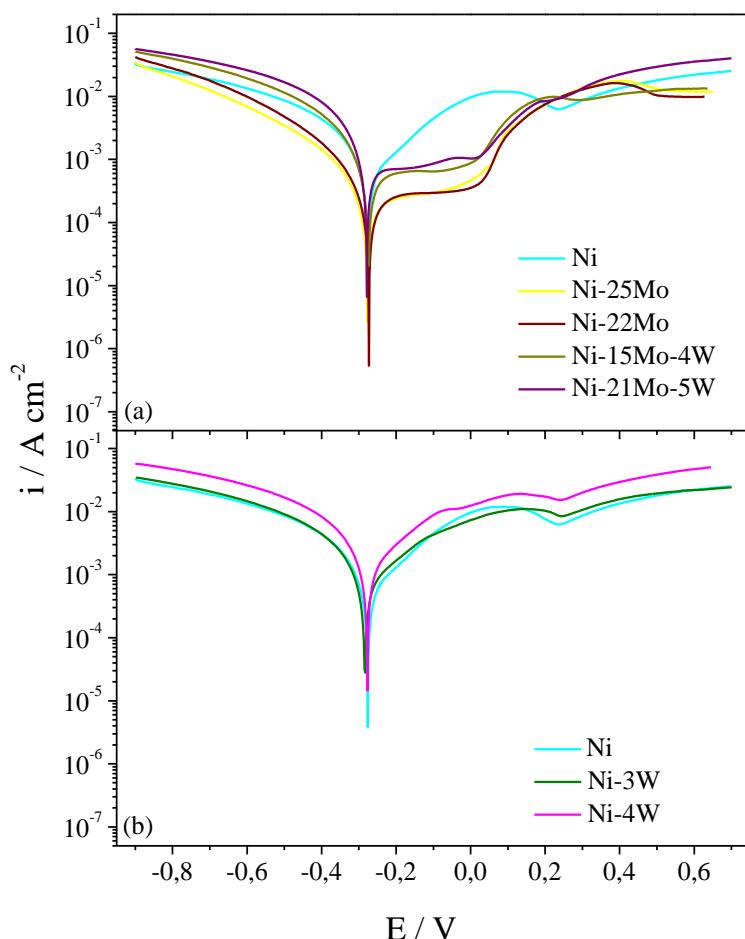
Fonte: Produção do próprio autor

A diferença de comportamento (quanto à variação de potencial de corrosão) dos revestimentos nos dois meios deixou claro que o processo corrosivo abordou mecanismos diferentes. Em meio de NaCl, o aumento da porcentagem de molibdênio e tungstênio de 0 % para 26 % (Mo+W) nos revestimentos deslocou o potencial de corrosão em 110 mV para valores mais negativos (Figura 18a). O aumento da porcentagem de tungstênio para 4 % deslocou o potencial de corrosão também em 110 mV para valores mais negativos (Figura 18b). Em meio ácido, o aumento da porcentagem de molibdênio de 0 % para 25 % e/ou tungstênio de 0 % a 3% não provocou variação no potencial de corrosão que apresentou valor -0,24 V (Figura 20a e 20b).

Os revestimentos de Ni-Mo e Ni-Mo-W apresentaram passivação entre -0,24 V e 0 V, o que não foi observado nos revestimentos de Ni e de Ni-W. A passivação está associada com a formação de filmes de óxidos e/ou hidróxidos sobre o revestimento. O aumento da densidade de corrente após 0 V foi relacionada com a quebra do filme de passivação, com subsequente dissolução dos revestimentos. Para os revestimentos que apresentaram passivação, observou-se que a adição de tungstênio no revestimento não apresentou melhora quando comparados aos revestimentos de Ni-Mo. Maiores valores de densidade de corrente na região de passivação foram perceptíveis para revestimentos de Ni-Mo-W. Os revestimentos de Ni-Mo

apresentaram menores densidades de correntes na região de passivação independente das composições.

Figura 20 - Curvas de polarização potenciodinâmica linear em meio de H_2SO_4 0,1 mol dm^{-3} a 1 mV s^{-1} para os revestimentos de (a) Ni, Ni-25Mo, Ni-22Mo, Ni-15Mo-4W e Ni-21Mo-5W, (b) Ni, Ni-3W e Ni-4W obtidos a 60 mA cm^{-2}



Fonte: Produção do próprio autor

Li-yuan e colaboradores (71) observaram resultados semelhantes em revestimentos de níquel. Eles estudaram revestimentos de Ni obtidos de soluções contendo sulfato de níquel 200 g L^{-1} , cloreto de níquel 30 g L^{-1} , ácido bórico 30 g L^{-1} e sacarina 0-1 g L^{-1} com pH 5 e na temperatura de 50 °C. A densidade de corrente aplicada foi 2,5 A dm^{-2} e os autores utilizaram níquel puro como contra-eletrodo e aço como eletrodo de trabalho. O aumento da concentração de sacarina na solução provocou diminuição no tamanho do cristalito de 2 μm para 16 nm dos revestimentos de Ni. O efeito do tamanho do cristalito no comportamento corrosivo dos revestimentos de níquel em meio NaOH 1%, NaCl 3% e H_2SO_4 1% foi avaliado. Os autores verificaram o comportamento corrosivo por CPPL, com os revestimentos de níquel

apresentando comportamento ativo-passivo nos meios neutro e alcalino, enquanto em meio ácido o revestimento não apresentou passivação. O comportamento passivo nos meios neutro e alcalino ocorreu por causa da estabilidade de filmes de óxidos e hidróxidos de níquel formados sobre a superfície de Ni. O potencial de corrosão deslocou-se para valores mais negativos com a diminuição do tamanho do cristalito nos meios neutro e ácido. Os resultados apresentados pelos autores exibiram concordância com os resultados das CPPL dos revestimentos de Ni do presente trabalho.

A diminuição e o alargamento dos picos dos difratogramas estão relacionados à diminuição dos tamanhos dos cristalitos dos revestimentos, quanto maior for a porcentagem de molibdênio ou de tungstênio. (50, 80) Diversos autores tratam da relação entre o tamanho dos cristalitos e a resistência à corrosão, sugerindo que o potencial de corrosão se torna menos nobre e a densidade de corrente aumenta com a diminuição dos cristalitos. (80, 86, 87) Isso também explica o deslocamento dos potenciais de corrosão para valores mais negativos em meio de NaCl, quando a porcentagem de molibdênio e/ou de tungstênio aumenta no revestimento (Figuras 17 e 18). Os resultados das Tabelas 5 e 6 mostraram que o cristalito diminuiu com o aumento da porcentagem de molibdênio e de tungstênio. Entre os revestimentos binários e ternários, aqueles com menor tamanho do cristalito foram os que apresentaram maiores valores de densidade de corrente anódica.

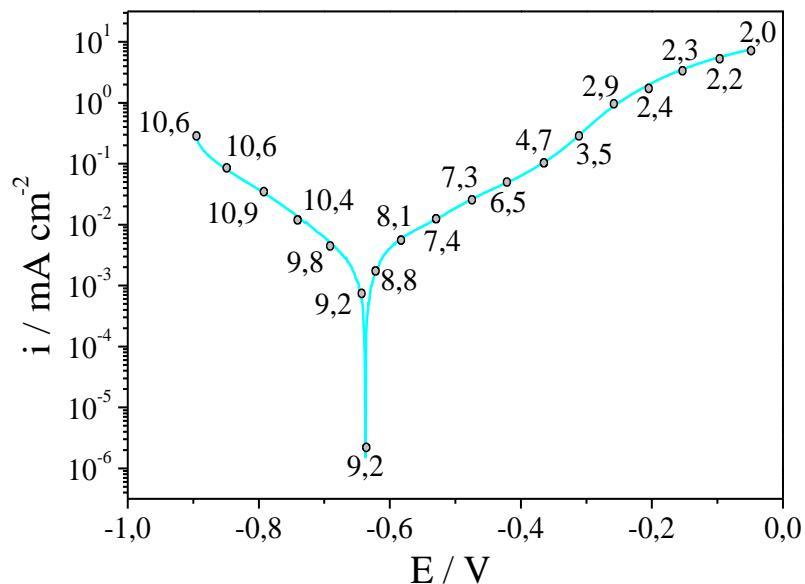
A consideração de dois fatores é de grande importância. O primeiro fator é que a diminuição do tamanho do cristalito contribui para maior taxa de corrosão. O segundo fator é que o efeito da passivação na formação de óxido e/ou hidróxido independente do eletrólito. Isso explica a maior densidade de corrente para os revestimentos de níquel, pois, mesmo apresentando maiores tamanhos de cristalitos, a densidade de corrente é maior, pois não apresentam passivação. Os resultados das CPPL em meio neutro e ácido mostraram que o efeito de passivação do tungstênio não é tão eficaz quanto os efeitos relacionados ao molibdênio.

3.2.1.3 Curvas de polarização potenciodinâmica linear e medidas de pH local

Com o intuito de elucidar os processos eletroquímicos que ocorrem sobre a superfície dos revestimentos contendo Ni, Mo e W, medidas de pH local foram realizadas durante as curvas de polarização potenciodinâmica linear. Como as CPPL se apresentaram de modo semelhante, optou-se por realizar medidas de pH local somente para os revestimentos Ni, Ni-25Mo, Ni-4W e Ni-15Mo-4W. Os valores de pH local são causas e consequências das reações químicas e/ou eletroquímicas que ocorrem na interface revestimento-solução. As

atribuições reacionais com base nos valores de pH local e no potencial aplicado foram realizadas com auxílio dos diagramas de Pourbaix dos metais níquel, molibdênio e tungstênio, obtidos a partir das reações eletroquímicas proposta por Pourbaix. (88) Não foi possível fazer as atribuições reacionais de forma precisa, principalmente quando comparados os potenciais dos diagramas de Pourbaix com os potenciais aplicados, por alguns motivos: as reações ocorreram fora do equilíbrio e os revestimentos de Ni-Mo, Ni-W e Ni-Mo-W não são formados por um único metal. A Figura 21 apresenta a CPPL e os valores de pH local para o revestimento de níquel eletrodepositado a 60 mA cm⁻².

Figura 21 - Medidas de pH local durante a realização da curva de polarização potenciodinâmica linear em meio de NaCl 0,1 mol dm⁻³ a 0,5 mV s⁻¹ para o revestimento de Ni obtido a 60 mA cm⁻²



Fonte: Produção do próprio autor

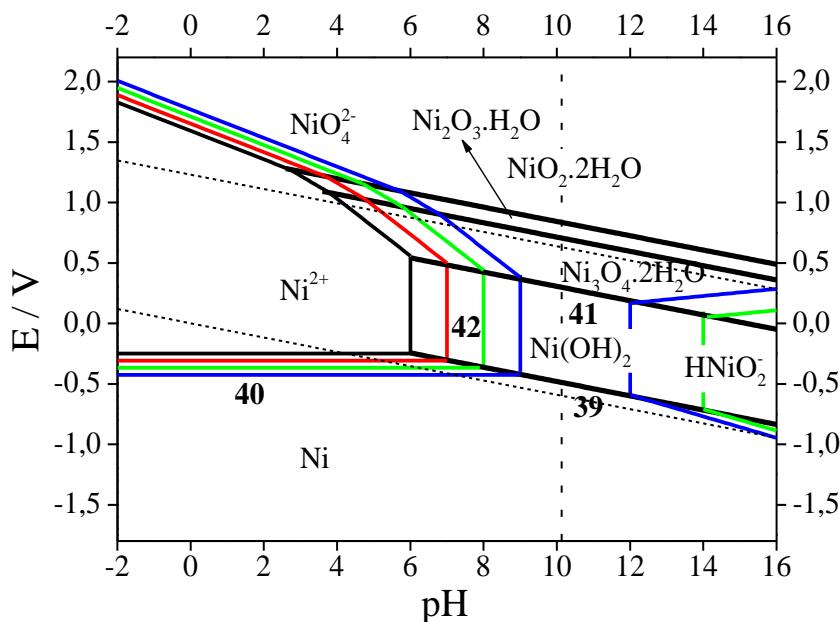
A solução de NaCl 0,1 mol dm⁻³ não foi desaerada. Assim, a corrente catódica foi atribuída à reação de redução do oxigênio, que promoveu aumento do pH interfacial pela formação do íon hidroxila, de acordo com a reação 38:



A variação de pH local entre o potencial de corrosão e o potencial de -0,4 V foi de 9,2 a 6,5. No diagrama de Pourbaix apresentado na Figura 22 para o sistema níquel-água a 25

°C, o aumento do potencial nesse intervalo de pH se refere à oxidação de $\text{Ni}_{(s)}$ a $\text{Ni(OH)}_{2(s)}$, de acordo com as reações 39 e 40.

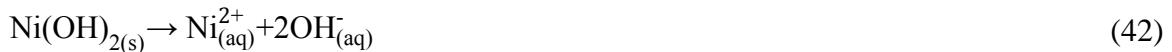
Figura 22 - Diagrama de Pourbaix para o sistema níquel-água a 25 °C. As cores das linhas representam as diferentes concentrações dos íons em mol dm⁻³: 10⁻⁶ (azul), 10⁻⁴ (verde), 10⁻² (vermelho) e 10⁰ (preto)



Fonte: Produção do próprio autor

A partir do potencial de -0,4 V até o final da varredura, houve elevação da densidade de corrente e diminuição rápida dos valores de pH. Em pH ácido, a elevação da densidade de corrente pode ser associada à ruptura do filme de $\text{Ni(OH)}_{2(s)}$, deixando a superfície de $\text{Ni}_{(s)}$ passível de oxidação, de acordo com a reação 40. Reações paralelas como a oxidação do $\text{Ni(OH)}_{2(s)}$ a $\text{Ni}_3\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ (reação 41) podem diminuir o valor do pH na interface revestimento/eletrólito. Além dessas possíveis reações, o meio ácido proporciona a ocorrência da reação de $\text{Ni(OH)}_{2(s)}$ a $\text{Ni}_{(aq)}^{2+}$, como apresentado na reação 42. A oxidação da água pode apresentar pequena contribuição para a rápida diminuição do pH nessa região, como visto na reação 43:



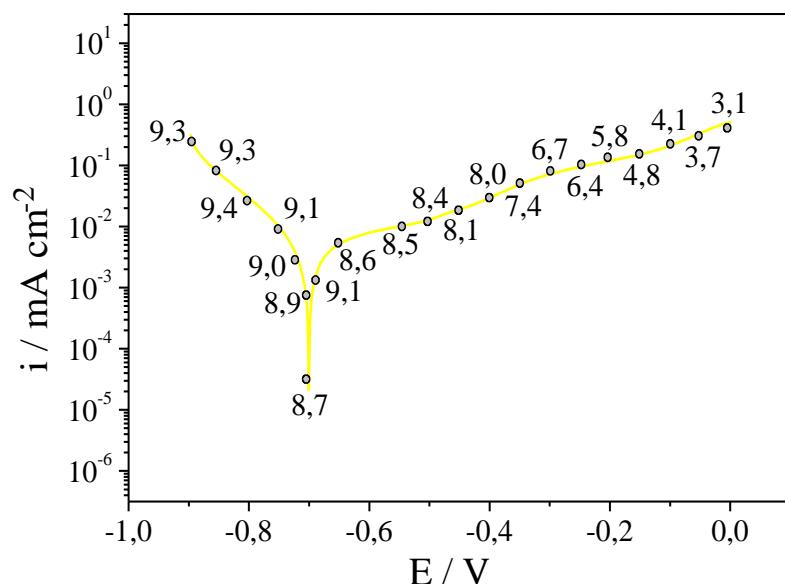


Como já comentado, Li-yaun e colaboradores (71) estudaram revestimentos de Ni em meios alcalino, neutro e ácido. Eles afirmaram, a partir de medidas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X, que há a formação de Ni(OH)_2 e de NiO em meio de NaCl. Em meio ácido, o revestimento não apresentou passivação, o que facilitou a dissolução do níquel. Os autores propuseram o mecanismo de corrosão do níquel em meio neutro, de acordo com as reações 44, 45 e 46.



Analizando as medidas de CPPL para o revestimento Ni-25Mo apresentada na Figura 23, do potencial de corrosão até $-0,4$ V, notou-se que o pH local variou de 9,0 a 8,0.

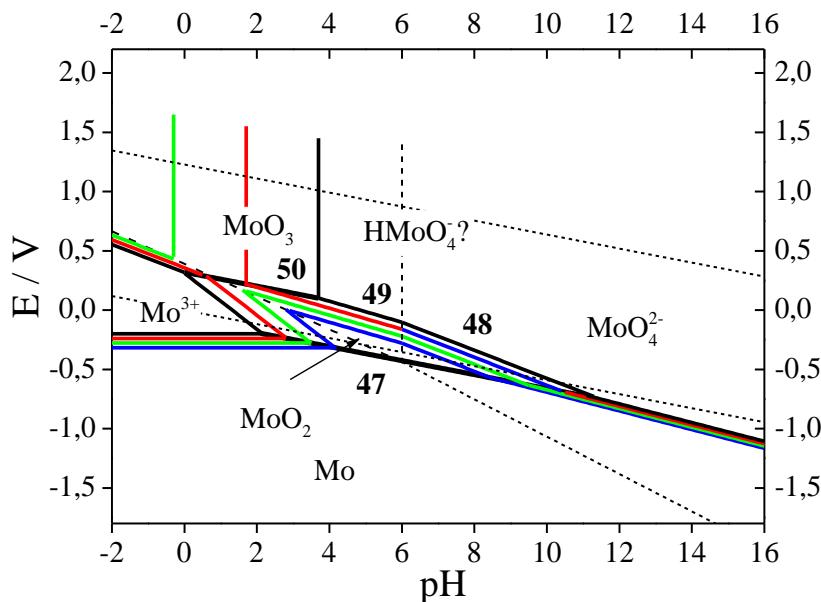
Figura 23 - Medidas de pH local durante a realização da curva de polarização potenciodinâmica linear em meio de NaCl 0,1 mol dm⁻³ a 0,5 mV s⁻¹ para o revestimento de Ni-25Mo obtido a 60 mA cm⁻²



Fonte: Produção do próprio autor

Comparando essa região de potencial com a da Figura 21, observou-se menor variação de pH. Pelo diagrama de Pourbaix exibido na Figura 24, concluiu-se que houve a formação de filme como $\text{MoO}_{2(\text{s})}$ a partir do $\text{Mo}_{(\text{s})}$, exemplificado pela reação 47.

Figura 24 - Diagrama de Pourbaix para o sistema molibdênio-água a 25 °C. As cores das linhas representam as diferentes concentrações dos íons em mol dm⁻³: 10⁻⁶ (azul), 10⁻⁴ (verde), 10⁻² (vermelho) e 10⁰ (preto)



Fonte: Produção do próprio autor

Entre -0,40 V e -0,15 V, houve elevação da densidade de corrente e diminuição rápida dos valores de pH da interface de 8,0 para 4,8. Neste intervalo de pH, a oxidação do $\text{MoO}_{2(\text{s})}$ pode formar as espécies $\text{MoO}_{4(\text{aq})}^{2-}$ e $\text{HMnO}_{4(\text{aq})}^{-}$, como descrito nas reações 48 e 49. Essas reações, juntamente com as reações 39 a 43 propostas para o revestimento de níquel, podem contribuir para o aumento da densidade de corrente e diminuição do pH. De -0,15 V até o final da varredura, observou-se novo aumento da densidade de corrente e contínua diminuição do pH. Esse comportamento pode estar relacionado à reações como a oxidação do $\text{MoO}_{2(\text{s})}$ a $\text{MoO}_{3(\text{s})}$ (reação 50) e, possivelmente, à oxidação da água.

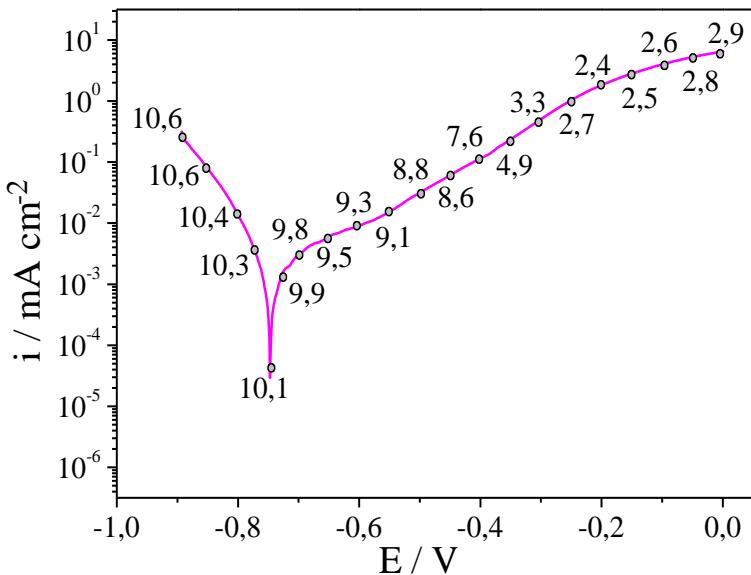




Badawy e Al-Kharafi (89) analisaram o comportamento corrosivo e de passivação do molibdênio em soluções com diferentes valores de pH, propondo que em meio ácido o filme de passivação consistia principalmente de MoO_2 e de MoO_3 . Os autores relataram que os óxidos de molibdênio em meio ácido são principalmente constituídos de MoO_2 , MoO_3 e Mo(OH)_3 e que são relativamente mais estáveis. Ainda segundo os autores, MoO_2 também é estável em meio neutro. A maior quantidade dos óxidos em meio ácido justificou a menor densidade de corrente de passivação para os revestimentos e a menor densidade de corrente dos revestimentos de Ni-Mo e Ni-Mo-W em meio de NaCl, quando os valores de potencial foram elevados.

CPPL acompanhadas das medidas de pH local para Ni-4W, como ilustrado pela Figura 25, sugerem que as reações propostas estão relacionadas às espécies de tungstênio, e possível também a ocorrência das reações 39 a 43.

Figura 25 - Medidas de pH local durante a realização da curva de polarização potenciodinâmica linear em meio de NaCl 0,1 mol dm⁻³ a 0,5 mV s⁻¹ para o revestimento de Ni-4W obtido a 60 mA cm⁻²



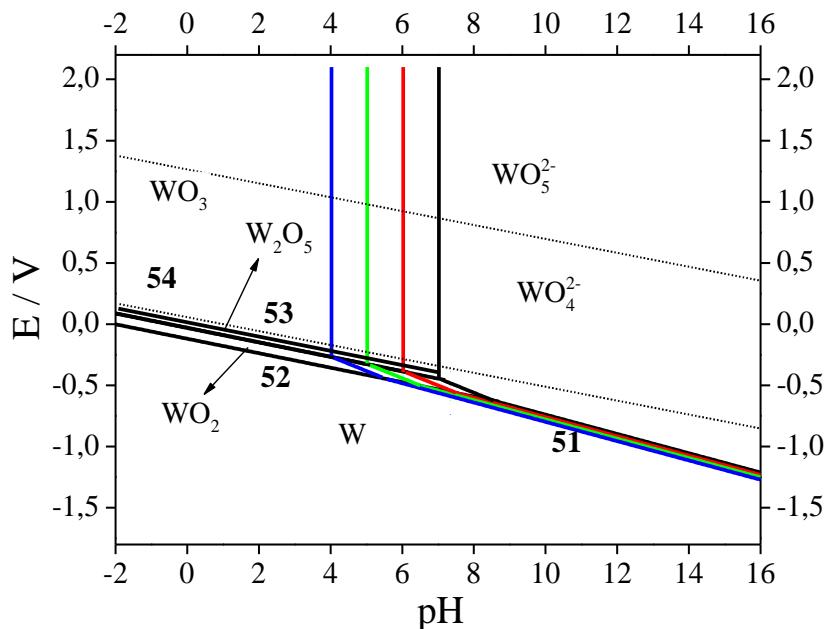
Fonte: Produção do próprio autor

As análises para esse revestimento, bem como para Ni-25Mo, são complexas, pois a variação de densidade de corrente ou de pH local está relacionada a processos eletroquímicos e/ou químicos do níquel e o tungstênio. Essa curva de polarização exibiu três regiões. A

primeira compreendida do potencial de corrosão até $-0,55$ V, a segunda de $-0,55$ V a $-0,35$ V e a terceira de $-0,35$ V até o final da varredura. Na primeira região, o pH local variou de 10,0 a 9,0. Na segunda e terceira regiões, o pH local variou de 9,0 a 5,0 e de 5,0 a 3,0, respectivamente.

