



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

HENRIQUE JORGE MASCARENHAS SOARES

ESTUDO DE PROPRIEDADES QUÍMICAS E FÍSICAS DE REVESTIMENTOS DE
Ni-P, Fe-P E Ni-Fe-P

FORTALEZA

2016

HENRIQUE JORGE MASCARENHAS SOARES

ESTUDO DE PROPRIEDADES QUÍMICAS E FÍSICAS DE REVESTIMENTOS DE Ni-P,
Fe-P E Ni-Fe-P

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Físico-Química

Orientadora: Profa. Dra. Adriana Nunes Correia

FORTALEZA

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- S654e Soares, Henrique Jorge Mascarenhas.
Estudo de propriedades químicas e físicas de revestimentos de Ni-P, Fe-P E Ni-Fe-P / Henrique Jorge Mascarenhas Soares. – 2016.
65 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2016.
Orientação: Profa. Dra. Adriana Nunes Correia.
1. Eletrodeposição. 2. Corrosão. 3. Ni-Fe-P. 4. Difração de Raios-X. I. Título.

CDD 540

HENRIQUE JORGE MASCARENHAS SOARES

ESTUDO DE PROPRIEDADES QUÍMICAS E FÍSICAS DE REVESTIMENTOS DE Ni-P,
Fe-P E Ni-Fe-P

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Físico-Química

Aprovada em: 14/10/2016.

BANCA EXAMINADORA

Profª. Dra. Adriana Nunes Correia (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Walney Silva Araujo
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Francisco Wirley Paulino Ribeiro
Universidade Federal do Cariri (UFCA)

Aos alunos que tive e aos alunos que terei.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me ensinar que tudo vem em sua hora certa.

Aos meus pais, Francisco Assis Soares Neto e Ana Maria Soares Mascarenhas, por serem meus primeiros professores.

Às professoras do pré-escolar, por me darem os primeiros ensinamentos na alfabetização.

Aos professores da educação básica, por repassarem o conhecimento necessário para fazer uma graduação.

Aos professores da graduação, pela formação necessária para fazer uma pós-graduação.

Aos professores do curso de especialização, por atualizarem e fornecerem novas informações sobre ciência.

Aos professores da pós-graduação da Universidade Federal do Ceará, em especial a minha orientadora Profa, Dra. Adriana Nunes Correia, Prof. Dr. Paulo Naftali da Silva Casciano, Prof. Dr. Pedro de Lima Neto, Prof. Dr. Luiz Constantino Grombone Vasconcellos, Prof. Dr. Walney Silva Araujo e Prof. Dr. Francisco Belmino Romero, por todos os ensinamentos ao longo do período em que fui aluno de mestrado.

Aos professores participantes da banca examinadora, pelo tempo, colaborações e sugestões.

Aos amigos Lucas, Janmille, Natalia Vieira, Leandro, Natália Gomes, Raissa, Erineudo, Alina, Flaviana, Carlos Pedro, Luane, Felipe Felix, Diego, Ana Aline, Rayane, Deomar, Aurélio, Ana Maria, Alex, João Paulo, Marcelo, Camila, Amanda, Kamylla, Leonardo, Avelino, Dejane, Bruna, Arquimedes, Daniel, Rufino, J. Jr. e Ryan, que tive o privilégio de conhecer na pós-graduação e aprender bastante com cada um.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

“Assim perguntamos sem parar

Até um punhado de terra

Cobrir a nossa boca

Mas isto será uma resposta?” (Heinrich Heine,
Lázaro (1854).

RESUMO

Este trabalho objetivou avaliar a formação de revestimentos de Fe-P, Ni-P e Ni-Fe-P em pH inferior a 2, bem como suas morfologias e comportamentos em ensaios eletroquímicos de corrosão. Filmes de Fe-P e de Ni-P foram formados a 80 mA cm^{-2} e filmes de Ni-Fe-P a 60 mA cm^{-2} em temperatura de $55 \text{ }^\circ\text{C}$ com maiores percentuais de fósforo e sem trincas. A morfologia dos revestimentos, bem como as espessuras foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a composição química dos revestimentos foi analisada por energia dispersiva de raios-X (EDX). Para avaliar a estrutura dos filmes fez-se uso da técnica de difração de raios-X (DRX). Estudos de corrosão foram realizados por curvas de polarização potenciodinâmica linear e espectroscopia de impedância eletroquímica a $25 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ em $\text{NaCl } 0,1 \text{ mol cm}^{-3}$. Os revestimentos escolhidos para os ensaios eletroquímicos foram de Fe-P, constituído em massa por 91,1% em Ferro, 4,3% em Fósforo e o restante em oxigênio, Ni-P constituído em massa por 86,8% em Níquel, 9,5% em Fósforo e o restante equivalente ao Oxigênio e substrato e Ni-Fe-P constituído em massa por 44,1% em Níquel, 37,4% em Ferro, 11,9% em Fósforo e o restante equivalente ao Oxigênio e substrato. O filme de Fe-P apresentou trincas em sua morfologia e rendimento de 25% no crescimento do filme. Os revestimentos de Ni-P e de Fe-P não apresentaram trincas, com Ni-P apresentando rendimento de 50%, enquanto Ni-Fe-P com rendimento de 18% apresentou o menor rendimento, entre os três filmes estudados. Por DRX não foi evidenciada a formação de fase contendo Fósforo, mas o mesmo se encontra presente na estrutura, amorfizando o material. Revestimento de Fe-P apresentou o potencial de