Analizando o diagrama de Pourbaix para o sistema tungstênio-água a 25°C apresentado na Figura 26, observa-se que no intervalo de pH entre 5 e 14, a dissolução do $\text{W}_{(s)}$ a $\text{WO}_{4(aq)}^{2-}$ (reação 51) é favorecida. Na faixa de pH de 0 a 8,5, a oxidação do $\text{W}_{(s)}$ a $\text{WO}_{2(s)}$ (reação 52) ocorre preferencialmente. Considerando a interseção entre esses dois intervalos de pH, 5,0 a 8,5, é possível as ocorrências das reações 51 e 52. Os limites desse intervalo podem variar dependendo da concentração do íon tungstato na interface eletrodo-solução. Assim, na primeira região da curva de polarização, a reação 51 é favorecida, enquanto as reações 51 e 52 são favorecidas na segunda região. Na terceira região apenas a reação 52 é favorecida.

Figura 26 - Diagrama de Pourbaix para o sistema tungstênio-água a 25°C . As cores das linhas representam as diferentes concentrações do íons em mol dm^{-3} : 10^{-6} (azul), 10^{-4} (verde), 10^{-2} (vermelho); 10^0 (preto)



Fonte: Produção do próprio autor

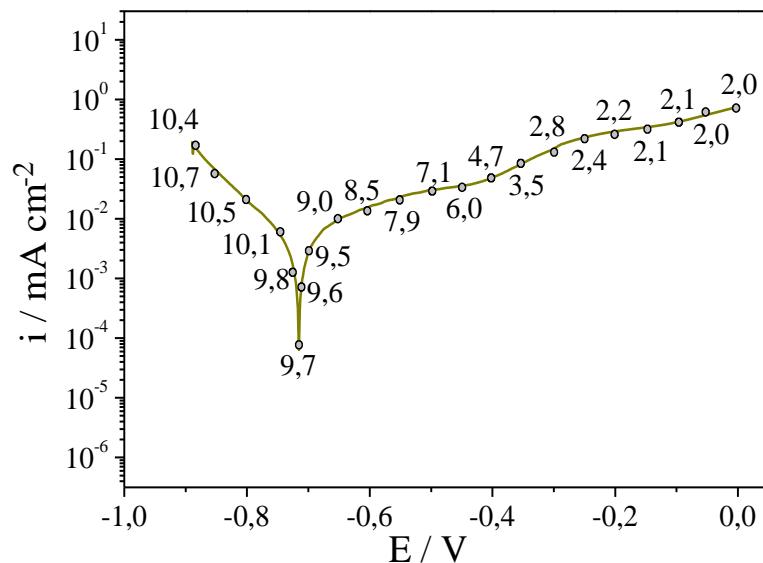
A oxidação do $\text{WO}_{2(s)}$ a $\text{W}_2\text{O}_{5(s)}$ (reação 53) e depois a $\text{WO}_{3(s)}$ (reação 54) pode ocorrer na terceira região da curva de polarização. Entretanto, a quantidade $\text{W}_2\text{O}_{5(s)}$ deve ser reduzida, pois seu domínio de estabilidade é pequeno, oxidando-se a $\text{WO}_{3(s)}$. Anik e colaboradores (90) avaliaram a maior estabilidade dos óxidos de tungstênio em meios ácidos

ou levemente alcalino, concluindo que essa reação de dissolução ocorre em meio alcalino formando íons tungstatos.



A última análise de pH local é referente ao revestimento de Ni-15Mo-4W, apresentado na Figura 27. Os valores de pH possuem a mesma tendência observada nas demais curvas de polarização. As reações que podem ocorrer nessa nova superfície são as descritas antes (reações 39 a 54). Observou-se pH local alcalino entre o potencial de corrosão e -0,4 V, sugerindo a formação de MoO₂ e de WO₂, seguida da dissolução a íons molibdato e tungstato.

Figura 27 - Medidas de pH local durante a realização da curva de polarização potenciodinâmica linear em meio de NaCl 0,1 mol dm⁻³ a 0,5 mV s⁻¹ para o revestimento de Ni-15Mo-4W obtido a 60 mA cm⁻²



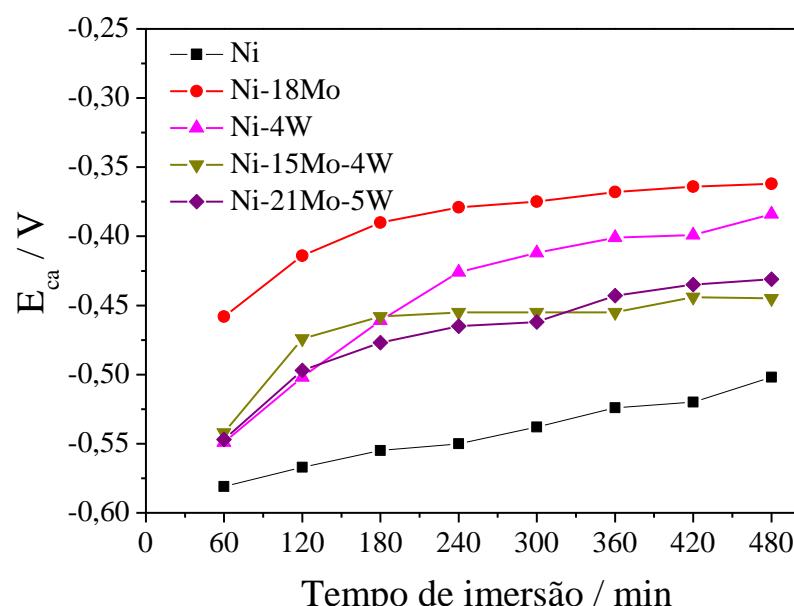
Fonte: Produção do próprio autor

3.2.2 Medidas de potencial de circuito aberto

3.2.2.1 Medidas de potencial de circuito aberto em NaCl 0,1 mol dm^{-3}

A corrosão dos revestimentos de Ni, Ni-18Mo, Ni-4W, Ni-15Mo-4W e Ni-21Mo-5W também foi avaliada com o tempo de imersão em NaCl 0,1 mol dm^{-3} em potencial de circuito aberto (E_{ca}). Os resultados de E_{ca} com o tempo de imersão estão apresentados na Figura 28. De acordo com os valores de E_{ca} , todos os revestimentos apresentaram superfícies mais nobres com o tempo de imersão. Nos primeiros 180 min, maior variação do E_{ca} foi observada para os revestimentos binários e ternários. Após 180 min, não se observou variações acentuadas neste parâmetro. O revestimento de níquel apresentou constância nos valores de E_{ca} . O revestimento de Ni-4W apresentou maior variação de E_{ca} , aproximadamente 160 mV, enquanto os outros revestimentos apresentaram variação média de 100 mV. Os diferentes comportamentos observados são consequência da formação de diferentes espécies sobre os revestimentos, tais como óxidos e/ou hidróxidos que podem limitar cineticamente a dissolução dos revestimentos. A superfície do revestimento de Ni-18Mo apresentou potenciais mais nobres, em comparação com os outros revestimentos, possivelmente devido à maior estabilidade do filme formado.

Figura 28 - Variação do potencial de circuito aberto com o tempo de imersão em meio de NaCl 0,1 mol dm^{-3} para os revestimentos de Ni, de Ni-18Mo, de Ni-4W, de Ni-15Mo-4W e de Ni-21Mo-5W



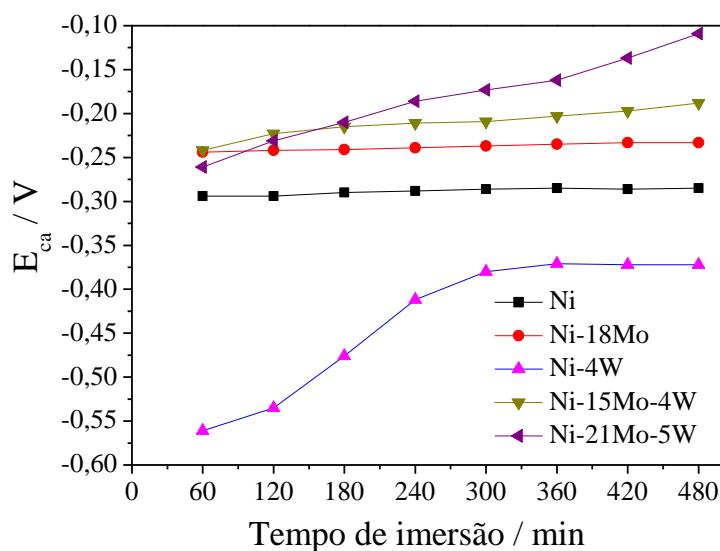
Fonte: Produção do próprio autor

3.2.2.2 Medidas de potencial de circuito aberto em H_2SO_4 0,1 mol dm⁻³

A corrosão dos revestimentos de Ni, Ni-18Mo, Ni-4W, Ni-15Mo-4W e Ni-21Mo-5W também foi avaliada com o tempo de imersão em H_2SO_4 0,1 mol dm⁻³ em E_{ca} , com os resultados sendo apresentados na Figura 29.

Observou-se que as superfícies dos revestimentos tornaram-se mais nobres com o tempo de imersão em meio ácido. Os revestimentos de Ni, Ni-18Mo, Ni-15Mo-4W e Ni-21Mo-5W apresentaram a variação do E_{ca} com o tempo constante. O revestimento de Ni-4W apresentou maior variação de E_{ca} , aproximadamente 190 mV, e menores potenciais caracterizando filmes menos nobres em meio ácido. Após 300 min de imersão, o revestimento de Ni-4W não apresentou variação no E_{ca} , implicando em maior estabilidade.

Figura 29 - Variação do potencial de circuito aberto com o tempo de imersão em meio de H_2SO_4 0,1 mol dm⁻³ para os revestimentos de Ni, de Ni-18Mo, de Ni-4W, de Ni-15Mo-4W e de Ni-21Mo-5W



Fonte: Produção do próprio autor

As superfícies dos revestimentos apresentaram potenciais mais nobres em meio ácido. Os resultados obtidos das CPPL estão em concordância com os resultados de E_{ca} . Para os revestimentos ternários em meio ácido, observou-se que o aumento da porcentagem metálica (% Mo+W) promoveu o aumento dos potenciais após 180 min.

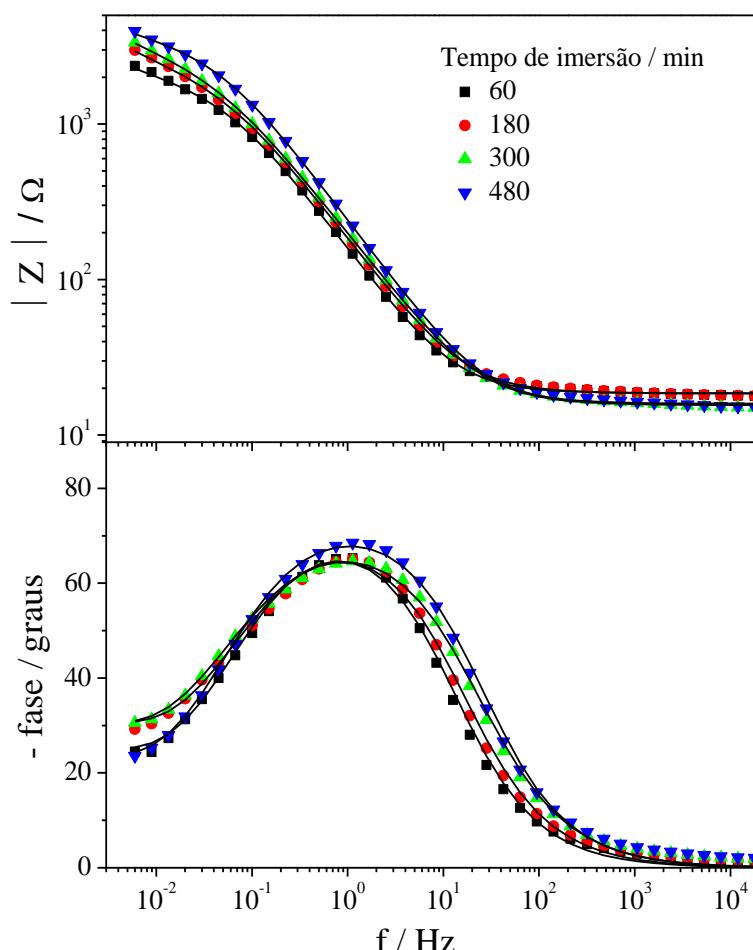
3.2.3 Ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica

3.2.3.1 Ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica em NaCl 0,1 mol dm^{-3}

Com o objetivo de analisar a influência dos diferentes metais nos revestimentos, ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) em E_{ca} foram realizados em NaCl 0,1 mol dm^{-3} . As medidas de EIE foram realizadas a cada 60 minutos de imersão por 480 minutos. Entretanto, apenas os espectros obtidos em 60, 180, 300 e 480 minutos foram necessários apresentar.

Os diagramas de Bode para revestimento de níquel eletrodepositado a 30 mA cm^{-2} estão apresentados na Figura 30.

Figura 30 - Espectros de impedância eletroquímica experimentais (símbolos) obtidos em potencial de circuito aberto para o revestimento de Ni eletrodepositado em 30 mA cm^{-2} com diferentes tempos de imersão em meio de NaCl 0,1 mol dm^{-3} . As linhas sólidas são os ajustes a partir do circuito elétrico equivalente

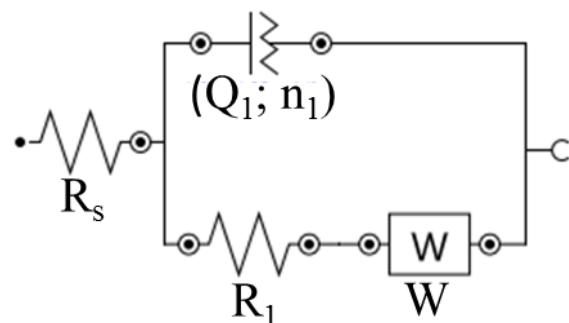


Fonte: Produção do próprio autor

Observou-se uma constante de tempo com frequência máxima (f_{MAX}) em 1,129 Hz e defasagem máxima (θ_{MAX}) igual a $-67,8^\circ$. Com o aumento do tempo de imersão não foi observada mudança no perfil do diagrama de Bode e no valor da θ_{MAX} . Um aumento do módulo de impedância de $2362\ \Omega$ para $3957\ \Omega$ ocorreu em baixas frequências, demonstrando que a superfície do revestimento de níquel apresenta maior resistência à transferência de carga com o tempo de imersão.

Tendo como proposta a formação de óxidos e/ou hidróxido sobre as superfícies dos revestimentos, torna-se necessário uma analogia entre um sistema eletroquímico, onde ocorrem reações eletroquímicas na interface eletrodo-solução, e um circuito eletrônico, conhecido como circuito elétrico equivalente (CEE), que consiste de combinações específicas de resistores e capacitores. Utilizando o programa NOVA, foi possível a obtenção de um número mínimo de elementos no CEE, com valores baixos de erro χ^2 ($\chi^2 \leq 2,0 \times 10^{-3}$) e dos erros associados a cada elemento do circuito, que, em sua maioria, foram menores que 5 %. Os ajustes foram baseados no modelo Boukamp. (91) O CEE apresentado na Figura 31 foi utilizado para ajustes dos dados experimentais de EIE do revestimento de níquel. As curvas dos ajustes dos espectros de $|Z|$ vs. f e θ vs. f referentes ao revestimento de Ni imerso em $\text{NaCl } 0,1\ \text{mol dm}^{-3}$ estão apresentadas na Figura 30.

Figura 31 - Circuito elétrico equivalente $R_s(Q_1[R_1W])$ utilizado para ajustes dos espectros de impedância eletroquímica



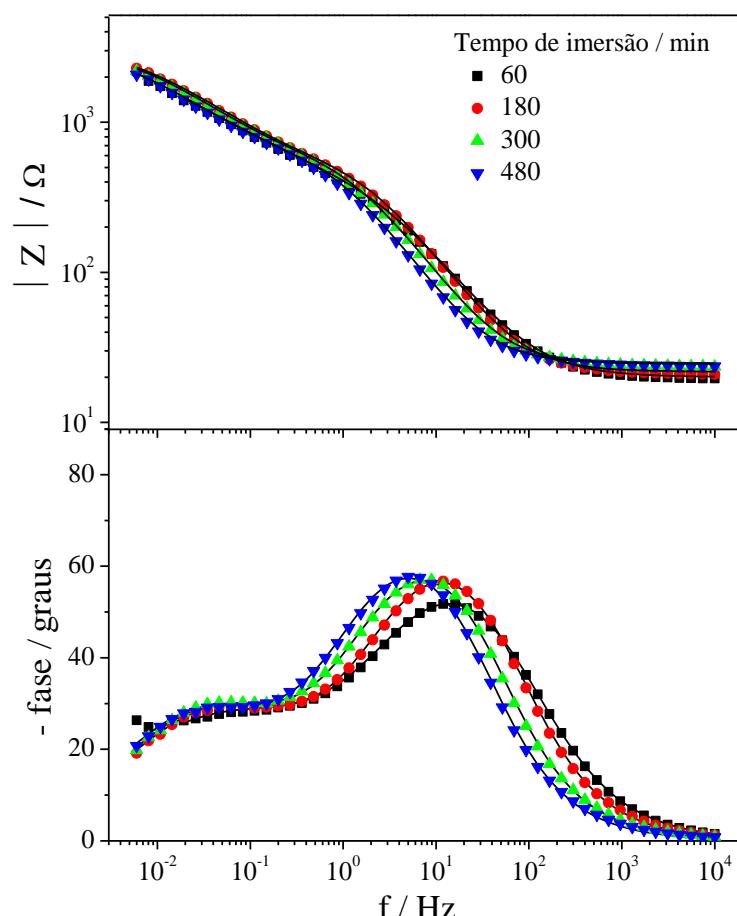
Fonte: Produção do próprio autor

O CEE proposto para o revestimento de níquel imerso em $\text{NaCl } 0,1\ \text{mol dm}^{-3}$ foi $R_s(Q_1[R_1W])$, conhecido como circuito de Randles. (92) Na sequência dos componentes dos circuito de Randles tem-se as seguintes representações: resistência da solução (R_s), elemento de fase constante (CPE, do inglês *constant phase element*) representando a capacidade da dupla camada elétrica, resistência à transferência de carga na dupla camada elétrica (R_1) e

impedância de Warburg (W) representando processo difusional. As respostas capacitivas geralmente não são ideais, devido à heterogeneidade da superfície do revestimento. Por esse motivo e visando a qualidade do ajuste dos espectros, foi necessária a introdução de um componente no CEE conhecido como CPE. Essa impedância pode ser definida por $Z_{(CPE)} = [Q(j\omega)^n]^{-1}$, onde Q é uma constante, ω é a frequência angular e n é conhecido como a potência do CPE. O fator n é um parâmetro que possui valores entre -1 e 1: n = -1 é característico de indutor, n = 1 é característico de capacitor, n = 0 corresponde a resistor e n = 0,5 representa a impedância de Warburg com características difusionais. (93-96) Os valores dos componentes do circuito serão discutos em tópicos posteriores.

A análise dos espectros de impedância para o revestimento de Ni-18Mo eletrodepositado a 30 mA cm⁻² pode ser realizada na Figura 32.

Figura 32 - Espectros de impedância eletroquímica experimentais (símbolos) obtidos em potencial de circuito aberto para o revestimento de Ni-18Mo eletrodepositado a 30 mA cm⁻² com diferentes tempos de imersão em meio de NaCl 0,1 mol dm⁻³. As linhas sólidas são os ajustes a partir do circuito elétrico equivalente

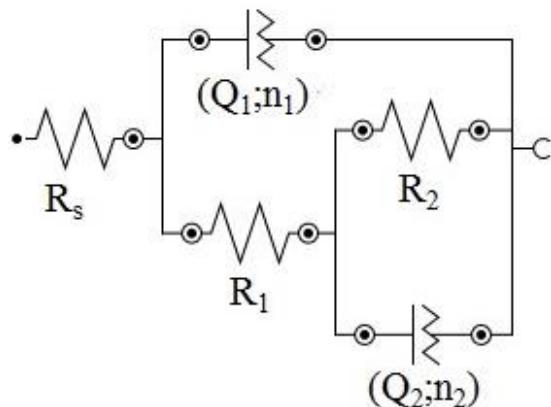


Fonte: Produção do próprio autor

Nos espectros de impedância do revestimento de Ni-18Mo foram observadas duas constantes de tempo. Uma em frequências médias (FM) centrada em 12,01 Hz e outra em frequências baixas (FB) centrada em 34,30 mHz, caracterizando dois processos com cinéticas diferentes. A f_{MAX} do processo em FM diminui de 12,01 Hz para 5,00 Hz com o aumento do tempo de imersão. O valor da θ_{MAX} do processo em FM aumentou de $-51,7^\circ$ para $-57,4^\circ$ com o tempo de imersão, enquanto o valor da θ_{MAX} ($-29,4^\circ$) do processo em FB, assim como a f_{MAX} , não apresentou mudanças. O sinal negativo na defasagem foi apenas efeito matemático, não representado necessariamente algo físico. Outra observação possível é que a θ_{MAX} em FM foi maior que a θ_{MAX} em FB, indicando que a constante de tempo em FM pode estar associada ao filme de passivação formado sobre o revestimento. A constante de tempo localizada em FM indicou que o processo sobre o filme de passivação possui cinética mais rápida quando comparada à cinética dos processos sobre o revestimento. O deslocamento da θ_{MAX} em FM para menores valores de frequência sugere cinética mais lenta com o aumento do tempo de imersão e consequente aumento da resistência à corrosão. (97)

O CEE proposto para o revestimento de Ni-18Mo imerso em NaCl 0,1 mol dm⁻³ foi $R_s(Q_1[R_1(Q_2R_2)])$, onde na sequência tem-se as seguintes representações: resistência da solução (R_s), elemento de fase constante (CPE₁) representando a capacitância da dupla camada elétrica, resistência à transferência de carga na dupla camada elétrica (R_1), a capacitância do revestimento (CPE₂) e a resistência do revestimento (R_2). O CEE apropriado está apresentado na Figura 33.

Figura 33 - Circuito elétrico equivalente $R_s(Q_1[R_1(Q_2R_2)])$ utilizado para ajustes dos espectros de impedância eletroquímica

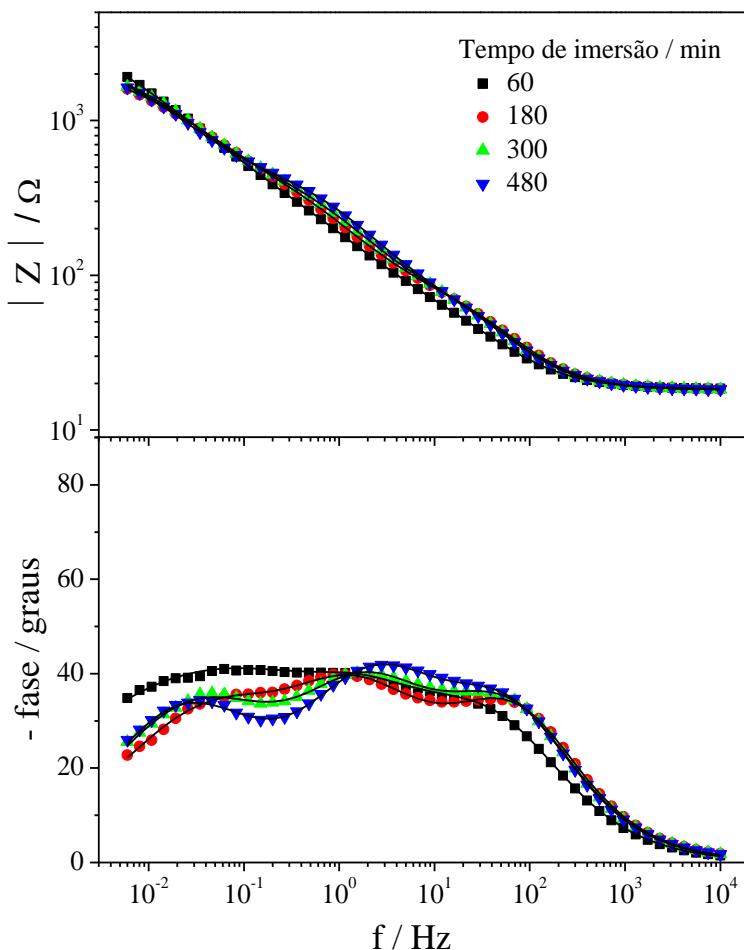


Fonte: Produção do próprio autor

O CEE que satisfez o critério para o sistema do Ni-18Mo foi utilizado para os ajustes dos dados experimentais. As curvas dos ajustes dos espectros para os revestimento Ni-18Mo estão apresentadas na Figura 32.

Os espectros de impedância do revestimento de Ni-25Mo-4W eletrodepositado a 30 mA cm⁻² foram apresentados na Figura 34. Três constantes de tempo foram observadas. A primeira em frequências altas (FA) centrada em 69,40 Hz, a segunda em FM centrada em 1,16 Hz e a terceira em FB centrada em 34,67 mHz. Três processos com cinéticas diferentes foram considerados e, com o aumento do tempo de imersão, maior definição das constantes de tempo foi notada. As θ_{MAX} apresentaram valores iguais $-34,50^\circ$, $-42,00^\circ$ e $-33,80^\circ$ nas FA, FM e FB, respectivamente. Ressalta-se que valores menores que -90° indicam que as superfícies não são idealmente capacitivas, apresentando-se susceptíveis à corrosão. (93, 94)

Figura 34 - Espectros de impedância eletroquímica experimentais (símbolos) obtidos em potencial de circuito aberto para o revestimento de Ni-25Mo-4W eletrodepositado a 30 mA cm⁻² com diferentes tempos de imersão em meio de NaCl 0,1 mol dm⁻³. As linhas sólidas são os ajustes a partir do circuito elétrico equivalente

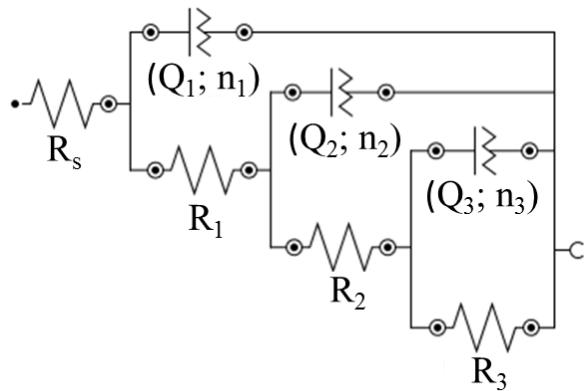


Fonte: Produção do próprio autor

A observação de três processos revelou o contato da solução de NaCl com três superfícies diferentes. (98) O processo sobre a superfície do revestimento foi associado à constante de tempo em FB. O processo sobre a primeira camada de passivação foi relacionado com a constante de tempo em FM. O processo sobre a segunda camada de passivação formada foi relacionado à constante de tempo em FA. A porosidade pode contribuir para tal resultado. (7)

O CEE proposto para o revestimento de Ni-25Mo-4W imerso em NaCl 0,1 mol dm⁻³ foi $R_s(Q_1[R_1(Q_2[R_2(Q_3R_3)])])$, onde na sequência tem-se as seguintes representações: resistência da solução (R_s), elemento de fase constante (CPE_1) e resistência à transferência de carga (R_1) referente à segunda camada de óxido e/ou hidróxido sobre o revestimento, elemento de fase constante (CPE_2) e a resistência à transferência de carga (R_2) referente à primeira camada de óxido e/ou hidróxido sobre o revestimento e elemento de fase constante (CPE_3) e a resistência à transferência de carga (R_3) referente ao revestimento (Figura 35).

Figura 35 - Circuito elétrico equivalente $R_s(Q_1[R_1(Q_2[R_2(Q_3R_3)])])$ utilizado para ajustes dos espectros de impedância eletroquímica

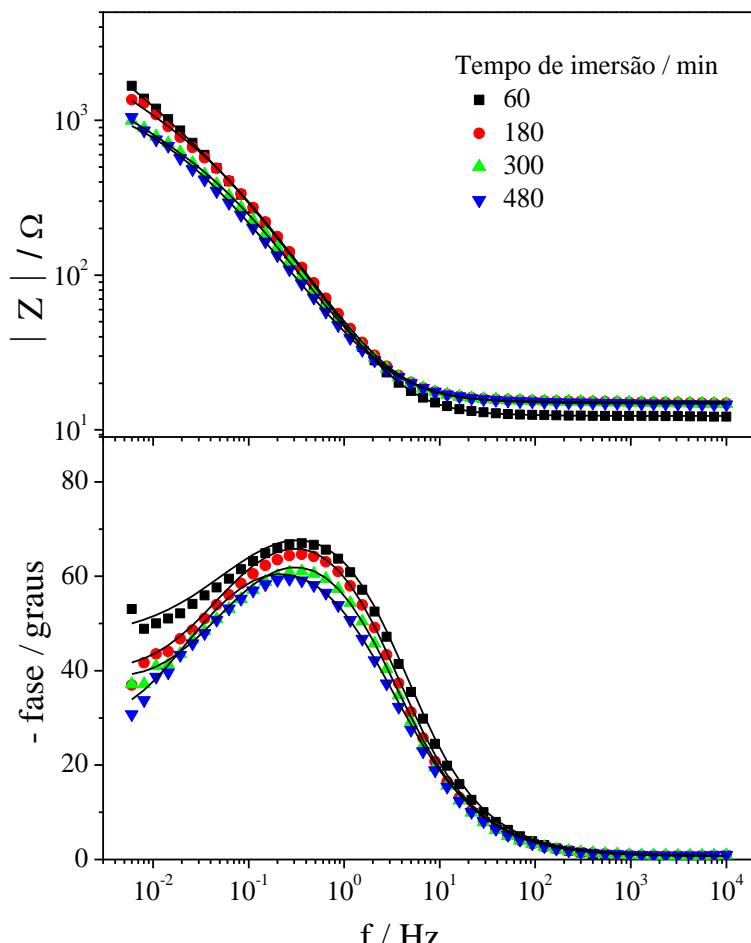


Fonte: Produção do próprio autor

O CEE apropriado para o sistema Ni-25Mo-4W foi utilizado para ajuste dos dados experimentais. As curvas dos ajustes dos espectros de $|Z|$ vs. f e θ vs. f estão apresentadas na Figura 34.

A análise dos espectros de impedância para o revestimento de níquel eletrodepositado a 60 mA cm⁻² e imerso em meio de NaCl 0,1 mol dm⁻³ pode ser realizada na Figura 36, para avaliar o efeito da densidade de corrente nas características dos revestimentos.

Figura 36- Espectros de impedância eletroquímica experimentais (símbolos) obtidos em potencial de circuito aberto para o revestimento de Ni eletrodepositado a 60 mA cm^{-2} e com diferentes tempos de imersão em meio de $\text{NaCl } 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ em. As linhas sólidas são os ajustes a partir do circuito elétrico equivalente



Fonte: Produção do próprio autor

Os espectros de $|Z|$ vs. f mostraram que os revestimentos de níquel obtidos a 30 mA cm^{-2} (Figura 30) e 60 mA cm^{-2} (Figura 36) possuem comportamentos diferentes nos valores de $|Z|$. Os valores de $|Z|$ para os revestimentos obtidos a 30 mA cm^{-2} aumentaram com o tempo de imersão de 2362Ω para 3957Ω , enquanto para os revestimentos obtidos a 60 mA cm^{-2} ocorreu diminuição de 1668Ω para 1047Ω nos valores de $|Z|$. Esses valores mostraram que independente do tempo de imersão o revestimento de Ni obtido a 30 mA cm^{-2} é mais resistivos que os revestimentos obtidos a 60 mA cm^{-2} . Os valores de θ_{MAX} entre os dois revestimentos foram similares. A f_{MAX} da constante de tempo foi 360 mHz para níquel obtido a 60 mA cm^{-2} enquanto que a f_{MAX} para níquel obtido a 30 mA cm^{-2} foi $1,129 \text{ Hz}$. Isso indicou cinética menor para o revestimento de Ni obtido a 60 mA cm^{-2} quando comparado ao obtido a 30 mA cm^{-2} . A diferença de comportamento com o tempo de imersão em NaCl pode estar

associada às diferenças na estrutura cristalina, pois o revestimento de níquel obtido a 30 mA cm⁻² apresentou menor tamanho do cristalito que o obtido a 60 mA cm⁻², 28,4 nm e 39,3 nm, respectivamente (Tabelas 5 e 6).

O CEE proposto para o revestimento de níquel eletrodepositado a 60 mA cm⁻² imerso em NaCl 0,1 mol dm⁻³ foi $R_s(Q_1[R_1W])$, onde tem-se as mesmas representações propostas para o revestimento de níquel eletrodepositado a 30 mA cm⁻² (Figura 31). As curvas referentes aos ajustes foram apresentadas na Figura 36.

Os espectros de impedância para o revestimento de Ni-25Mo eletrodepositado a 60 mA cm⁻² foi apresentado na Figura 37. Assim como revestimento de Ni-18Mo obtidos a 30 mA cm⁻² (Figura 32), observou-se duas constantes de tempo. Uma constante de tempo foi observada em FM centrada em 5,65 Hz e outra em FB centrada em 45,00 mHz caracterizando dois processos de cinéticas diferentes sobre a superfície do revestimento.

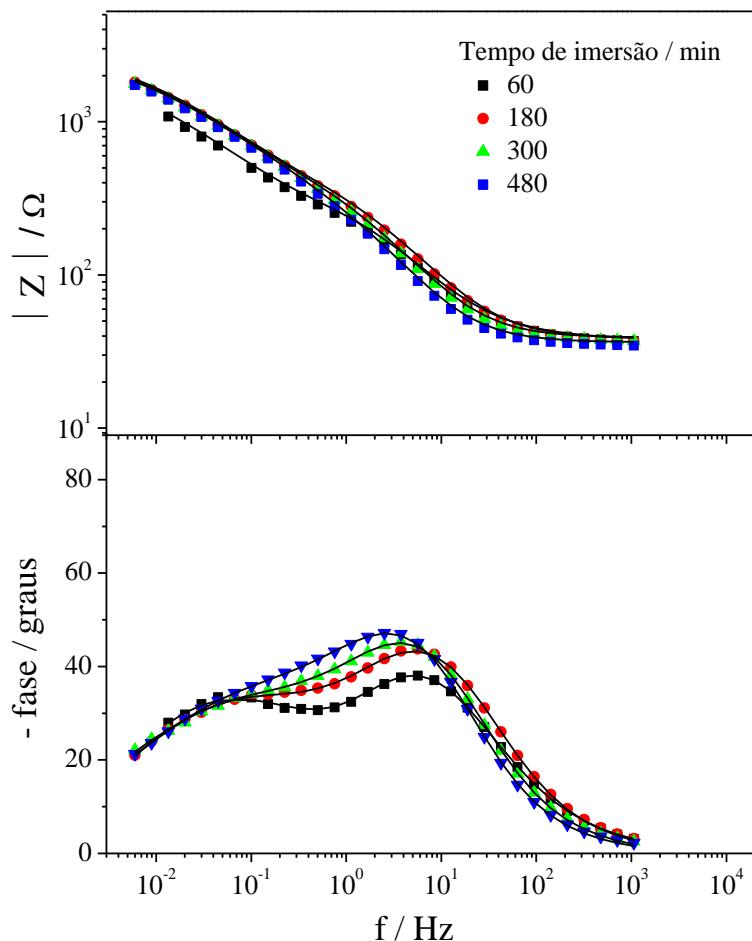
O valor de f_{MAX} diminuiu de 5,66 Hz para 2,53 Hz e a θ_{MAX} aumentou de -38° para -47° em FM com o tempo de imersão. Não foi observado variação na f_{MAX} e na θ_{MAX} (-32°) em FB. Variação de 1287 Ω (60min) para 1737 Ω (480 min) nos valores do |Z| em FB com tempo de imersão foi observada. A Figura 37 mostrou que com 180 min de imersão não se observa variação no valor de |Z| em FB.

O aumento dos valores da θ_{MAX} em FM para os revestimentos de Ni-18Mo e de Ni-25Mo indicou aumento da resistência à corrosão do filme de passivação com o tempo de imersão. (97) Quando comparados os valores de θ_{MAX} e em FM dos revestimentos de Ni-18Mo e de Ni-25Mo notou-se maior defasagem para o filme de passivação do revestimento de Ni-18Mo, indicando maior resistência à corrosão do filme de passivação formado.

Como já comentado, os efeitos do tamanho do cristalito e da passivação afetam as características anticorrosivas dos revestimentos. Em função do maior teor de molibdênio no revestimento de Ni-25Mo era de se esperar maior resistência do filme de passivação. A influência do tamanho do cristalito deve ser considerado como fator preponderante. As Tabelas 5 e 6 apresentaram tamanho do cristalito do revestimento de Ni-18Mo eletrodepositado a 30 mA cm⁻² igual a 5,6 nm, enquanto o revestimento de Ni-25Mo eletrodepositado a 60 mA cm⁻² apresentou tamanho igual a 7,2 nm. O menor tamanho do cristalito favorece menor razão: área do cristalito/área do contorno do cristalito. Uma menor razão promove aumento no número de sítios, favorecendo formação contínua e rápida do filme de passivação. Isso explica os resultados observados nos espectros de impedância e nas curvas de polarização desses dois

revestimentos e também o efeito da densidade de corrente aplicada para obtenção dos revestimentos. (71)

Figura 37 - Espectros de impedância eletroquímica experimentais (símbolos) obtidos em potencial de circuito aberto para o revestimento de Ni-25Mo eletrodepositado a 60 mA cm^{-2} com diferentes tempos de imersão em meio de $\text{NaCl } 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. As linhas sólidas são os ajustes a partir do circuito elétrico equivalente

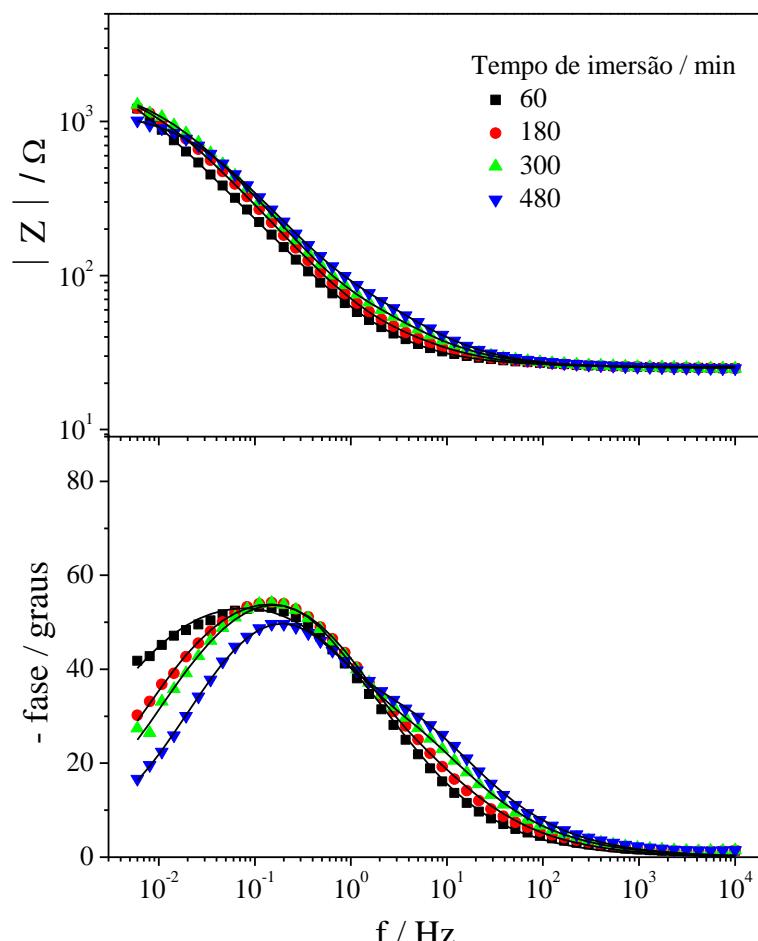


Fonte: Produção do próprio autor

O CEE proposto para o revestimento de Ni-25Mo eletrodepositado a 60 mA cm^{-2} imerso em $\text{NaCl } 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ foi $R_S(Q_1[R_1(Q_2R_2)])$, onde na sequência tem-se as mesmas representações propostas para o revestimento de Ni-18Mo eletrodepositado a 30 mA cm^{-2} (Figura 33).

As análises dos espectros de impedância para os revestimentos de Ni-3W e de Ni-4W eletrodepositados a 60 mA cm^{-2} podem ser realizadas nas Figuras 38 e 39.

Figura 38 - Espectros de impedância eletroquímica experimentais (símbolos) obtidos em potencial de circuito aberto para o revestimento de Ni-3W eletrodepositado a 60 mA cm^{-2} com diferentes tempos de imersão em $\text{NaCl } 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. As linhas sólidas são os ajustes a partir do circuito elétrico equivalente

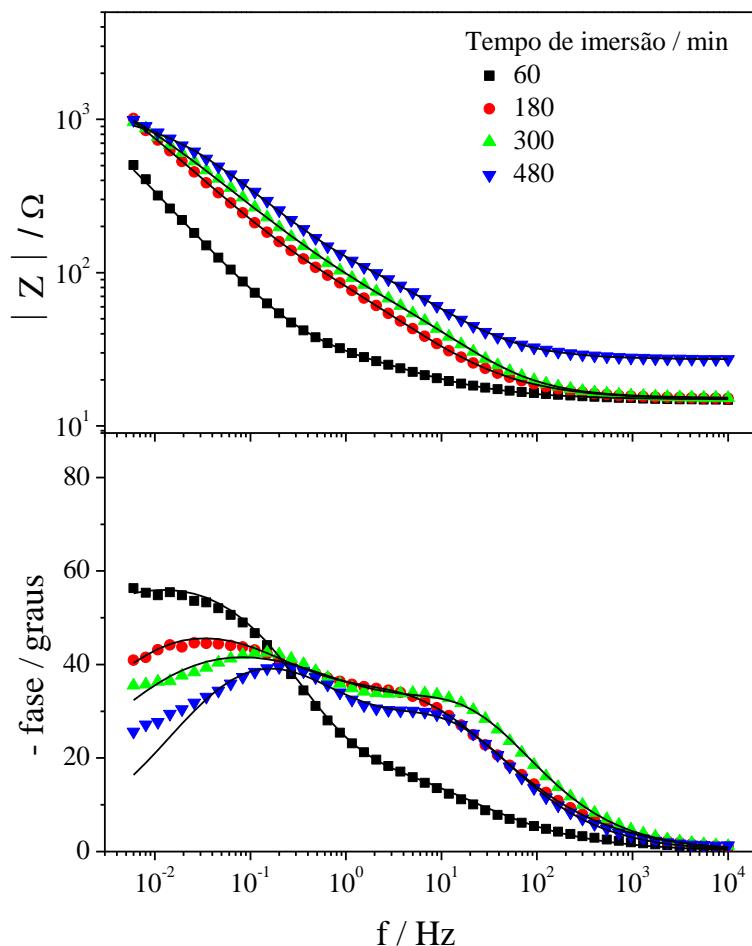


Fonte: Produção do próprio autor

Os revestimentos de Ni-3W e de Ni-4W apresentaram duas constantes de tempo. Kumar e colaboradores (41) obtiveram resultados semelhantes quanto ao número de constantes de tempo para revestimentos de Ni-W com igual porcentagem de tungstênio. Atribuições semelhantes às realizadas para os revestimentos de Ni-18Mo e Ni-25Mo foram utilizadas para esses revestimentos. O processo observado em FM foi atribuído ao filme de passivação formado sobre o revestimento de Ni-W, enquanto o processo observado em FB foi relacionado ao revestimento de Ni-W. A constante de tempo em FM obteve maior definição em 480 min de imersão (Figura 38). A θ_{MAX} do processo em FM aumenta com tempo de imersão atingindo – 23° para Ni-3W e -28° para Ni-4W. As Figuras 38 e 39 mostraram que a θ_{MAX} do processo em

FB é constante em aproximadamente -50° para o revestimento Ni-3W e diminuiu de -55° para -39° para o revestimento Ni-4W com aumento do tempo de imersão em NaCl mol dm $^{-3}$.

Figura 39 - Espectros de impedância eletroquímica experimentais (símbolos) obtidos em potencial de circuito aberto para o revestimento de Ni-4W eletrodepositado a 60 mA cm $^{-2}$ com diferentes tempos de imersão em meio de NaCl 0,1 mol dm $^{-3}$. As linhas sólidas são os ajustes a partir do circuito elétrico equivalente



Fonte: Produção do próprio autor

O valor de $|Z|$ em FB para o revestimento de Ni-3W, 1100 Ω , foi constante nos tempos de imersões estudados. Entretanto o valor de $|Z|$ em FB para o revestimento de Ni-4W apresentou variação de 500 Ω (60 min) para 1000 Ω (480 min). As diferenças observadas entre os revestimentos de Ni-3W e Ni-4W pode estar relacionada ao valor do tamanho do cristalito. A Tabela 6 mostrou que a presença do tungstênio diminuiu o tamanho do cristalito, provocando menor resistência à corrosão do revestimento.

Outro aspecto interessante está na comparação entre as θ_{MAX} do revestimento de do filme de passivação. Nas Figuras 32 e 37 para os revestimentos de Ni-18Mo e Ni-22Mo foi

observado que a θ_{MAX} referente ao filme de passivação (FM) é maior que a θ_{MAX} referente ao revestimento (FB). As Figuras 38 e 39 mostraram que nos revestimentos de Ni-3W e Ni-4W ocorreu o inverso. Isso está associado à maior estabilidade do filme de passivação à base de óxido de molibdênio, quando comparado ao filme de passivação à base de óxidos de tungstênio. Nos diagramas de Pourbaix (Figuras 24 e 26) pode ser observado que o óxido de molibdênio possui domínio de estabilidade maior que o óxido de tungstênio em meio neutro.

O CEE proposto para os revestimentos de Ni-3W e Ni-4W eletrodepositados a 60 mA cm⁻² e imersos em NaCl 0,1 mol dm⁻³ foi $R_s(Q_1[R_1(Q_2R_2)])$, onde na sequência tem-se representações semelhantes às propostas para o revestimento de Ni-18Mo eletrodepositado a 30 mA cm⁻² (Figura 33). As Figuras 38 e 39 apresentam as curvas dos ajustes dos espectros de impedância referentes aos revestimentos Ni-3W e Ni-4W, respectivamente.

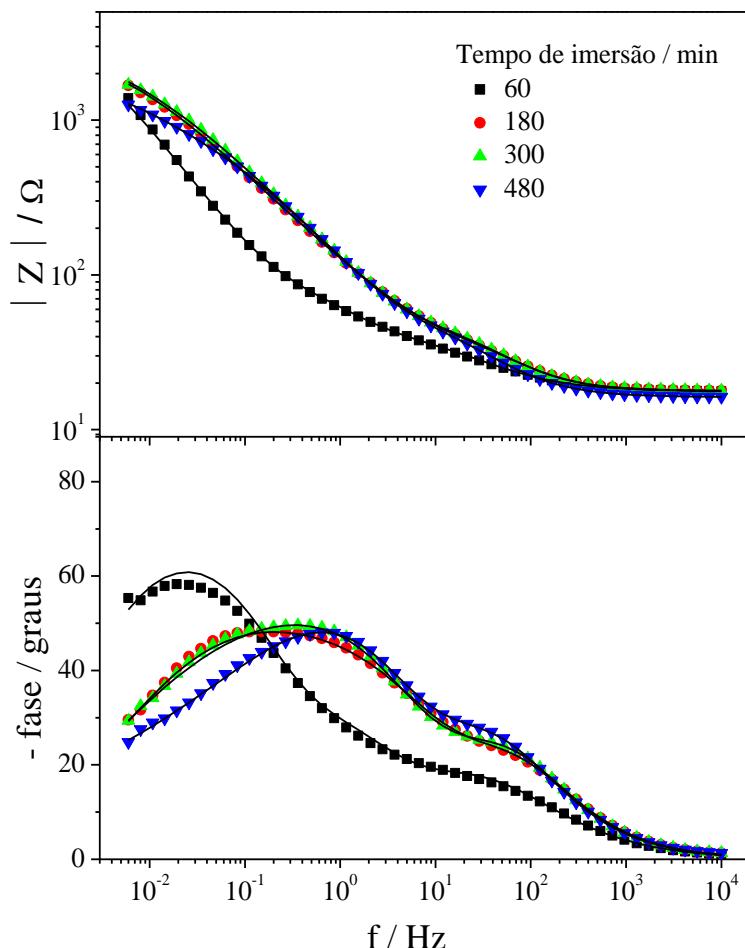
A análise dos espectros de impedância para o revestimento de Ni-21Mo-5W eletrodepositado a 60 mA cm⁻² pode ser realizada na Figura 40, onde se observa três constantes de tempo.

A primeira constante de tempo em FA foi centrada em 51,81 Hz. As outras duas em FM e FB não apresentaram definição no intervalo entre 8,55 Hz e 6 mHz. Assim como proposto para Ni-25Mo-4W eletrodepositado a 30 mA cm⁻², os processos observados em FA e FM são referentes às superfícies de passivação secundária e primária formadas sobre o revestimento. Mudanças com o tempo de imersão não foram observadas nas defasagens em FA e FM. Isso pode estar relacionado à rápida cobertura da superfície pelo filme de passivação. (99) Entretanto, observou-se variação na defasagem em FB. A porosidade do filme de passivação favoreceu o contato do revestimento com a solução. Isso promoveu processos corrosivos e mudanças nas características do revestimento, devido a uma possível migração de íons Ni²⁺ através do filme de passivação. (71)

O CEE proposto para o revestimento de Ni-21Mo-4W imerso em NaCl 0,1 mol dm⁻³ foi $R_s(Q_1[R_1(Q_2[R_2(Q_3R_3)])])$. Na sequência dos componentes tem-se as representações propostas para Ni-25Mo-4W eletrodepositado a 30 mA cm⁻² (Figura 35).

Figura 40 - Espectros de impedância eletroquímica experimentais (símbolos) obtidos em potencial de circuito aberto para o revestimento de Ni-21Mo-5W eletrodepositado a 60 mA

cm^{-2} com diferentes tempos de imersão em meio de NaCl 0,1 mol dm^{-3} . As linhas sólidas são os ajustes a partir do circuito elétrico equivalente



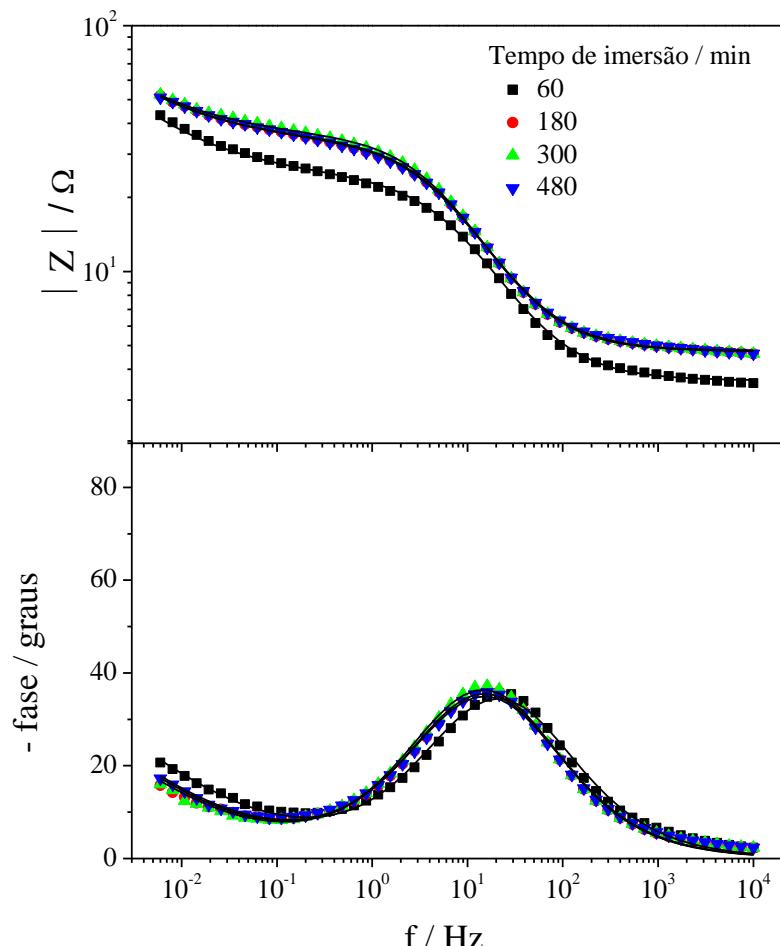
Fonte: Produção do próprio autor

3.2.3.2 Ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica em H_2SO_4 0,1 mol dm^{-3}

Com o objetivo de analisar a influência dos diferentes metais nos revestimentos, ensaios de EIE em potencial de circuito aberto também foram realizados em H_2SO_4 0,1 mol dm^{-3} . As medidas de EIE foram realizadas a cada 60 min de imersão por 480 min. Somente os espectros obtidos para os revestimentos imersos a 60, 180, 300 e 480 min foram necessários apresentar.

Os diagramas de Bode para o revestimento de níquel eletrodepositado em 30 mA cm^{-2} e imerso em H_2SO_4 0,1 mol dm^{-3} estão apresentados na Figura 41.

Figura 41 - Espectros de impedância eletroquímica experimentais (símbolos) obtidos em potencial de circuito aberto para o revestimento de Ni eletrodepositado em 30 mA cm^{-2} com diferentes tempos de imersão em meio de $\text{H}_2\text{SO}_4 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. As linhas sólidas são os ajustes a partir do circuito elétrico equivalente



Fonte: Produção do próprio autor

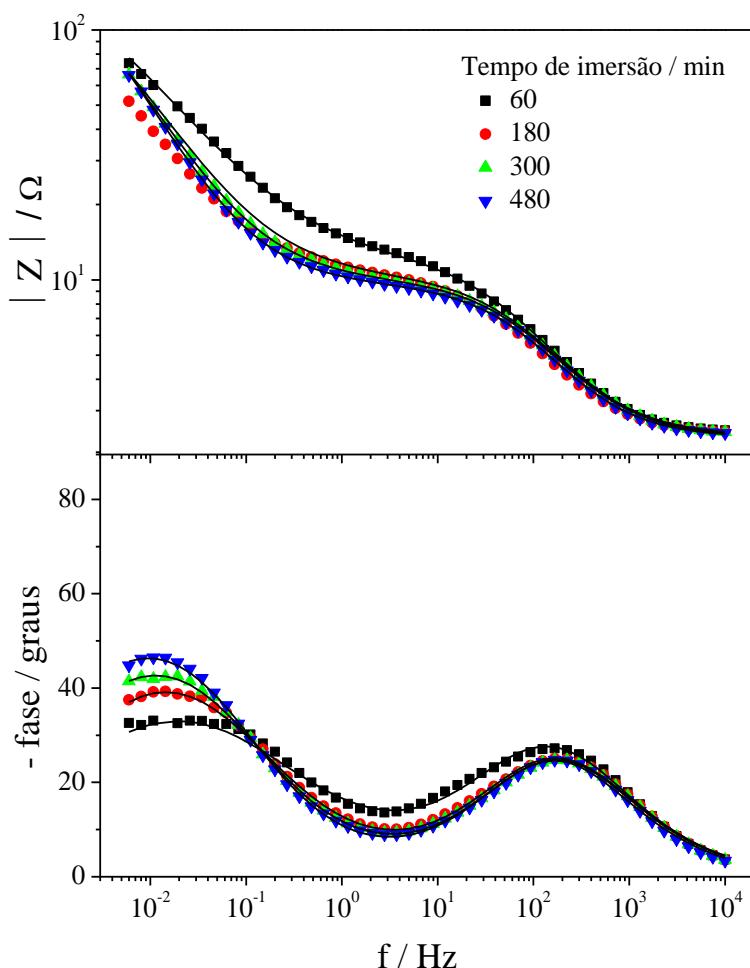
Assim como o estudo em NaCl (Figura 30), não foram observadas mudanças no perfil do diagrama de Bode com o tempo de imersão, sendo notada uma constante de tempo com f_{MAX} próxima de 19,00 Hz. A θ_{MAX} foi $-34,5^\circ$ e não apresentou variação com o tempo de imersão. Comparando ainda os diagramas de Bode dos revestimentos de níquel obtidos a 30 mA cm^{-2} imersos em NaCl (Figura 30) e H_2SO_4 (Figura 41), observou-se que o revestimento de níquel imerso em meio ácido apresentou valores de θ_{MAX} e $|Z|$ menores e f_{MAX} maior. Isso caracterizou menor resistência à corrosão em meio ácido. O diagrama de Pourbaix do níquel (Figura 22) mostrou a dissolução preferencial do níquel em meio ácido.

O CEE proposto para o revestimento de níquel imerso em $\text{H}_2\text{SO}_4 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ foi $R_S(Q_1[R_1W])$, onde na sequência tem-se as seguintes representações: resistência da solução

(R_s), elemento de fase constante (CPE) representando a capacidade da dupla-camada elétrica, resistência à transferência de carga na dupla-camada elétrica (R_1) e a impedância de Warburg (W) representando a difusão do Ni^{2+} (Figura 31). Na Figura 41 pode ser observado os ajustes dos espectros de $|Z|$ vs. f e θ vs. f.

A análise dos espectros de impedância para o revestimento de Ni-18Mo eletrodepositado a 30 mA cm^{-2} pode ser realizada na Figura 42.

Figura 42 - Espectros de impedância eletroquímica experimentais (símbolos) obtidos em potencial de circuito aberto para o revestimento de Ni-18Mo eletrodepositado a 30 mA cm^{-2} com diferentes tempos de imersão em meio de $\text{H}_2\text{SO}_4 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. As linhas sólidas são os ajustes a partir do circuito elétrico equivalente



Fonte: Produção do próprio autor

Assim como revestimento de Ni-18Mo obtido a 30 mA cm^{-2} e imerso em NaCl (Figura 32), foram observadas duas constantes de tempo na Figura 42. Uma em FA centrada em 124,5 Hz relacionada ao filme de passivação e outra em FB centrada em 19,32 mHz

relacionada ao revestimento, caracterizando dois processos de cinéticas diferentes sobre o revestimento. Os espectros de $|Z|$ vs. f referentes ao revestimento de Ni-18Mo imerso em NaCl 0,1 mol dm⁻³ (Figura 32) mostraram valores na ordem de 2000 Ω para o $|Z|$ em FB, enquanto em meio de H₂SO₄ 0,1 mol dm⁻³ o mesmo revestimento apresentou valores da ordem de 66 Ω . O meio ácido se apresentou mais agressivo ao revestimento de Ni-18Mo assim como ao revestimento de Ni.

O CEE proposto para o revestimento de Ni-18Mo imerso em solução de H₂SO₄ 0,1 mol dm⁻³ foi $R_s(Q_1[R_1(Q_2R_2)])$, semelhante ao proposto para Ni-18Mo eletrodepositado em 30 mA cm⁻² e imerso em NaCl 0,1 mol dm⁻³ (Figura 33). As curvas referentes aos ajustes dos espectros de $|Z|$ vs. f e θ vs. f estão apresentadas na Figura 42.

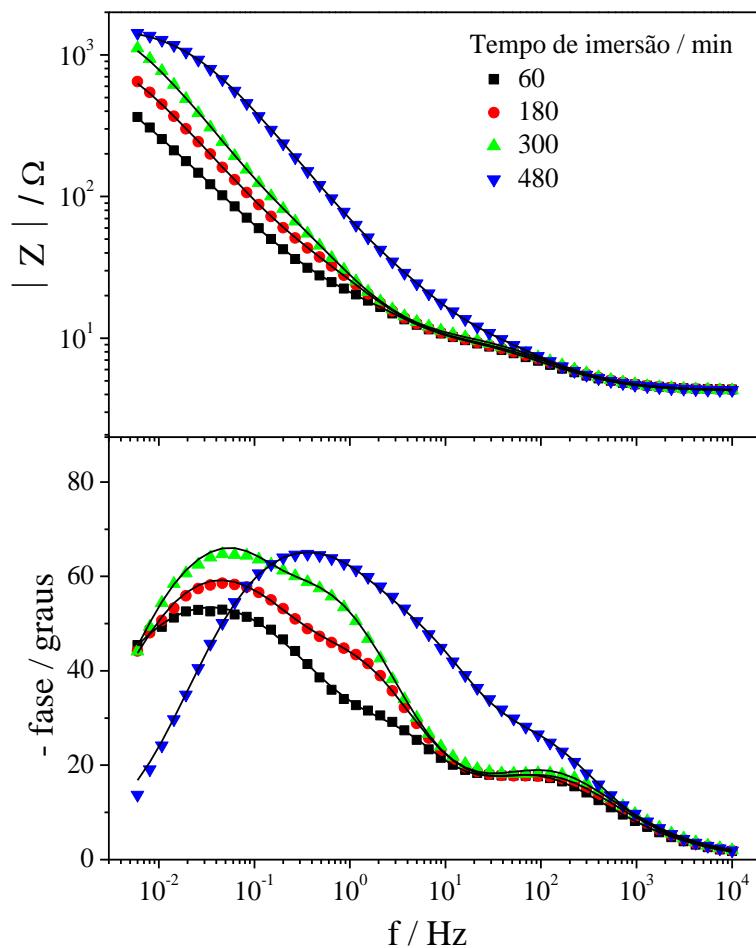
A análise dos espectros de impedância para Ni-25Mo-4W eletrodepositado a 30 mA cm⁻² pode ser realizada na Figura 43. Assim como para Ni-25Mo-4W eletrodepositado em 30 mA cm⁻² e imerso em NaCl (Figura 34), observou-se três constantes de tempo: em FA centrada em 93 Hz, em FM centrada em 3 Hz e em FB centrada em 44 mHz, caracterizando três processos com cinéticas diferentes sobre o revestimento.

As constantes de tempo se apresentaram bem definidas até 300 min de imersão. Em 480 min de imersão as constantes de tempo em FM e FB não são tão definidas. O processo sobre a superfície do revestimento foi associado à constante de tempo em FB. A constante de tempo em FM foi relacionada a uma primeira camada de passivação sobre o revestimento. Uma segunda camada de passivação formada foi relacionada à constante de tempo em FA. O valor do $|Z|$ em FB para o revestimento de Ni-25Mo-4W aumentou de 370 Ω para 1424 Ω com o tempo de imersão. Esses valores foram superiores aos valores do revestimento de Ni-18Mo (66 Ω).

Analizando as Figuras 42 e 43 ficou evidente a natureza mais capacitativa para revestimento de Ni-25Mo-4W. Com o aumento do tempo de imersão a θ_{MAX} em FB aumenta de valor chegando até -46° para o revestimento de Ni-18Mo e -65° para o revestimento de Ni-25Mo-4W. (93, 94) Isso pode estar associado a formação de filme de passivação mais compacto com o tempo de imersão não permitindo contato eficiente entre o revestimento e a solução. O menor tamanho do cristalito para o revestimento de Ni-25Mo-4W (3,2 nm) em comparação ao revestimento de Ni-18Mo (5,6 nm) pode contribuir para a formação mais compacta do filme de passivação. Como já comentado, a diminuição na razão entre área do cristalito e área do contorno do cristalito aumenta o número de sítios ativos, favorecendo a formação do filme de passivação.

O diagrama de Pourbaix para o tungstênio analisado na Figura 26 indicou a possibilidade de formação de WO_2 , W_2O_5 e WO_3 em meio ácido, enquanto que o diagrama de Pourbaix referente ao molibdênio indicou a possibilidade de formação de MoO_2 e MoO_3 . Isso pode explicar o aparecimento de três constantes de tempo.

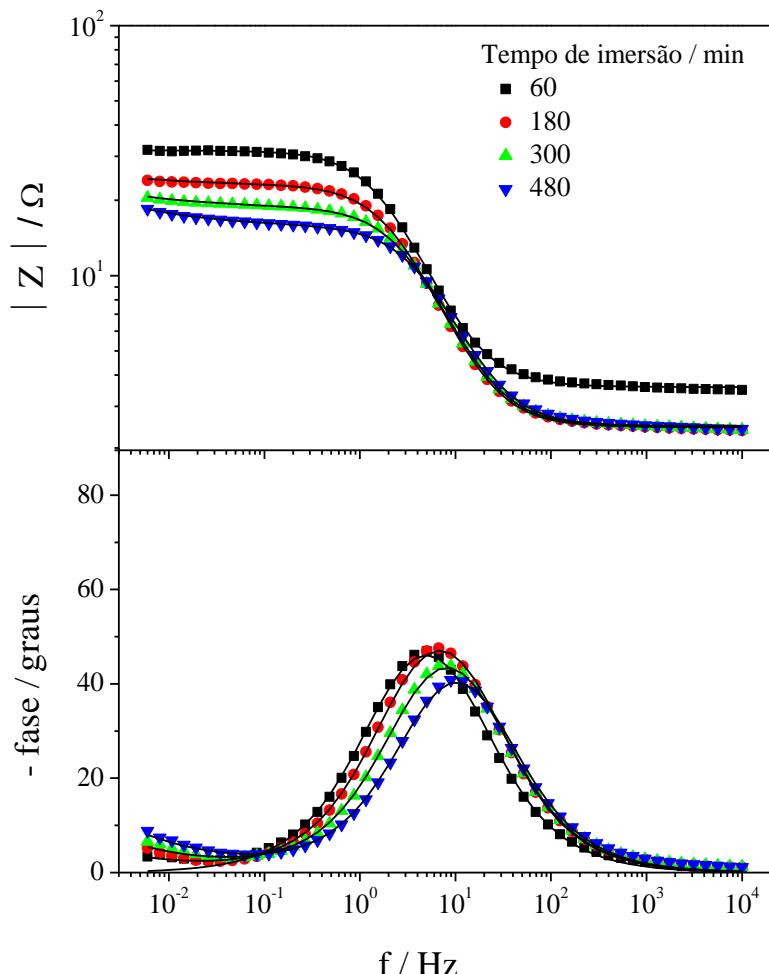
Figura 43 - Espectros de impedância eletroquímica experimentais (símbolos) obtidos em potencial de circuito aberto para o revestimento de Ni-25Mo-4W eletrodepositado a 30 mA cm^{-2} com diferentes tempos de imersão em meio de $\text{H}_2\text{SO}_4 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. As linhas sólidas são os ajustes a partir do circuito elétrico equivalente



Fonte: Produção do próprio autor

Os espectros de impedância para o revestimento de níquel eletrodepositado a 60 mA cm^{-2} e imerso em H_2SO_4 estão apresentados na Figura 44.

Figura 44 - Espectros de impedância eletroquímica experimentais (símbolos) obtidos em potencial de circuito aberto para o revestimento de Ni eletrodepositado em 60 mA cm^{-2} com diferentes tempos de imersão em meio de $\text{H}_2\text{SO}_4 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. As linhas sólidas são os ajustes a partir do circuito elétrico equivalente



Fonte: Produção do próprio autor

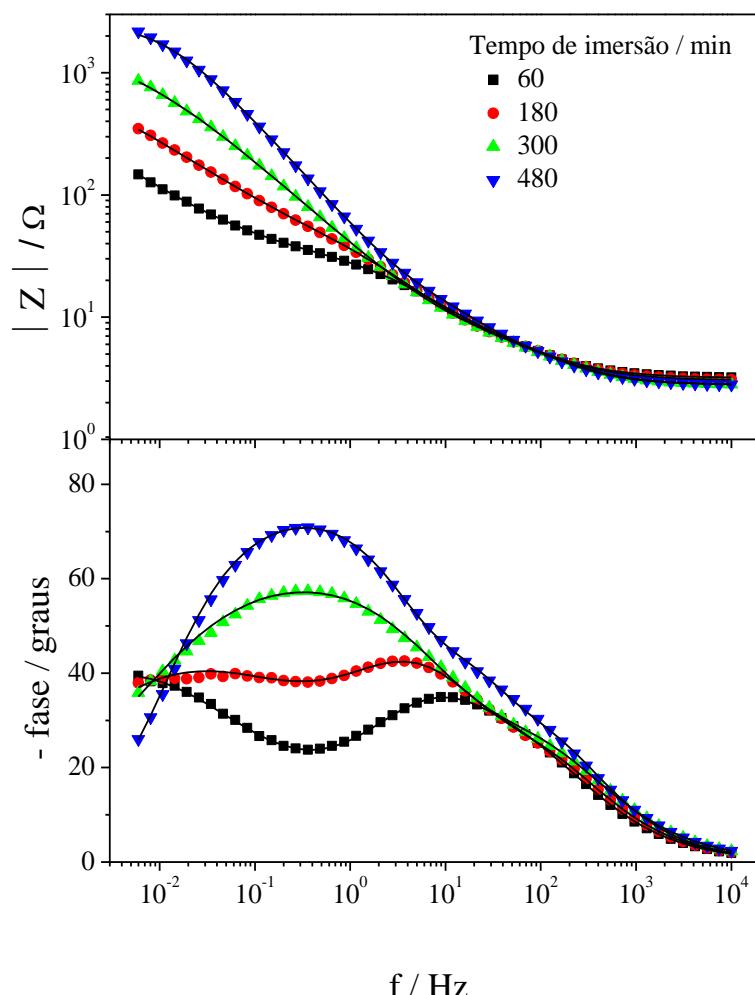
Os espectros de $|Z|$ vs. f mostraram que os revestimentos de Ni obtidos a 30 mA cm^{-2} (Figura 41) e 60 mA cm^{-2} (Figura 44) imersos em meio ácido possuem comportamentos diferentes. O valor do $|Z|$ para o revestimento de Ni obtidos a 30 mA cm^{-2} apresentou variação de 42Ω para 53Ω com tempo de imersão, enquanto para os revestimentos obtidos a 60 mA cm^{-2} ocorreu diminuição nos valores do $|Z|$ de 32Ω para 18Ω . O revestimento de Ni obtido a 30 mA cm^{-2} também apresentou aumento no valor do $|Z|$ de 2362Ω para 3957Ω e o revestimento de Ni obtido a 60 mA cm^{-2} também apresentou diminuição no valor do $|Z|$ de 1668Ω para 1047Ω quando imerso em NaCl . A base da explicação para os comportamentos descritos acima está na microestrutura. As Tabelas 5 e 6 apresentou valor de tamanho do

cristalito igual a 28,4 nm para o revestimento de Ni obtido a 30 mA cm^{-2} e 39,3 nm para o obtido a 60 mA cm^{-2} .

O CEE proposto para o revestimento de níquel eletrodepositado a 60 mA cm^{-2} e imerso em H_2SO_4 0,1 mol dm^{-3} foi $R_s(Q_1[R_1W])$. Na sequência tem-se representações semelhantes às propostas para níquel eletrodepositado em 30 mA cm^{-2} (Figura 31). As curvas referentes aos ajustes dos espectros de impedância foram apresentadas na Figura 44.

Os espectros de impedância para o revestimento de Ni-22Mo eletrodepositado em 60 mA cm^{-2} e imerso em H_2SO_4 0,1 mol dm^{-3} podem ser analisados na Figura 45, onde foram observadas três constantes de tempo.

Figura 45 - Espectros de impedância eletroquímica experimentais (símbolos) obtidos em potencial de circuito aberto para o revestimento de Ni-22Mo eletrodepositado a 60 mA cm^{-2} com diferentes tempos de imersão em meio de H_2SO_4 0,1 mol dm^{-3} . As linhas sólidas são os ajustes a partir do circuito elétrico equivalente



Fonte: Produção do próprio autor

Pelas análises já realizadas, apenas os revestimentos ternários apresentaram três constantes de tempo, em função da formação de superfícies diferentes e do contato das mesmas com o meio corrosivo.

As constantes de tempo em FA, FM e FB apresentaram valores de f_{MAX} e de θ_{MAX} iguais a 223 Hz e -19° , 9 Hz e -35° e 11 mHz e -38° respectivamente. O processo sobre a superfície do revestimento foi associado à constante de tempo em FB. A constante de tempo em FM foi relacionada a uma primeira camada de passivação sobre o revestimento. Uma segunda camada de passivação formada foi relacionada à constante de tempo em FA. A Figura 45 mostrou que, com o aumento do tempo de imersão para 300 min e 480 min, as constantes de tempo em FB e FM não foram bem definidas. Isso indica maior cobertura do revestimento pelo filme de passivação.

O aumento do θ_{MAX} de -38° para -71° revelou revestimento mais capacitativo com o aumento do tempo de imersão. O valor do $|Z|$ aumentou de 146Ω para 2042Ω mostrando maior resistência à transferência de carga com o tempo de imersão. A maior resistência à corrosão pode ser atribuída à formação mais efetiva do filme de passivação.

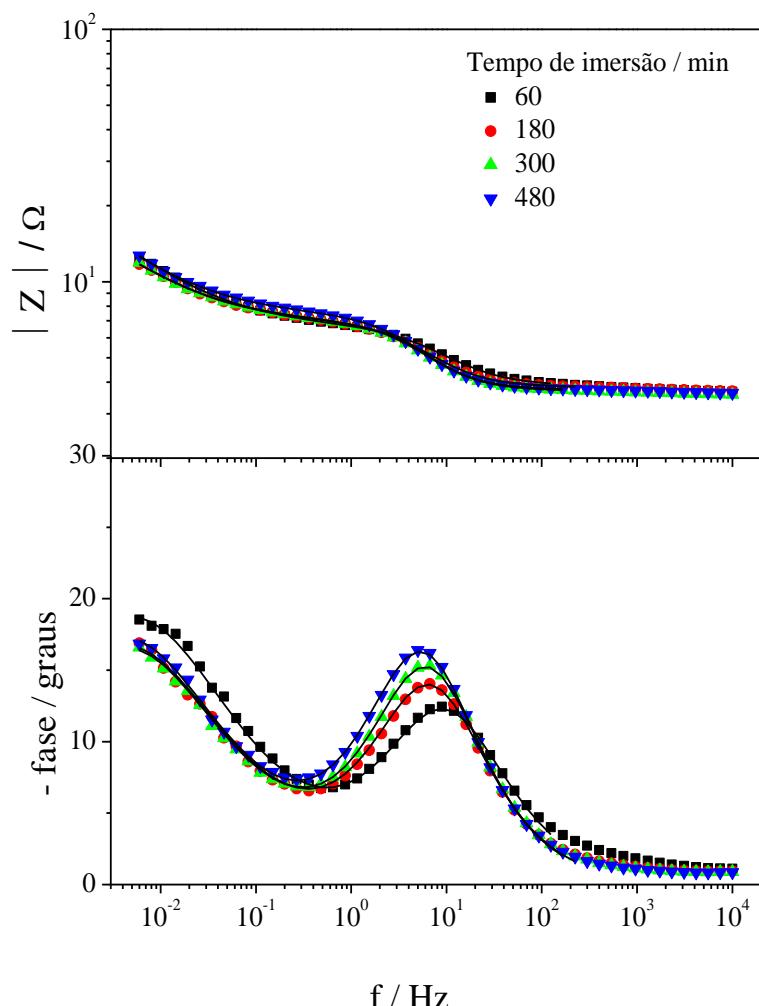
O CEE proposto para o revestimento de Ni-22Mo imerso em H_2SO_4 0,1 mol dm^{-3} foi $R_s(Q_1[R_1(Q_2[R_2(Q_3R_3)])])$. As representações dos componentes foram semelhantes às propostas para Ni-21Mo-4W imerso em NaCl 0,1 mol dm^{-3} (Figura 35). A Figura 45 mostrou as curvas de ajustes dos espectros de impedância.

Os espectros de impedância para os revestimentos de Ni-3W e de Ni-4W eletrodepositados em 60 mA cm^{-2} e imersos em meio ácido foram apresentados nas Figuras 46 e 47. Os revestimentos apresentaram duas constantes de tempo, com a constante de tempo observada em FM atribuída ao filme de passivação formado sobre o revestimento e a constante de tempo observada em FB relacionado à superfície do revestimento de Ni-W.

Com relação ao revestimento de Ni-3W, os valores de θ_{MAX} para as constantes de tempo em FM e em FB aumentaram de -12° para -16° e de -16° para -19° respectivamente com o tempo de imersão. A constante de tempo em FB referente ao revestimento de Ni-4W apresentou diminuição nos valores de θ_{MAX} de -58° para -31° com aumento do tempo de imersão, entretanto foram maiores quando comparados aos do revestimento de Ni-3W. Com o aumento do tempo de imersão foi observado valores de $|Z|$ iguais a 13Ω e 1100Ω para os revestimentos de Ni-3W e Ni-4W respectivamente.

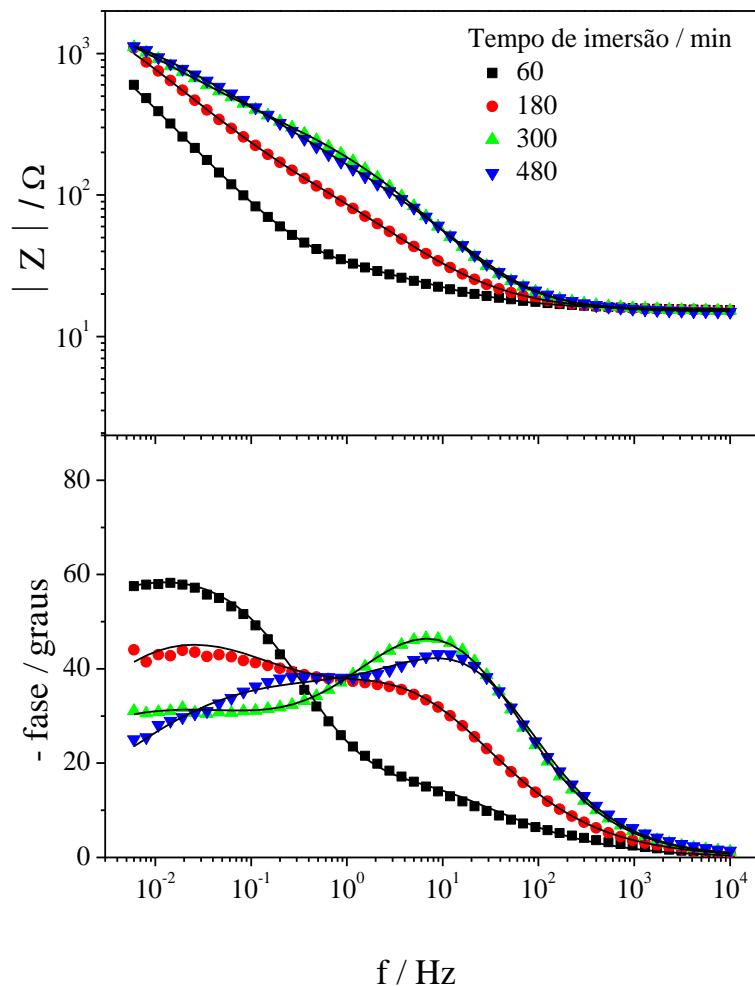
O aumento acentuado na resistência para o revestimento de Ni-4W ocorreu possivelmente por causa de maior formação de óxido de tungstênio e maior estabilidade em meio ácido. As Tabelas 5 e 6 mostraram que o aumento da porcentagem de molibdênio ou tungstênio favoreceu à diminuição do tamanho do cristalito, aumentando o contorno do mesmo e favorecendo a maior formação de óxidos. Esse comportamento não tem apenas ligação com a composição, mas também com o meio em que o revestimento foi obtido, estrutura cristalina e morfologia. (74, 75) As micrografias apresentadas nas Figuras 8a e 9a mostraram maior rugosidade para o Ni-4W. Isso aumenta a cinética dos processos sobre a superfície do revestimento contribuindo na formação do filme de passivação.

Figura 46 - Espectros de impedância eletroquímica experimentais (símbolos) obtidos em potencial de circuito aberto para o revestimento de Ni-3W eletrodepositado a 60 mA cm^{-2} com diferentes tempos de imersão em meio de $\text{H}_2\text{SO}_4 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. As linhas sólidas são os ajustes a partir do circuito elétrico equivalente



Fonte: Produção do próprio autor

Figura 47 - Espectros de impedância eletroquímica experimentais (símbolos) obtidos em potencial de circuito aberto para o revestimento de Ni-4W eletrodepositado a 60 mA cm^{-2} com diferentes tempos de imersão em meio de $\text{H}_2\text{SO}_4 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. As linhas sólidas são os ajustes a partir do circuito elétrico equivalente

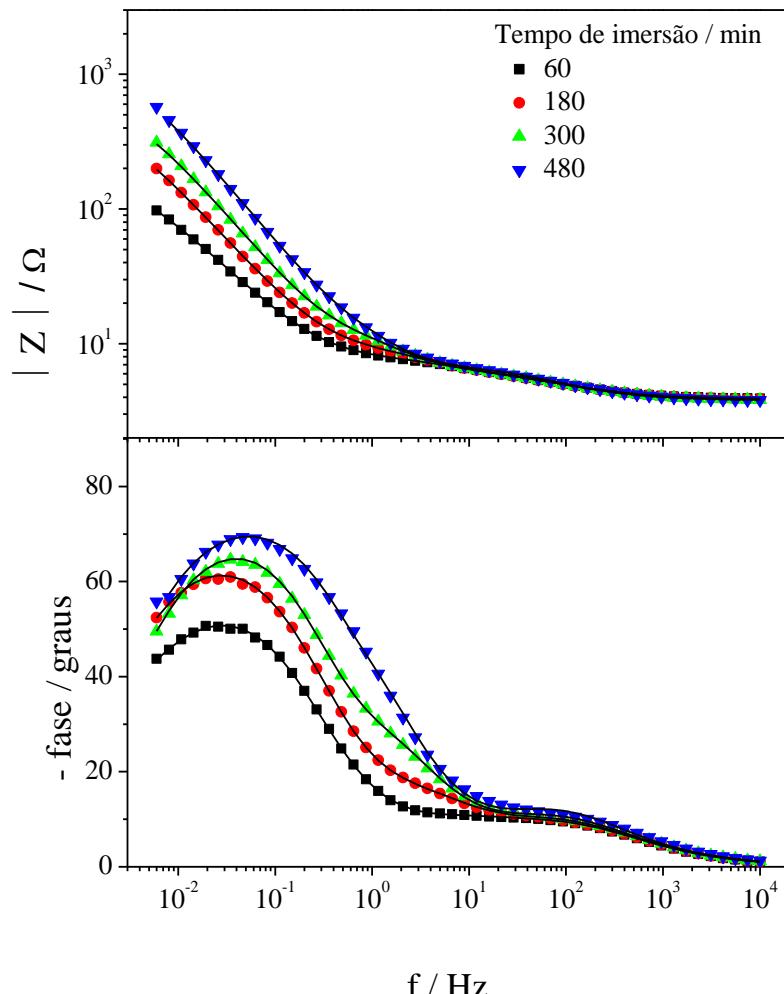


Fonte: Produção do próprio autor

O CEE proposto para os revestimentos de Ni-3W e de Ni-4W eletrodepositados em 60 mA cm^{-2} e imersos em $\text{H}_2\text{SO}_4 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ foi $R_s(Q_1[R_1(Q_2R_2)])$, onde na sequência tem-se representações semelhantes às propostas para Ni-18Mo eletrodepositados em 30 mA cm^{-2} (Figura 33). Os ajustes dos espectros de impedância dos revestimentos de Ni-W imersos em meio ácido estão apresentados nas Figuras 46 e 47.

As análises dos espectros de impedância para o revestimento de Ni-21Mo-5W eletrodepositado em 60 mA cm^{-2} e imerso em meio ácido podem ser realizadas na Figura 48.

Figura 48 - Espectros de impedância eletroquímica experimentais (símbolos) obtidos em potencial d e circuito aberto para o revestimento de Ni-21Mo-5W eletrodepositado a 60 mA cm⁻² com diferentes tempos de imersão em meio de H₂SO₄ 0,1 mol dm⁻³. As linhas sólidas são os ajustes a partir do circuito elétrico equivalente



Fonte: Produção do próprio autor

Os espectros de impedância (Figura 48) não apresentaram constantes de tempo bem definidas. O tempo de 300 min apresentou melhor definição nas três constantes de tempo centradas em 124,55 Hz, 2,78 Hz e 46,45 mHz. A constante de tempo observada em FA não apresentou variação na f_{MAX} (124,55Hz) e na θ_{MAX} (-11°) com aumento do tempo de imersão. Entretanto, mudanças nas constantes de tempo em FM e FB foram observadas. Mesmo sem definição entre as duas constantes de tempo foi observado em FB aumento na θ_{MAX} de -51° para -70° . Assim como os outros revestimentos, com aumento do teor de molibdênio pode ser observado aumento na resistência à corrosão com o tempo de imersão. O valor do $|Z|$ aumentou de 97 Ω para 572 Ω com aumento do tempo de imersão. O revestimento de Ni-

22Mo também apresentou três constantes de tempo (Figura 45) e $|Z|$ igual a 2042Ω em FB no tempo de imersão de 480 min. Mesmo com porcentagem de molibdênio semelhantes (22 % Mo), os revestimentos de Ni-22Mo e Ni-22Mo-5W apresentaram diferenças nas resistências à corrosão dos revestimentos. O revestimento de Ni-25Mo-4W também apresentou resistência à polarização menor, $1424,5 \Omega$ em 480 min de imersão. Esses resultados mostraram o efeito da presença do tungstênio no revestimento. Em meio ácido, a formação de óxidos de tungstênio pode ser favorável; entretanto, podem ser óxidos menos compactos permitindo maior contato do revestimento com o meio corrosivo.

O CEE proposto para o revestimento de Ni-22Mo-5W imerso em H_2SO_4 0,1 mol dm^{-3} foi $R_s(Q_1[R_1(Q_2[R_2(Q_3R_3)])])$. Na sequência tem-se representações semelhantes às propostas para Ni-22Mo imerso em H_2SO_4 0,1 mol dm^{-3} (Figura 35). As curvas dos ajustes dos espectros de impedância dos revestimentos de Ni-22Mo-5W foram apresentadas na Figura 48.

3.2.3.3 Valores dos componentes dos circuitos elétricos equivalentes utilizados para os ajustes dos espectros de impedância eletroquímica

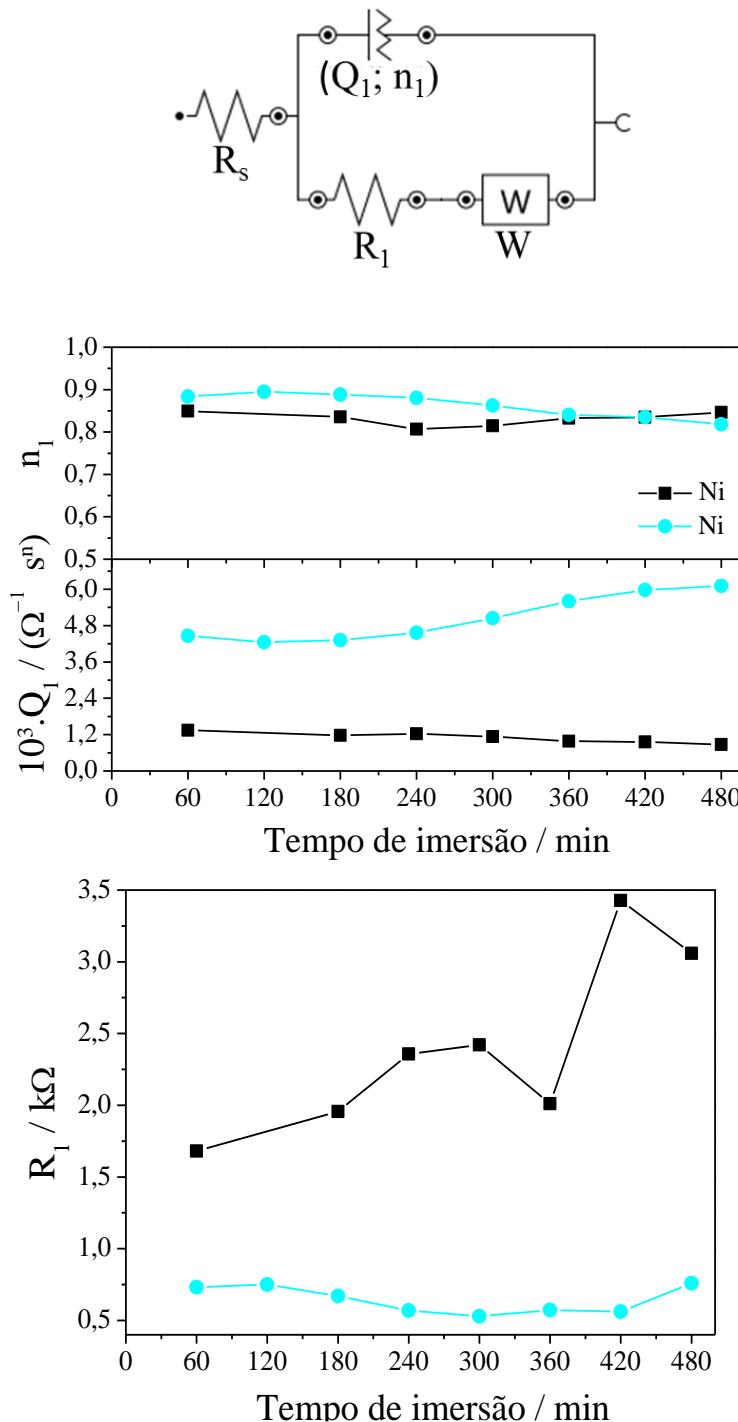
Com o objetivo de melhor elucidar os filmes de passivação formados e suas diferentes características, os valores dos componentes de cada CEE foram determinados pelo programa NOVA.

A fim de melhor visualização e compreensão, a Figura 49 apresenta novamente o CEE do tipo $R_s(Q_1[R_1W])$, proposto para os ajustes dos espectros de impedância obtidos para os revestimentos de níquel eletrodepositados em 30 mA cm^{-2} e 60 mA cm^{-2} e imersos em $NaCl$ 0,1 mol dm^{-3} . Esse circuito equivalente tem como base a seguinte equação:

$$Z(\omega)=R_s+\left[Q_1(j\omega)^{n_1}+\frac{1}{R_1+W}\right]^{-1} \quad (55)$$

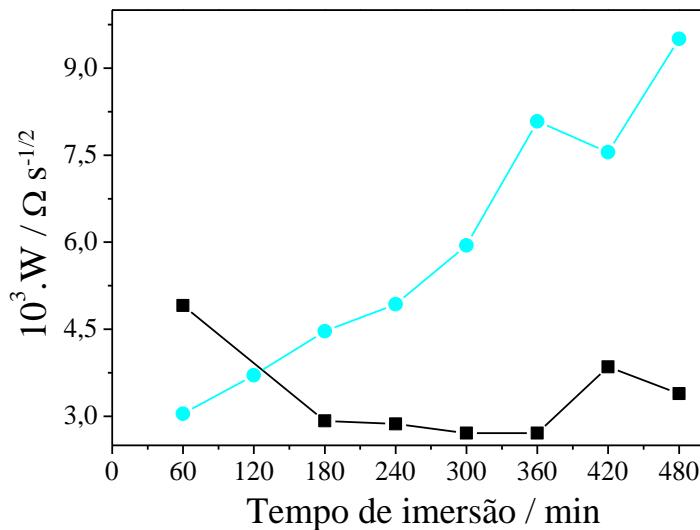
As potências n_1 apresentaram valores entre 0,8 e 0,9, caracterizando as constantes Q_1 mais como capacitores que como impedâncias de Warburg. Esses resultados concordam com os elevados valores relativos de θ_{MAX} próximos de -70° referentes aos revestimentos de níquel eletrodepositados em 30 mA cm^{-2} e em 60 mA cm^{-2} observados nas Figuras 30 e 36.

Figura 49 - Circuito elétrico equivalente e parâmetros de EIE obtidos a partir dos ajustes dos espectros para o revestimento de Ni obtido a 30 mA cm^{-2} (quadrado) e 60 mA cm^{-2} (círculo), com diferentes tempos de imersão em meio de $\text{NaCl} 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ (continua)



(Continuação)

Figura 49 - Circuito elétrico equivalente e parâmetros de EIE obtidos dos ajustes dos espectros para o revestimento de Ni obtido a 30 mA cm^{-2} (quadrado) e 60 mA cm^{-2} (círculo), com diferentes tempos de imersão em meio de NaCl $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$



Fonte: Produção do próprio autor

O revestimento de níquel eletrodeposito a 30 mA cm^{-2} apresentou valor médio de Q_1 próximo de $1,2 \text{ m}\Omega^{-1} \text{ s}^n$ com o tempo de imersão. O valor de Q_1 para o revestimento de Ni obtido a 60 mA cm^{-2} foi próximo de $5 \text{ m}\Omega^{-1} \text{ s}^n$. O valor de R_1 para o revestimento obtido a 60 mA cm^{-2} não apresentou variação com o tempo de imersão (600Ω), entretanto o revestimento obtido a 30 mA cm^{-2} aumentou de 1750Ω para 3000Ω . Isso mostrou que o Ni obtido a 30 mA cm^{-2} possui características de revestimento mais liso e mais resistente à corrosão. (71) As micrografias nas Figuras 4a e 7a representam as morfologias dos revestimentos de Ni obtidos a 30 mA cm^{-2} e a 60 mA cm^{-2} respectivamente. Essas micrografias mostraram maior rugosidade para o revestimento obtido a 60 mA cm^{-2} corroborando com os dados de Q_1 .

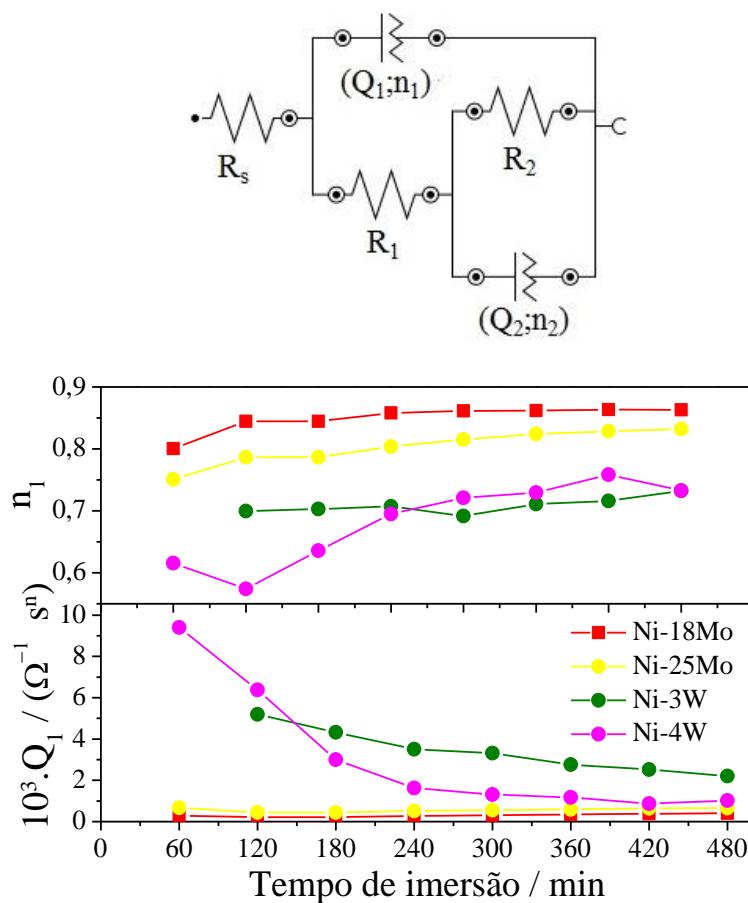
Os dados relacionados à impedância de Warburg ratificaram a mesma interpretação. O revestimento de Ni obtido a 30 mA cm^{-2} apresentou pouca variação adquirindo valor médio de $3,0 \text{ m}\Omega \text{ s}^{-1/2}$. O valor da impedância de Warburg para o revestimento obtido a 60 mA cm^{-2} aumentou de $3,0 \text{ m}\Omega \text{ s}^{-1/2}$ para aproximadamente $9,0 \text{ m}\Omega \text{ s}^{-1/2}$. Isso mostra que o processo difusional na superfície do revestimento de níquel eletrodepositado a 60 mA cm^{-2} fica mais evidente com o tempo de imersão. Maiores valores de Warburg estão associados à maior difusão de íons, caracterizando revestimentos menos resistentes à corrosão. (100)

A dependência com o tempo de imersão dos valores dos parâmetros do CEE, do tipo $Rs(Q_1[R_1(Q_2R_2)])$, proposto para os revestimentos Ni-18Mo, Ni-25Mo, Ni-3W e Ni-4W

imersos em NaCl 0,1 mol dm⁻³ foi apresentada na Figura 50. Esse circuito equivalente tem como base a seguinte equação:

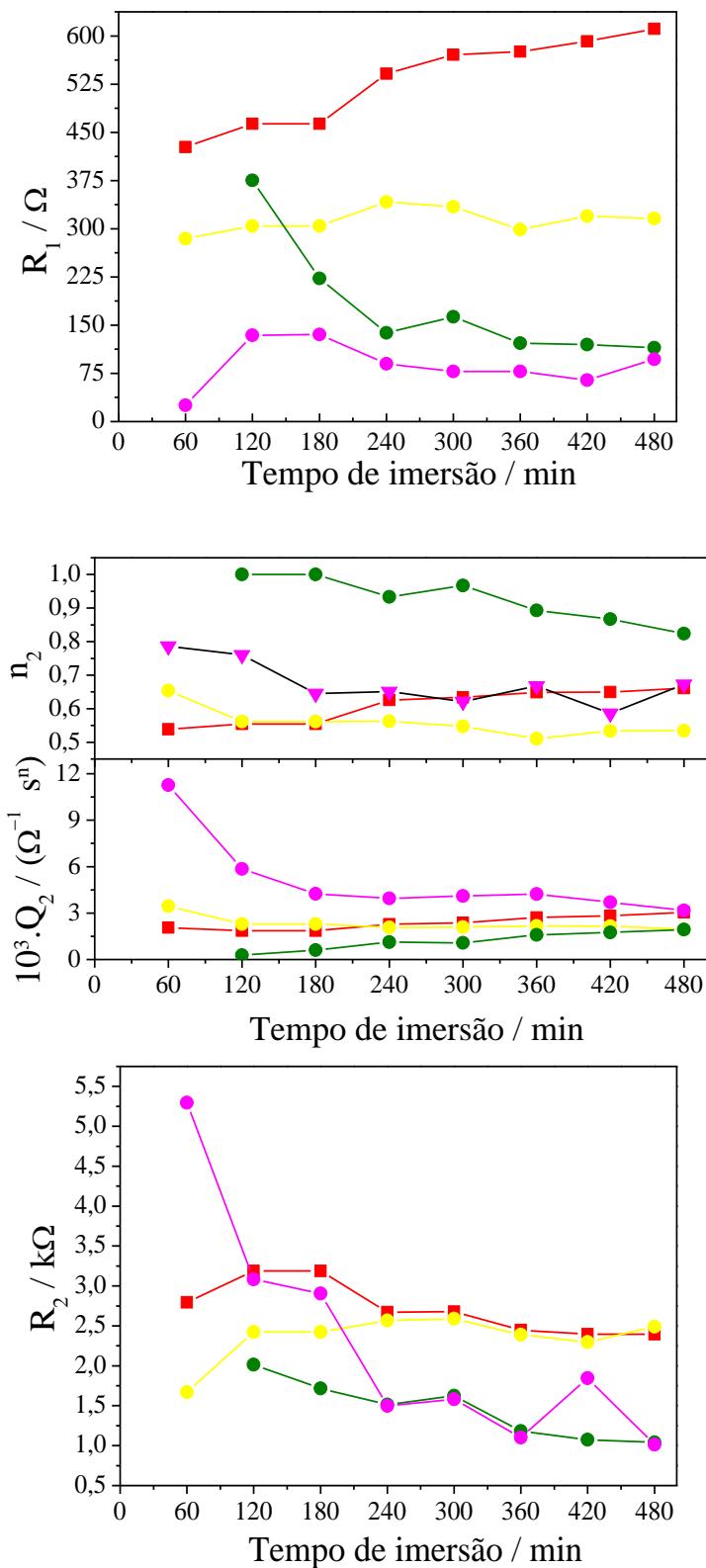
$$Z(\omega) = R_s + \left[Q_1(j\omega)^{n_1} + \frac{1}{R_1 + \frac{R_2}{1 + R_2 Q_2(j\omega)^{n_2}}} \right]^{-1} \quad (56)$$

Figura 50 - Circuito elétrico equivalente e parâmetros de EIE obtidos dos ajustes dos espectros para o revestimento de Ni-18Mo eletrodepositado a 30 mA cm⁻² (quadrado) e para os revestimentos de Ni-25Mo, de Ni-3W e de Ni-4W eletrodepositados a 60 mA cm⁻² (círculo), com diferentes tempos de imersão em meio de NaCl 0,1 mol dm⁻³ (continua)



(Continuação)

Figura 50 - Circuito elétrico equivalente e parâmetros de EIE obtidos dos ajustes dos espectros para o revestimento de Ni-18Mo eletrodepositado a 30 mA cm^{-2} (quadrado) e para os revestimentos de Ni-25Mo, de Ni-3W e de Ni-4W eletrodepositados a 60 mA cm^{-2} (círculo), com diferentes tempos de imersão em meio de NaCl $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$



Fonte: Produção do próprio autor

As potências n_1 apresentaram valores entre 0,5 e 0,9. Os revestimentos de Ni-18Mo e de Ni-25Mo apresentaram valores de n_1 crescentes de 0,75 a 0,85. O revestimentos de Ni-3W e Ni-4W apresentaram valores menores de n_1 variando de 0,6 a 0,7. Os parâmetros com índice igual 1 são referentes ao filme de passivação, portanto conclui-se que os filmes de passivação dos revestimentos binários de Ni-Mo apresentaram-se mais capacitativos quando comparados aos filmes de passivação dos revestimentos de Ni-W.

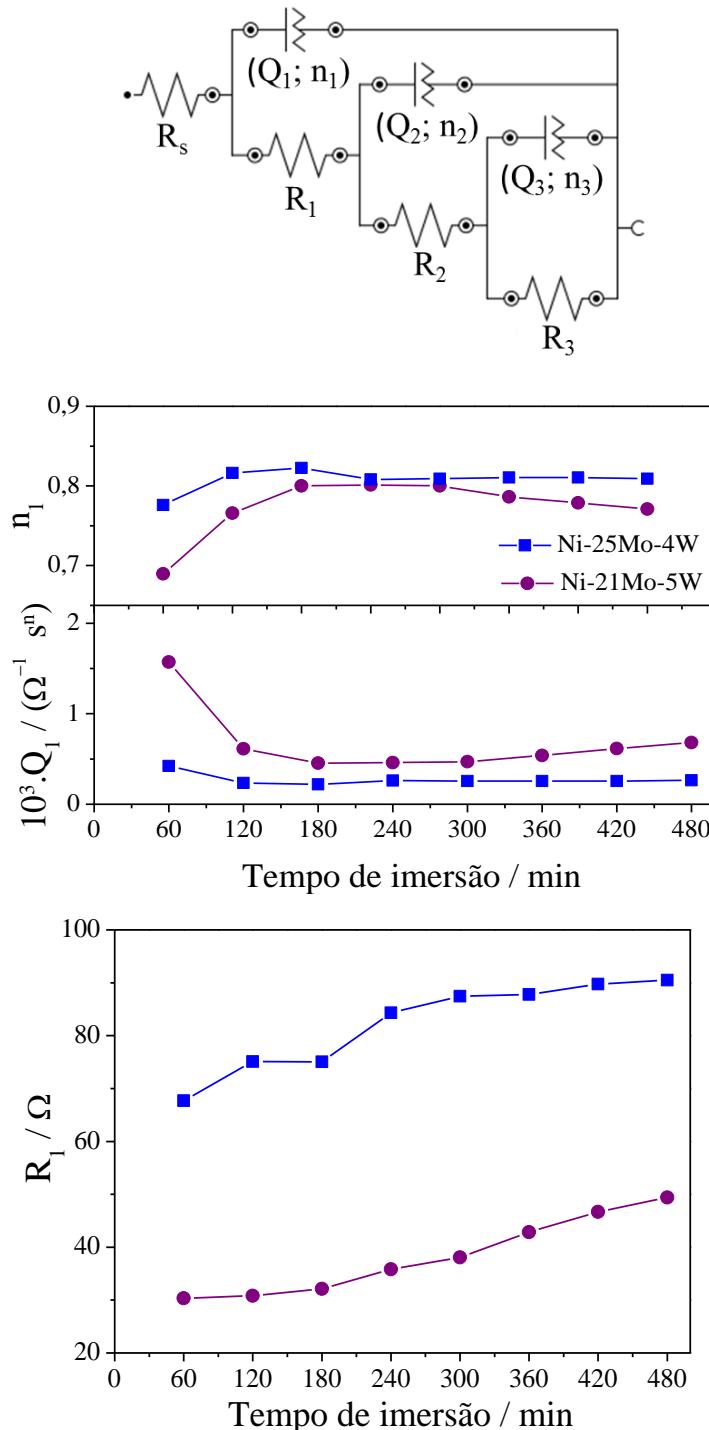
Os valores de Q_1 para os revestimentos de Ni-18Mo e de Ni-25Mo se mostraram constantes, próximos de $1 \text{ m}\Omega^{-1} \text{ s}^n$ com tempo de imersão. Decréscimo nos valores de Q_1 para os revestimentos de Ni-3W e Ni-4W de $10 \text{ m}\Omega^{-1} \text{ s}^n$ para $1 \text{ m}\Omega^{-1} \text{ s}^n$ com aumento do tempo de imersão foi observado na Figura 50. Com esses valores concluiu-se que o filme de passivação formado sobre a superfície do revestimento de Ni-Mo foi mais liso. Essa menor rugosidade está vinculada à morfologia do revestimento.

Os valores de resistência à transferência de carga dos revestimentos de Ni-18Mo, Ni-25Mo, Ni-3W e Ni-4W apresentaram pequena variação somente após 240 min de imersão. Isso está associado à falta de estabilidade dos filmes de passivação em tempos mais curtos. Após 480 min de imersão em NaCl, os revestimentos de Ni-18Mo e de Ni-25Mo apresentaram resistência maior que os revestimentos de Ni-3W e de Ni-4W. O valor de R_2 para os revestimentos de Ni-Mo e de Ni-W foram 2500Ω e 1000Ω , respectivamente, ao final de 40 min de imersão, em função da maior estabilidade dos óxidos de molibdênio em meio neutro.

A dependência com o tempo de imersão dos valores dos parâmetros do CEE, do tipo $R_s(Q_1[R_1(Q_2[R_2(Q_3R_3)])])$, proposto para os revestimentos ternários de Ni-25Mo-4W e Ni-21Mo-4W imersos em NaCl $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ foi apresentada na Figura 51. Esse circuito equivalente tem como base a seguinte equação:

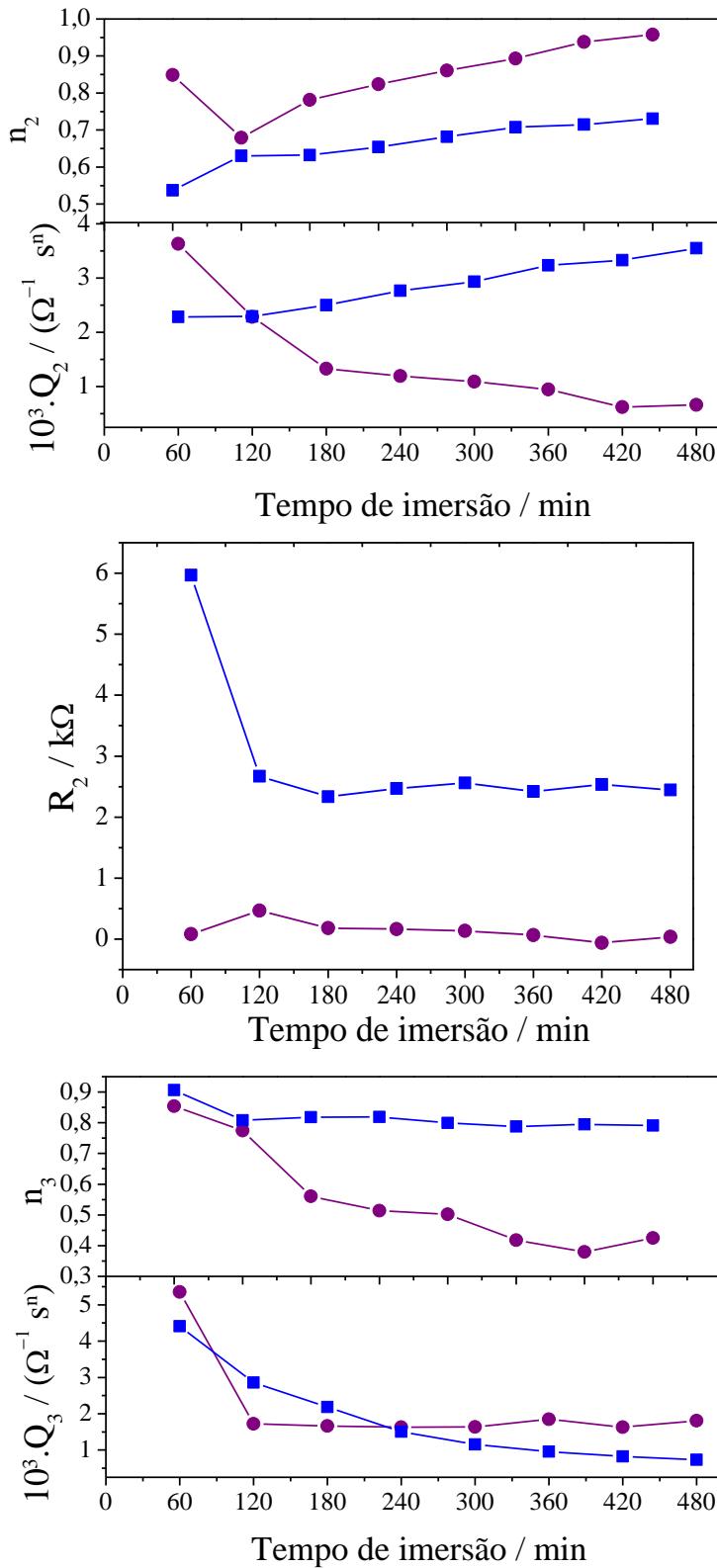
$$Z(\omega) = R_s + \left\{ Q_1(j\omega)^{n_1} + \frac{1}{R_1 + \left[Q_2(j\omega)^{n_2} + \frac{1}{R_2 + \frac{R_3}{1 + R_3 Q_3(j\omega)^{n_3}}} \right]^{-1}} \right\}^{-1} \quad (57)$$

Figura 51 - Circuito elétrico equivalente e parâmetros de EIE obtidos dos ajustes dos espectros para o revestimento de Ni-25Mo-4W eletrodepositado a 30 mA cm^{-2} (quadrado) e para o revestimento de Ni-21Mo-5W eletrodepositado a 60 mA cm^{-2} (círculo), com diferentes tempos de imersão em meio de NaCl $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ (continua)



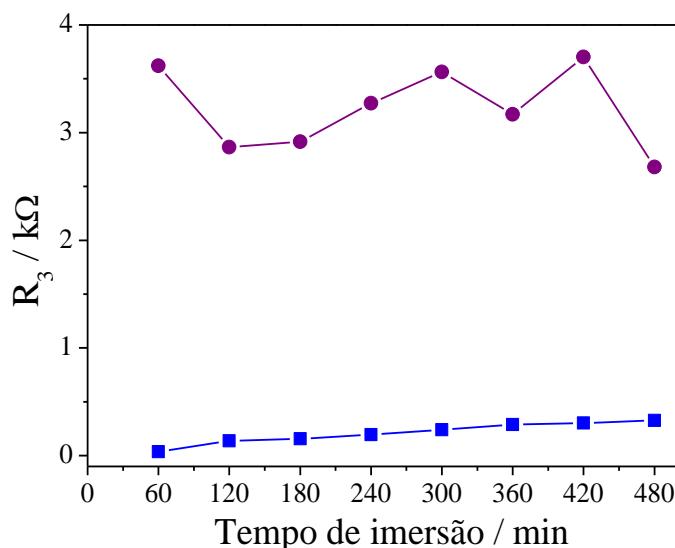
(Continuação)

Figura 51 - Circuito elétrico equivalente e parâmetros de EIE obtidos dos ajustes dos espectros para o revestimento de Ni-25Mo-4W eletrodepositado a 30 mA cm^{-2} (quadrado) e para o revestimento de Ni-21Mo-5W eletrodepositado a 60 mA cm^{-2} (círculo), com diferentes tempos de imersão em meio de NaCl $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ (continua)



(Continuação)

Figura 51 - Circuito elétrico equivalente e parâmetros de EIE obtidos dos ajustes dos espectros para o revestimento de Ni-25Mo-4W eletrodepositado a 30 mA cm^{-2} (quadrado) e para o revestimento de Ni-21Mo-5W eletrodepositado a 60 mA cm^{-2} (círculo), com diferentes tempos de imersão em meio de NaCl $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$



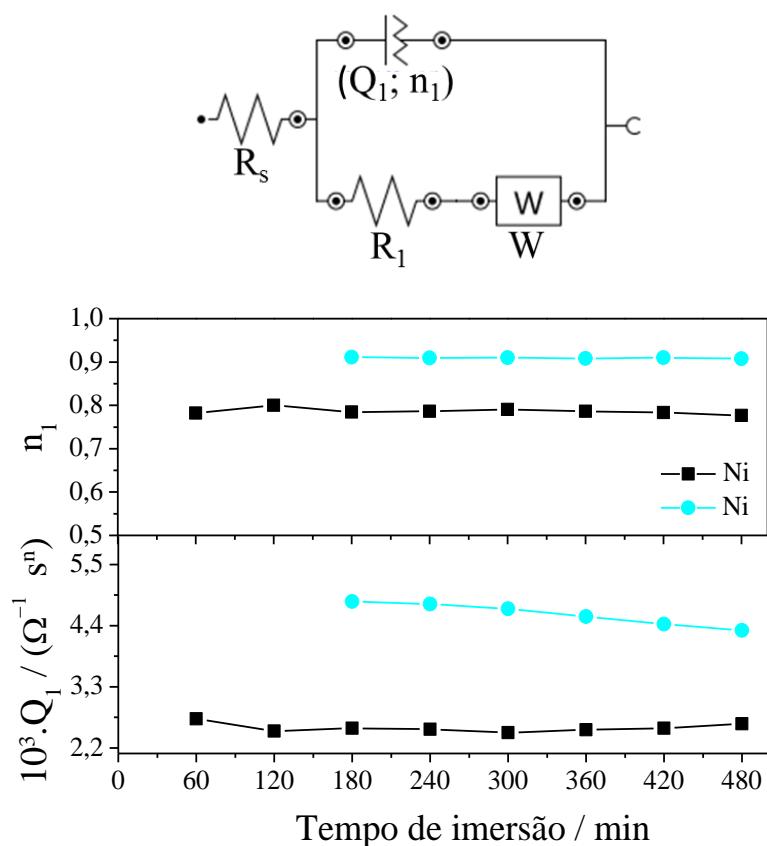
Fonte: Produção do próprio autor

Como já comentado, esses revestimentos apresentaram três diferentes superfícies em contato com a solução de NaCl. Os parâmetros com índices iguais a 1 e a 2 foram referentes a filmes de passivação de naturezas diferentes. Os parâmetros com índice igual a 3 foram referentes ao revestimentos. Os valores de n_1 estabilizou-se em 0,8 após 180 min de imersão para o dois revestimentos ternários analisados. Os valores de n_2 aumentam com o tempo de imersão chegando até 0,9 em 480 min de imersão. Os valores da potência n_3 para o revestimento de Ni-21Mo-5W diminuiu consideravelmente de 0,9 para 0,4 com o tempo de imersão, mudando de características capacitivas para difusionais (Warburg). Essa mudança também está associada ao decréscimo da θ_{MAX} com o tempo em FB. A variação da potência n , $0,5 < n < 1$, foi associada à heterogeneidade e à complexidade da superfície do revestimento. (98) O revestimento de Ni-25Mo-4W apresentou n_3 constante em 0,8 com o tempo de imersão. Os comportamentos dos revestimentos descritos acima ocorreram por causa da maior porcentagem de molibdênio e da menor porcentagem de tungstênio no revestimento de Ni-25Mo-4W.

O maior teor de molibdênio contribui para formação de filmes de passivação mais protetores. Os valores de R_2 para o revestimento de Ni-25Mo-4W foram superiores a 2000Ω , enquanto o revestimento de Ni-21Mo-5W apresentou valores inferiores a 1000Ω nos tempos de imersão analisados. A menor resistência do revestimento Ni-25Mo-4W ocorreu por apresentar menor contorno de cristalito (Tabelas 5 e 6).

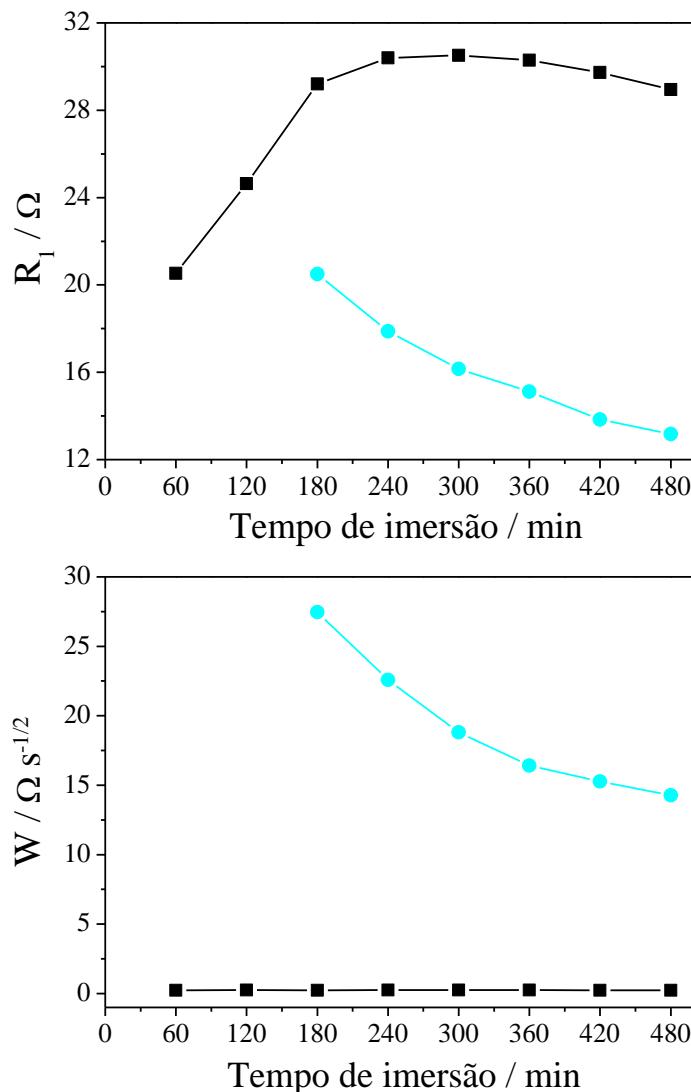
A Figura 31 apresenta o CEE do tipo $R_s(Q_1[R_1W])$, proposto para os ajustes dos espectros de impedância obtidos dos revestimentos de níquel eletrodepositados a 30 mA cm^{-2} e 60 mA cm^{-2} e imersos em $\text{H}_2\text{SO}_4 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. Esse circuito equivalente tem como base a equação 55 e foi apresentado novamente na Figura 52. A Figura 52 apresentou a variação dos valores de cada componente deste circuito equivalente com o tempo de imersão em $\text{H}_2\text{SO}_4 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$.

Figura 52 - Circuito elétrico equivalente e parâmetros de EIE obtidos dos ajustes dos espectros para o revestimento de Ni obtido a 30 mA cm^{-2} (quadrado) e 60 mA cm^{-2} (círculo), com diferentes tempos de imersão em meio de $\text{H}_2\text{SO}_4 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ (continua)



(Continuação)

Figura 52 - Circuito elétrico equivalente e parâmetros de EIE obtidos dos ajustes dos espectros para o revestimento de Ni obtido a 30 mA cm^{-2} (quadrado) e 60 mA cm^{-2} (círculo), com diferentes tempos de imersão em meio de $\text{H}_2\text{SO}_4 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$



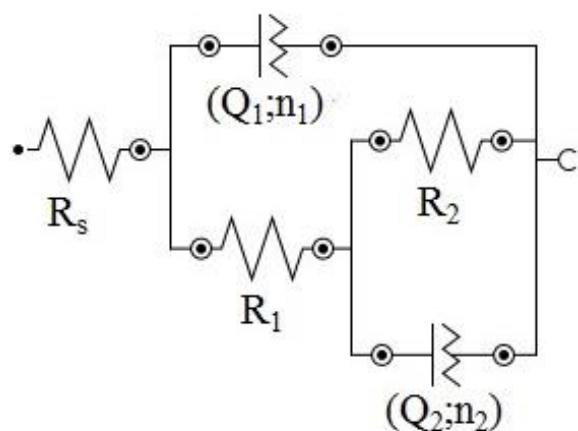
Fonte: Produção do próprio autor

O valor da constante Q_1 foi menor para o revestimento de níquel eletrodepositado em 30 mA cm^{-2} ($2,25 \text{ m } \Omega^{-1} \text{ s}^n$), caracterizando revestimento com superfície menos rugosa. Mesmo os revestimentos apresentando valores de R_1 bem próximos (entre 14Ω e 28Ω), as características difusionais de íons de níquel foram mais acentuadas para revestimento de Ni obtido a 60 mA cm^{-2} . As resistências dos revestimentos de níquel analisados em meio de NaCl (Figura 49) foram maiores que 500Ω , chegando até 3000Ω quando imersos em NaCl e valores menores que 35Ω quando imersos em meio ácido (Figura 52). Esse baixo valor ocorreu por causa da dissolução preferencial do níquel em meio ácido.

A Figura 53 apresenta novamente o CEE do tipo $R_s(Q_1[R_1(Q_2R_2)])$, proposto para os ajustes dos espectros de impedância obtidos para os revestimentos de Ni-18Mo, de Ni-3W e de Ni-4W imersos em H_2SO_4 0,1 mol dm^{-3} . Os comportamentos desses revestimentos foram consideravelmente diferentes em meio ácido quando comparado em meio de NaCl. Os valores de n_1 para os três revestimentos variaram entre 0,7 e 0,9 após 240 min de imersão, quando os valores ficaram constantes. Os valores de Q_1 para o filme de passivação do revestimento de Ni-3W foram superiores aos dos revestimentos de Ni-18Mo e Ni-4W apresentando valores próximos a $16 m\Omega^{-1} s^n$, enquanto os outros revestimentos apresentaram valores próximos a $2 m\Omega^{-1} s^n$ no tempo de análise. A resistência do filme de passivação formado sobre a superfície do revestimento de Ni-4W foi superior, variando de 30Ω a 150Ω com o tempo de imersão. A resistência do filme de passivação do revestimento de Ni-18Mo não variou com tempo de imersão apresentando valor igual a $80 m\Omega^{-1} s^n$. Já comentado antes que, em meio ácido, a estabilidade do óxido de tungstênio é maior quando comparada a estabilidade do óxido de molibdênio.

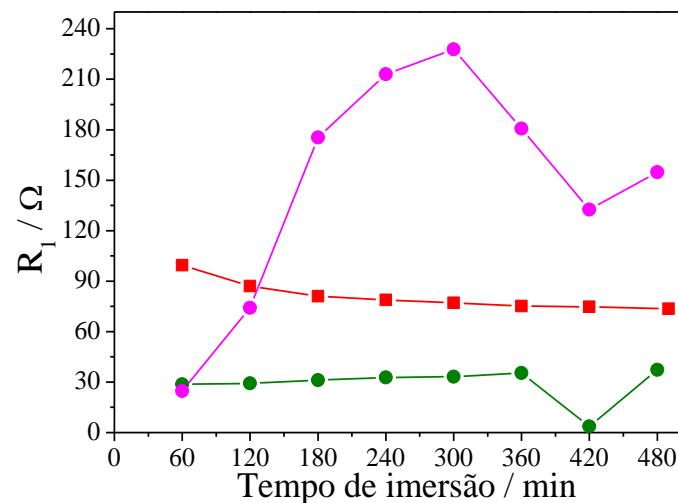
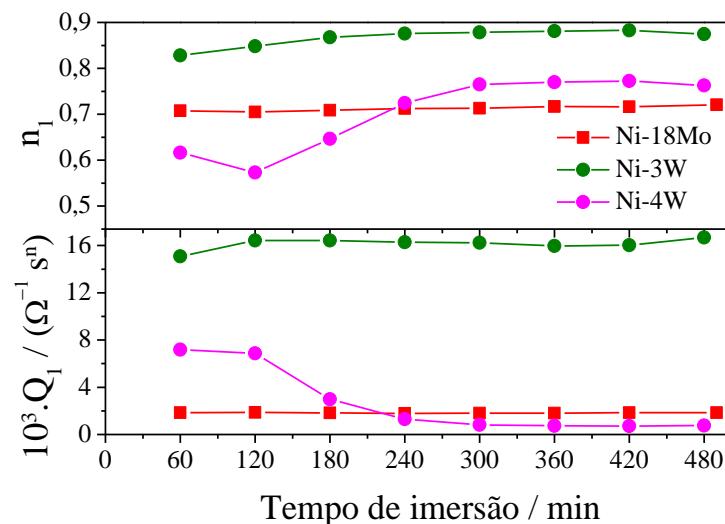
Os três revestimentos apresentaram valores da potência n_2 próximos de 0,5, sugerindo características mais difusivas que capacitivas. Entre os revestimentos Ni-18Mo, Ni-3W e Ni-4W, a resistência R_2 (Figura 53) foi maior para Ni-4W. Entretanto diminui de $10 k\Omega$ para $1 k\Omega$.

Figura 53 - Circuito elétrico equivalente e parâmetros de EIE obtidos dos ajustes dos espectros para o revestimento de Ni-18Mo eletrodepositado a $30 mA cm^{-2}$ (quadrado) e para os revestimentos de Ni-3W e de Ni-4W eletrodepositados a $60 mA cm^{-2}$ (círculo), com diferentes tempos de imersão em meio de H_2SO_4 0,1 mol dm^{-3} (continua)



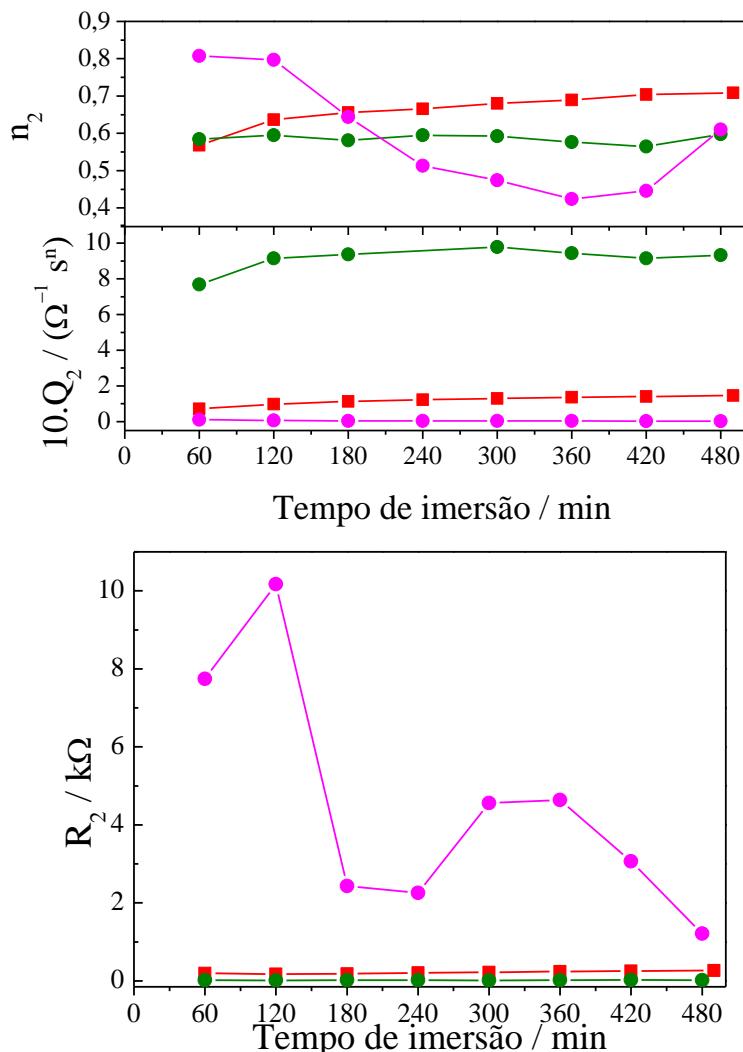
(Continuação)

Figura 53 - Circuito elétrico equivalente e parâmetros de EIE obtidos dos ajustes dos espectros para o revestimento de Ni-18Mo eletrodepositado a 30 mA cm^{-2} (quadrado) e para os revestimentos de Ni-3W e de Ni-4W eletrodepositados a 60 mA cm^{-2} (círculo), com diferentes tempos de imersão em meio de $\text{H}_2\text{SO}_4 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ (continua)



(Continuação)

Figura 53 - Circuito elétrico equivalente e parâmetros de EIE obtidos dos ajustes dos espectros para o revestimento de Ni-18Mo eletrodepositado a 30 mA cm^{-2} (quadrado) e para os revestimentos de Ni-3W e de Ni-4W eletrodepositados a 60 mA cm^{-2} (círculo), com diferentes tempos de imersão em meio de $\text{H}_2\text{SO}_4 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$

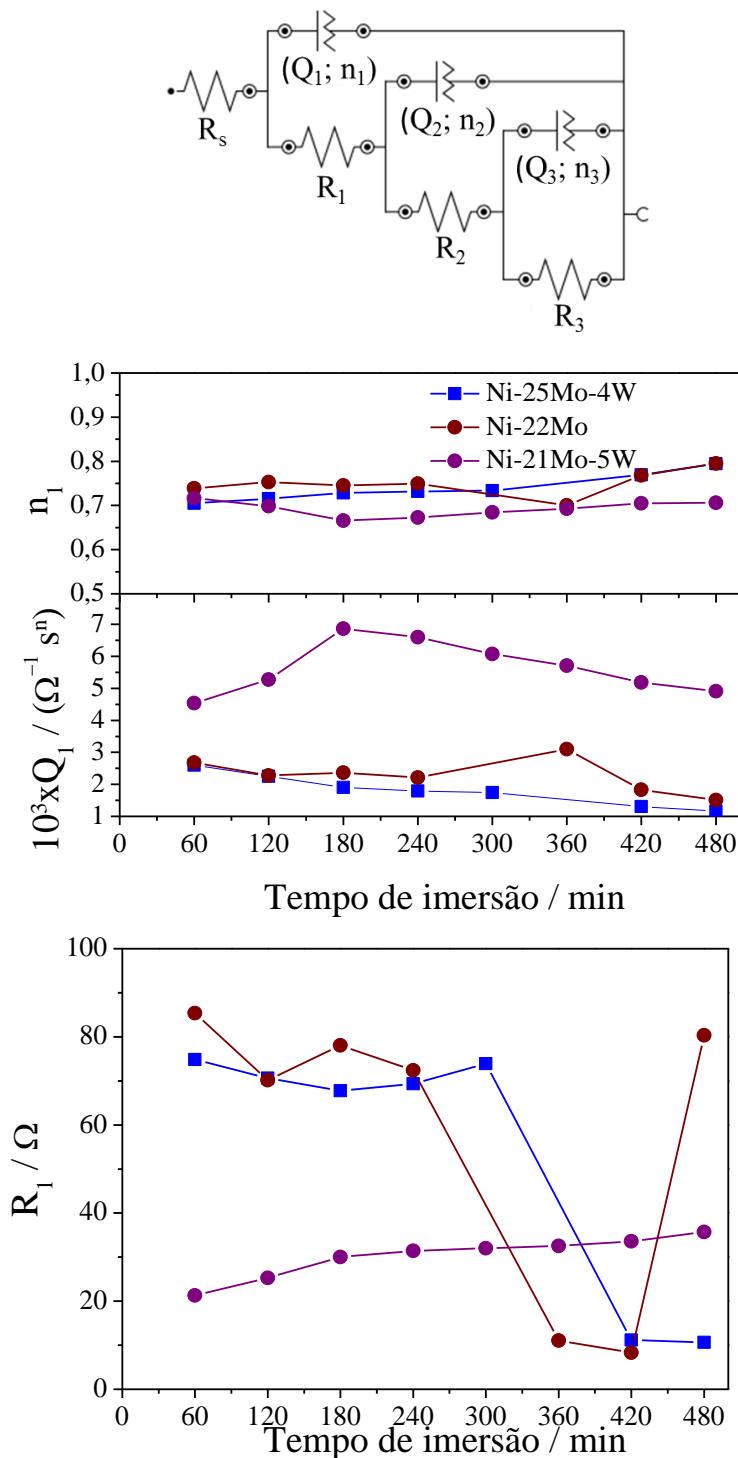


Fonte: Produção do próprio autor

Os parâmetros do CEE, do tipo $R_s(Q_1[R_1(Q_2[R_2(Q_3R_3)])])$, proposto para os revestimentos de Ni-25Mo-4W, Ni-22Mo e Ni-21Mo-4W imersos em $\text{H}_2\text{SO}_4 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, foram apresentados na Figura 54.

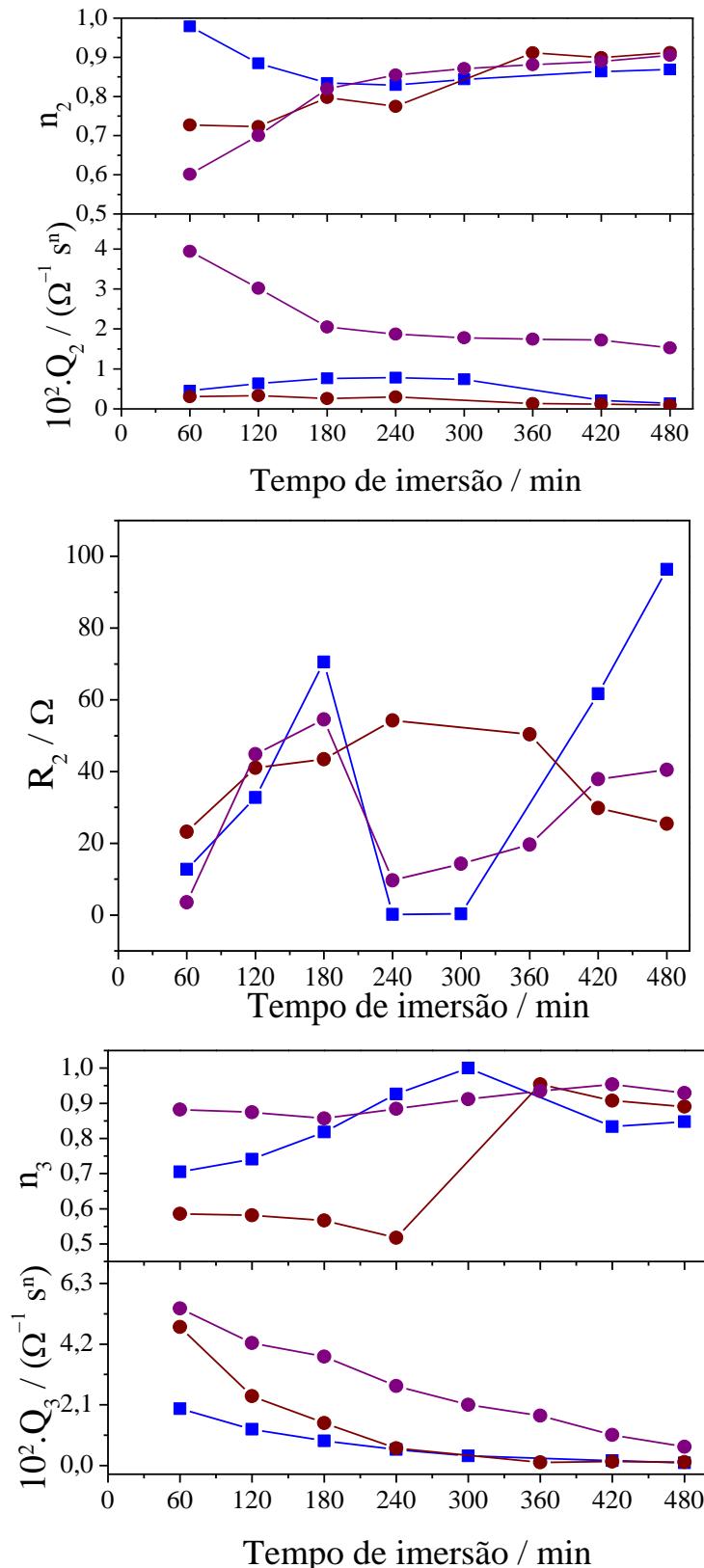
As potências n_1 para o segundo filme de passivação apresentaram valores constantes iguais a 0,7 em todo o tempo de análise. Os valores de Q_1 sugerem que o revestimento de Ni-22Mo forma filme de passivação mais protetor quando comparado ao filme de passivação de Ni-21Mo-5W, mesmo apresentando teor semelhante de molibdênio.

Figura 54 - Circuito elétrico equivalente e parâmetros de EIE obtidos dos ajustes dos espectros para o revestimento de Ni-25Mo-4W eletrodepositado a 30 mA cm^{-2} (quadrado) e para os revestimentos de Ni-22Mo e de Ni-21Mo-5W eletrodepositados a 60 mA cm^{-2} (círculo), com diferentes tempos de imersão em meio de $\text{H}_2\text{SO}_4 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ (continua)



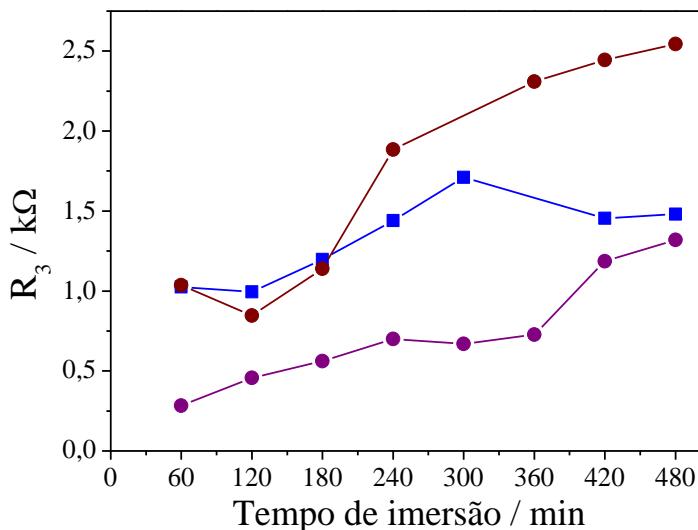
(Continuação)

Figura 54 - Circuito elétrico equivalente e parâmetros de EIE obtidos dos ajustes dos espectros para o revestimento de Ni-25Mo-4W eletrodepositado a 30 mA cm^{-2} (quadrado) e para os revestimentos de Ni-22Mo e de Ni-21Mo-5W eletrodepositados a 60 mA cm^{-2} (círculo), com diferentes tempos de imersão em meio de $\text{H}_2\text{SO}_4 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ (continua)



(Continuação)

Figura 54 - Circuito elétrico equivalente e parâmetros de EIE obtidos dos ajustes dos espectros para o revestimento de Ni-25Mo-4W eletrodepositado a 30 mA cm^{-2} (quadrado) e para os revestimentos de Ni-22Mo e de Ni-21Mo-5W eletrodepositados a 60 mA cm^{-2} (círculo), com diferentes tempos de imersão em meio de $\text{H}_2\text{SO}_4 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$



Fonte: Produção do próprio autor

As resistências dos filmes de passivação (R_1 e R_2) formados sobre os revestimentos apresentaram valores muito baixos, não alcançando 100Ω , quando comparados aos valores de R_3 que variam de 250 a $2,5 \text{ k}\Omega$ com aumento do tempo de imersão. Os valores de Q_2 se apresentaram menores que os valores de Q_1 , caracterizando o primeiro filme de passivação como mais protetor. As potências n_2 e n_3 variaram entre os valores de $0,5$ e $0,9$ mostrando que com o tempo de imersão o revestimento torna-se mais capacitativo. Novamente isso reflete a heterogeneidade da superfície analisada.

4 CONCLUSÕES

O aumento na porcentagem de molibdênio e de tungstênio no revestimento foi observado com o aumento da concentração de molibdato e de tungstato obtendo valores máximos de 28% de Mo e 7% de W. A eletrodeposição do molibdato pode ser controlada por difusão, enquanto que para o tungstênio o controle pode ser por ativação. Os revestimentos apresentaram aderência, morfologia nodular e morfologia homogênea garantida pela complexação do íon níquel. Uma modificação busca na morfologia de nodular para lisa pareceu estar mais relacionada à taxa de crescimento que com a mudança de composição do revestimento. Muitos dos revestimentos apresentaram trincas, de modo que não foi possível observar comportamento coerente quando relacionado o surgimento das trincas com a variação da concentração dos íons molibdato e tungstato e da densidade de corrente aplicada. O aumento da porcentagem de Mo e W levou à diminuição da eficiência do processo de eletrodeposição, possivelmente por causa da formação de óxidos de molibdênio e de tungstênio que são poucos condutores e catalisam a reação de desprendimento de hidrogênio. A DRX mostrou que os revestimentos tornando-se microcristalinos com aumento da porcentagem de molibdênio e de tungstênio. A ausência de picos característicos relacionados a molibdênio e/ou a tungstênio nos revestimentos binários e/ou ternários está associada à dissolução de molibdênio e de tungstênio na rede do níquel, não formando propriamente uma liga. Há também a possibilidade de formação de revestimentos de níquel com aglomerados de molibdênio e/ou de tungstênio. A concentração dos íons na dupla camada elétrica e o desprendimento de hidrogênio são fatores importantes a serem considerados quanto ao tamanho do cristalito.

O aumento da porcentagem de molibdênio e de tungstênio proporcionou revestimentos menos nobres, comportamento esse ligado ao modo como os metais estão organizados nos revestimentos. Para revestimentos contendo molibdênio, houve aparecimento de região de passivação e menores valores de densidade de corrente anódica nas CPPL. Os valores de pH local sugerem que o processo de corrosão se inicia em meio básico, seguindo para meio ácido com o aumento dos valores de potenciais. Com o auxílio dos diagramas de Pourbaix, foi possível elucidar a formação de óxidos e/ou hidróxidos sobre a superfície do revestimento. As medidas de EIE apresentaram diferentes CEE. A formação do filme de passivação foi aceitável quando os dados de pH local, CPPL e EIE foram analisados em conjunto. Entre os revestimentos, Ni-W apresentou os resultados menos interessantes quanto à resistência à corrosão com o tempo de imersão. O revestimento de Ni-Mo-W apresentou maior resistência à corrosão.

REFERÊNCIAS

-
- 1 GAMBURG, YULIY D.; ZANGARI, GIOVANNI. **Theory and practice of metal electrodeposition.** New York: Springer Science, 2011.
 - 2 PAUNOVIC, MILAN; SCHLESINGER, MORDECHAY. **Fundamentals of electrochemical deposition.** 2 ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2006.
 - 3 ZAMANZAD-GHAVIDEL, M. R.; RAESSI, K.; SAATCHI, A. Effect of substrate texture and deposition currently density on properties of Ni nanocrystalline electrodeposits. **Iranian Journal of Materials Science & Engineering**, V. 9, p. 1-14, 2012.
 - 4 PLETCHER, DEREK; WALSH, FRANK C. **Industrial Electrochemistry.** 2 ed. Glasgow: Blackie Academic & Professional, 1990.
 - 5 GUO, L.; SEARSON, P. C. On the influence of the nucleation overpotencial on island growth in electrodeposition, **Electrochimica Acta**, V. 55, p. 4086-4091, 2010.
 - 6 SIEGFRIED, M. J.; CHOI, K. S. Electrochemical crystallization of cuprous oxide with systematic shape evolution. **Advance Materials**, V. 16, p. 1743-1746, 2004.
 - 7 BEKISH, Y. N.; POZNYAK, S. K.; TSYBULSKAYA, L. S.; GAEVSKAYA, T. V. Electrodeposited Ni-B alloy coatings: Structure, corrosion resistance and mechanical properties. **Electrochimica Acta**, V. 55, p. 2223-2231, 2010.
 - 8 PAVITHRA, G. P.; HEGDE, A. C. Magnetic property and corrosion resistance of electrodeposited nanocrystalline iron-nickel alloys. **Applied Surface Science**, V. 258, p.6884-6890, 2012.
 - 9 BUDEVSKI, E.; STAIKOV, G.; LORENZ, W. J. Electrocrysallization: Nucleation and growth phenomeno. **Electrochimica Acta**, V. 45, p. 2559-2574, 2000.
 - 10 TONILO, juliano Cantarelli. **Síntese de pós de alumina nanocristalina por combustão em solução.** 2004. Dissertação (mestrado em engenharia) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegro, 2004.

-
- 11 LI, R.; LI, Z.; ZHU, Y.; QI, K. Structure and corrosion resistance properties of Ni-Fe-B-Si-Nb amorphous composite coating fabricated by laser processing. **Journal of Alloy and Compounds**, V. 580, p. 327-331, 2013.
- 12 SANKARAN, K. J.; KUMAR, N.; DASH, S.; CHEN, H. C.; TYAGI, A. K.; TAI, N. H.; LN, I. N. Significance of grain and grain boundary characteristics of ultrananocrystalline diamond films and tribological properties. **Surface & Coating Technology**, V. 232, p. 75-87, 2013.
- 13 WANG, L.; LIN, Y.; ZENG, Z.; LIU, W.; XUE, Q.; HU, L.; ZHANG, J. Electrochemical corrosion behavior of nanocrystalline Co coatings explained by higher grain boundary density. **Electrochimica Acta**, V. 52, p. 4342-4350, 2007.
- 14 CALLISTER, W. D. **Materials science and engineering: an introduction**. 4. Ed. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1997.
- 15 LII, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa**. 15. Ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1999.
- 16 AGUILAR, M.; BARRERA, E.; PALOMAR-PARDAVÉ, M.; HUERTA, L.; MUHL, S. Characterization of black and white chromium electrodeposition films: surface and optical properties. **Journal of Non-Crystalline Solids**, V. 329, p.31-38, 2003.
- 17 RAJESHWAR, K.; IBANEZ, J. G. **Environmental electrochemistry**. Califórnia: Academic Press Limited, 1997.
- 18 SONG, Y. B.; CHIN, D.-T. Current efficiency and polarization behavior of trivalent chromium electrodeposition process. **Electrochimica Acta**, V. 48, p. 349-56, 2002.
- 19 UNCETA, N.; MALHERBE, J.; DONARD, O. F. X. Chromium speciation in solid matrices and regulation: a review. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, V. 397, p. 1097-1111, 2010.
- 20 COLLINS, B. J.; STOUT, M. D.; LEVINE, K. E.; KISSLING, G. E.; MENICK, R. L.; FENNELL, T. R.; WALDEN, R.; ABDO, K.; PRITCHARD, J. B.; FERNANDO, R. A.;

-
- BURKA, L. T.; HOOH, M. J. Exposure to hexavalent chromium resulted in significantly higher tissue chromium burden compared with trivalent chromium following similar oral doses to male F344/N rats and female B6C3F1 mice. **Toxicological Sciences**, V. 118, p. 368-379, 2010.
- 21 STERN, A. H. A quantitative assessment of the carcinogenicity of hexavalent chromium by the oral route and its relevance to human exposure. **Environmental Research**, V. 110, p. 798-807, 2010.
- 22 PARK, P. Y.; AKIYAMA, E.; KAWASHIMA, A.; ASAMI, K.; HASHIMOTO, K. The corrosion behavior of sputter-deposited Cr-Mo alloys in 12 M HCl solution. **Corrosion Science**, V. 37, p. 1843-1860, 1995.
- 23 PARK, P. Y.; AKIYAMA, E.; KAWASHIMA, A.; ASAMI, K.; HASHIMOTO, K. The corrosion behavior of sputter-deposited Cr-Ni-Mo alloys in 12 M HCl. **Corrosion Science**, V. 36, p. 1395-1410, 1994.
- 24 SOUZA, C. A. C.; MAY, J. E.; MACHADO, A. T.; TACHARD, A. L. R.; BIDOIA, E. D. Preparation of Fe-Cr-P-Co amorphous alloys by electrodeposition. **Surface & Coating Technology**, V. 190, p. 75-82, 2004.
- 25 EDIGARYAN, A. A.; GORYUNOV, G. E.; LUBNIN, E. N.; POLUKAROV, Y. M. Distribution of components of binary nickel-chromium alloys electrodeposited from sulfate-oxalate solution. **Russian Journal of Electrochemistry**, V. 40, p. 1266-1271, 2004.
- 26 DOLATI, A. G.; GHORBANI, M.; AFSHAR, A. The electrodeposition of quaternary Fe-Cr-Ni-Mo alloys from the chloride-complexing agents electrolyte. Part I. Processing. **Surface & Coating Technology**, V. 166, p. 105-110, 2003.
- 27 GIOVANARDI, R.; ORLANDO, G. Chromium electrodeposition from Cr(III) aqueous solutions. **Surface & Coating Technology**, V. 205, p. 3947-3955, 2011.

-
- 28 BAIRACHNA, T. Electrodeposition of NiW, NiWMo and NiMo thin films and NiW nanowires, 2011. Tese (Mestrado em ciências) - Department of Chemical Engineering, Northeastern University, Boston, Massachusetts, 2011.
- 29 SUN, S.; PODLAHA, E. J. Electrodeposition of Mo-Rich, MoNi alloys from an aqueous electrolyte, **Journal of The Electrochemical society**. V. 159, p. 97-102, 2012.
- 30 PODLAHA, E. J.; LANDOLT, D. Induced codeposition I. An experimental investigation of Ni-Mo alloys, **Journal of the Electrochemical Society**. V. 143, p. 885-892, 1996.
- 31 NENASTINA, T.; BAIRACHNAYA, T.; VED, M.; SHTEFAN, V.; SAKHNENKO, N. Electrochemical synthesis of catalytic active alloys, **Functional Materials** V. 14, p. 395-400, 2007.
- 32 YOUNES, O.; GILEADI, E. Electroplating of Ni/W alloy: I. Ammoniacal citrate baths, **Journal of The Electrochemical Society** V. 149, p. 100-111, 2002.
- 33 GOMÉZ, E.; PELLICER, E.; VALLÉS, E. Influence of the bath composition and the pH on the induced cobalt-molybdenum electrodeposition, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, V. 556, p. 137-145, 2003.
- 34 SRIRAMAN, K. R.; RAMAN, S. G. R.; SESHAADRI, S. K. Synthesis and evaluation of hardness and sliding wear resistance of electrodeposited nanocrystalline Ni-W alloys, **Materials Science and Engineering A**. V. 428, p. 303-311, 2006.
- 35 MARLOT, A.; KERN, D.; LANDOLT, D. Pulse plating of Ni-Mo alloys from Ni-rich electrolytes. **Electrochimica Acta**, V. 48, p. 29-36, 2002.
- 36 ALLONGUE, P.; CAGNON, L.; GOMES, C.; GÜNDL, A.; COSTA, V. Electrodeposition of Co and Ni/Au(111) ultrathin layers. Part I: nucleation and growth mechanisms from in situ STM. **Corrosion Science**, V. 557, p. 41-56, 2004.

-
- 37 CHASSAING, E.; JOUSSELLIN, M.; WIART, R. The kinetics of nickel electrodeposition inhibition by adsorbed hydrogen and anions. **Journal Electroanalytical Chemistry** V. 157, p. 75-78, 1983.
- 38 CALBETÓ, S. A. Nickel matrix micro/nano SiC composite electrodeposition, 2011. Tese (Mestrado em Engenharia Química) – Escola Técnica Superior de Engenharia industrial de Barcelona, 2011.
- 39 NASIRPOURI, F.; SANAEIAN, M. R.; SAMARDAK, A. S.; SUKOVATITSINA, E. V.; OGNEV, A. V.; CHEBOTKEVICH, L.A.; HOSSEINI, M. G.; ABDOLMALEKI, M. An investigation on the effect of surfasse morphology and crystalline texture on corrosion behavior, structural and magnetic properties of electrodeposited nanocrystalline nickel films **Applied Surface Science**, V. 292, p.795-805, 2014.
- 40 RASMUSSEN, A. A.; MOLLER, P.; SOMERS, M. A. J. Microstructure and thermal stability of nickel layers electrodeposited from an additive-free sulphamate-based electrolyte. **Surface & Coating Technology**, V. 200, p. 6037-6046, 2006.
- 41 KUMAR, K. A.; KALAINAN, G. P.; MURALIDHARAN, V. S. Pulse electrodeposition and characterization of nano Ni-W alloy deposits, **Applied Surface Science** V.259, p. 231-237, 2012.
- 42 YANCHESHMEH, H. S.; GHORBANI, M. Characterization of pulse reverse Ni-Mo coating on Cu substrate. **Surface & Coating Technology**, V. 238, p. 158-164, 2014.
- 43 CHANDRASEKAR, M. S.; PUSHPAVANAM, M. Pulse and pulse reverse plating – Conceptual, advantages and applications. **Electrochimica Acta**, V. 53, p. 3313-3322, 2008.
- 44 IBL, N. Some theoretical aspects of pulse electrolysis. **Surface Technology**, V. 10, p. 81-104, 1980.
- 45 DATTA, M.; LANDOLT, D. Experimantal investigation of mass transport in pulse plating. **Surface Technology**, V. 25, p. 97-110, 1985.

-
- 46 BELTOWSKA-LEHMAN, E.; BIGOS, A.; INDYKA, P.; KOT, M. Electrodeposition and characterization of nanocrystalline Ni-Mo coatings. **Surface & Coatings Technology**, V. 211, p. 67-71, 2012.
- 47 NAVARRO-FLORES, E.; CHONG, Z.; OMANOVIC, S. Characterization of Ni, NiMo, NiW and NiFe electroactive coating as electrocatalysis for hydrogen evolution in an acidic medium. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, V. 226, p. 179-197, 2005.
- 48 IBÁÑEZ, A.; ESCUDERO-CID, R.; OCÓN, P.; FATÁS, E. Effect of the pulse plating parameters on the mechanical properties of nickel electrodeposits, **Surface Coatings Technology** V. 212, p. 94-100, 2013.
- 49 CALDERÓN, J. A.; MATOS, O. R.; BARCIA, O. E.; TORRESI S. I. C.; SILVA, J. E. P. Electrodissolution of cobalt in carbonate/bicarbonate media, **Electrochimica Acta** V.47, p. 4531-4541, 2002.
- 50 LIMA-NETO, P.; CORREIA, A. N.; VAZ, G. L.; CASCIANO, P. N. S. Morphlogical, structural, microhardness and corrosion characterisations of electrodeposited Ni-Mo and Cr coatings, **Journal Brazilian Chemical Society**, V. 21, p. 1968-1976, 2010.
- 51 DONTEN, M.; CESIULIS, H.; STOJEK, Z. Electrodeposition of amorphous/nanocrystalline and polycrystalline Ni-Mo alloys from pyrophosphate baths, **Electrochimica Acta** V.50, p. 1405-1412, 2005.
- 52 HU, W.; ZHANG, Y.; SONG, D.; ZHOU, Z.; WANG, Y. Electrode properties of amorphous nickel-iron-molybdenum alloy as a hydrogen electrocatalyst in alkaline solution, **Materials Chemistry and Physics**, V. 41, p. 141-145, 1995.
- 53 SLAVCHEVA, E.; MOKWA, W.; SCHNAKENBERG, U. Electrodeposition and properties of NiW films for MEMS application, **Electrochimica Acta**, V. 50, p. 5573-5580, 2005.
- 54 GOMÉZ, E.; PELLICER, E.; VALLÉS, E. Developing plating baths for the production of cobalt-molybdenum films, **Surface & Coatings technology**, V. 197, p. 238-246, 2005.

-
- 55 LAMMEL, P.; RAFAILOVIC, L. D.; KOLB, M.; POHL, K.; WHITEHEAD, A. H.; GRUNDMEIER, G.; GOLLAS, B. Analysis of rain erosion resistance of electroplated nickel-tungsten alloy coatings, **Surface & Coatings technology**, V. 206, p. 2545-2551, 2012.
- 56 ELIAZ, N.; SRIDHAR, T. M.; GILEADI, E. Synthesis and characterization of nickel tungsten alloys by electrodeposition, **Electrochimica Acta** 50 (2005) 2893-2904.
- 57 ZHANG, Q.; LAI, W. S.; LIU, B. X. Molecular dynamics study of solid state interfacial reaction in the Ni-Mo system, **Journal of Computer-Aided Materials Design**, V. 6, p. 103-116, 1999.
- 58 MIZUSHIMA, I.; TANG, P. T.; HANSEN, H. N.; SOMERS, M. A. J. Residual stress in Ni-W electrodeposits, **Electrochimica Acta** 51 (2006) 6128-6134
- 59 KRSTAJÍC, N. V.; JOVIC, V. D.; GAJIC-KRSTAJÍC, Lj.; JOVIC, B. M.; ANTOZZI, A. L.; MARTELLI, G. N. Electrodeposition of Ni-Mo alloy coatings and their characterization as cathodes for hydrogen evolution in sodium hydroxide solution, **International Journal of Hydrogen Energy**, V. 33, p. 3676-3687, 2008.
- 60 MA, M.; DONEPUDI, V. S.; SANDI, G.; SUN, Y. K.; PRAKASH, J. Electrodeposition of nano-structured nickel–21% tungsten alloy and evaluation of oxygen reduction reaction in a 1% sodium hydroxide solution, **Electrochimica Acta**, V. 49, p. 4411-4416, 2004.
- 61 KUZNETSOV, V. V.; PAVLOV, M. R.; ZIMAKOV, D. I.; CHEPELEVA, S. A.; KUDRYAVTSEV, V. N. Electroreduction of Molybdate Ions in Solutions Containing Ammonium Ions, **Russian Journal of Electrochemistry**, V. 40, p. 711-715, 2004.
- 62 DOLATI, A. G.; GHORBANI, M.; AFSHAR A. The electrodeposition of quaternary Fe-Cr-Ni-Mo alloys from the chloride-complexing agents electrolyte. Part I. Processing, **Surface & Coatings Technology**, V. 166, p.105-110, 2003.
- 63 GÓMEZ, E.; PELLICER, E.; DUCH, M.; ESTEVE, J.; VALLÉS, E. Molybdenum alloy electrodeposits for magnetic actuation, **Electrochimica Acta**, V. 51, p. 3214-3222, 2006.

-
- 64 WANG, H.; LIU, R.; CHENG, F.; CAO, Y.; DING, G.; ZHAO, X. Electrodepositing amorphous Ni-W alloys for MEMS, **Microelectronic Engineering**, V. 87, p.1901-1906, 2010.
- 65 OHGAI, T.; TANAKA, Y.; WASHIO, R. Nanocrystalline structure and solt magnetic properties of nickel-molybdenum alloy thin films electrodeposits from acidic and alcaline aqueous solution. **Journal Solid State Electrochemical**, V.17, p. 743-750, 2013.
- 66 YOUNES, O.; GILEADI, E. Electroplating of High Tungsten Content Ni/W Alloys, **Electrochemical Solid-State Letters**, V. 3, p. 543-545, 2000.
- 67 GORANOVA, D.; AVDEEV, G.; RASHKOV, R. Electrodeposition and characterization of Ni-Cu alloys, **Surface & Coatings Technology**, V. 240, p.204-210, 2014.
- 68 HE, F.; YANG, J.; LEI, T.; GU, C. Structure and properties of electrodeposited Fe-Ni-W alloys with different levels of tungsten content: A comparative study, **Applied Surface Science**, V. 253, p. 7591-7598, 2007.
- 69 OMI, T.; GLASS, H. L.; YAMAMOTO, H. Phase structure and composition of Fe-W alloy electrodeposits, **Journal of the Electrochemical Society**, V. 123, p. 341-348, 1976.
- 70OMI, T.; GLASS, H. L.; YAMAMOTO, H. Structure of Nanocrystalline Co-25 a/o W electrodeposit, **Journal of the Electrochemical Society**, V. 119, p. 168-173, 1972.
- 71 P. SCHERRER, NACHR. GES. WISS. GOTTINGEN, **Math.-Phys. Kl.** V. 2, p. 98-100, 1918.
- 72 RASHIDI, A. M.; AMADEH, A. The Effect of current density on the grain size of electrodeposited nanocrystalline nickel coatings, **Surface & Coatings Technology**, V. 202, p. 3772-3776, 2008.
- 73 HE, H.; JIA, S. Direct electrodeposition of Cu-Ni-W alloys for the linears for shaped charges, **Journal Materials Science Technology**, V. 26, p. 429-432, 2010.

-
- 74 CZIRÁKI, Á.; FOGARASSY, B.; GERŐCS, I.; TÓTH-KÁDÁR, E.; BAKONY, I. Microstructure and growth of electrodeposited nanocrystalline nickel foils, **Journal of Materials Science** V. 29, p. 4771-3777, 1994.
- 75 EBRAHIMI, F.; AHMED, Z. The effect of current density on properties of electrodeposited nanocrystalline nickel, **Journal Applied Electrochemistry** V. 33, p. 733-739, 2003.
- 76 SRIVASTAVA, M.; ANANDAN, C.; GRIPS, V. K. W. Ni-Mo-Co ternary alloy as a replacement for hard chrome, **Applied Surface Science**, V.285, p. 167-174, 2013.
- 77 SLAVCHEVA, E.; MOKWA, W.; SCHNAKENBERG, U. Electrodeposition and properties of NiW films for MEMS application, **Electrochimica Acta**, V. 50, p. 5573-5580, 2005.
- 78 HAKAMADA, M.; NAKAMOTO, Y.; MATSUMOTO, H.; IWASAKI, H.; CHEN, Y.; KUSUDA, H.; MABUCHI, M. Relationship between hardness and grain size in electrodeposited copper films, **Materials Science and Engineering A**, V. 457, p. 120-126, 2007.
- 79 ROBERTSON, A.; ERB, U.; PALUMBO, G. Practical applications for electrodeposited nanocrystalline materials, **Nanostructured Materials**, V.12, p. 1035-1040, 1999.
- 80 HALIM, J.; ABDEL-KARIM, R.; EL-RAGHY, S.; NABIL, M.; WAHEED, A. Electrodeposition and characterization of nanocrystalline Ni-Mo catalysts for hydrogen production, **Journal of Nanomaterials** V. 2012, p. 1-9, 2012.
- 81 Beltowska-Lehaman, E.; Indyka, P. Kinetics of Ni-Mo electrodeposition from Ni-rich citrate baths. **Thin Solid Films**, V. 520, p. 2046-2051.
- 82 LIMA-NETO, P.; SILVA, G. P.; CORREIA, A. N. A comparative study of the physicochemical properties of Cr and Ni-W-P amorphous electrocoatings. **Electrochimica Acta**, V. 51, p. 4928-4933, 2006.

-
- 83 KRÓLIKOWSKI, A.; PLÓNSKA, E.; OSTROWSKI, A; DOTEN, M.; STOJEK, Z. Effects of composition and structural features on corrosion behavior of nickel-tungsten alloys, **Journal Solid State Electrochemical**, V.13, p. 263-275, 2009.
- 84 ALIMADADI, H.; AHMADI, M.; ALIOFKHAZRAEI, M.; YOUNESI, S. R. Corrosion properties of electrodeposited nanocrystalline and amorphous patterned Ni-W alloy, **Materials and Design**, V. 30, p. 1356-1361, 2009.
- 85ASIC, G. S.; LACJEVAC, U.;ASIC, M. M.; KANINISK, M. M.; NIKALIC, V. M.; ZUGIC, D. L.; JOVIC, V. D. Influence of electrodeposition parameters of Ni-W on Ni cathode for alcaline water electrolyse, **International Journal of Hydrogen Energy**, V. 38, p. 4291-4297, 2013.
- 86 ABDEL, H. Z.; HASSAN, H.B. Influence of electrodeposition parameters on the characteristics of NiMoP film. **Surface & Coatings Technology**, V. 212, p.37-45, 2012.
- 87 PAN, Y.; ZHOU, Y.; ZHOU, Z-f.; HUANG, Y-l.; LIAO, Y-g.; SUN, C-q. Fabrication, lattice strain, corrosion resistance and mechanical strength of nanocrystalline nickel films. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, V. 17, p. 1225-1229, 2007.
- 88 POURBAIX, M. **Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions**, 1^a ed inglesa, Pergamon Press, 1966.
- 89 BADAWAY, W. A.; AL-KHARAFI, F. M. Corrosion and passivation behavior of molybdenum in aqueous solutions of different pH. **Electrochimica Acta**, V. 44, p. 69-702, 1998.
- 90 ANIK, M.; CANSIZOĞLU, T.; ÇEVIK, S. Diffusion effect on the anodic reaction of tungsten. **Turkish Journal of Chemistry**, V. 28, p.425-439, 2004.
- 91 BOUKAMP, B. A. A Nonlinear least squares fit procedure for analysis of immittance data of electrochemical systems. **Solid State ionics**, V. 20, p. 31-44, 1986.
- 92 SCULLY, J. R.; SILVERMAN, D. C.; KENDIG, M. W. **Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation**, Fredericksburg, 1993.

-
- 93 METIKOS-HUKOVIC, M.; BABIC, R. Passivation and corrosion behaviours of cobalt and cobalt-chromium-molybdenum alloy. **Corrosion Science**, V. 49, p. 3570-3579, 2007.
- 94 METIKOS-HUKOVIC, M.; PILIC, Z.; BABIC, R.; OMANOVIC, D. Influence of alloying elements on the corrosion stability of CoCrMo implant alloy in Hank's solution. **Acta Biomaterialia**, V. 2, p. 693-700, 2006.
- 95 ORAZEM, Mark E.; TRIBOLLET, Bernard. **Electrochemical Impedance Spectroscopy**. New Jersey: Jonh Wiley & Sons, 2008.
- 96 BARSOUKOV, Evgenij; MACDONALD, J. Ross. **Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment and Applications**. 2 ed. New Jersy: Jonh Wiley & Sons, 2005.
- 97 LIN, C. H.; DUH, J. G. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) study on corrosion performance of CrAlSiN coated steels in 3,5 w.t% NaCl solution. **Surface & Coatings Technology**, V. 204, p.784-787, 2009.
- 98 HAMADOU, L.; KADRI, A.; BENBRAHIM, N. Characterisation of passive filme formed on low cabon steel in borate buffer solution (pH 9.2) by electrochemical impedance spectroscopy. **Applied Surface Science**, V. 252, p.1510-1519, 2005.
- 99 TAMILSELVI, S.; RAMAN, V.; RAJENDRAN, N. Corrosion behavior of Ti-6Al-7Nb and Ti-6Al-4V ELI alloys in the simulated body fluid solution by electrochemical impedance spectroscopy. **Electrochimica Acta**, V. 52, p. 839-846, 2006.
- 100 BAI, A.; CHUANG, P-Y.; HU, C-C. The corrosion behavior of Ni-P deposits with high phosphorous contentes in brine media. **Materials Chemistry and Physics**, V. 82, p. 93-100, 2003.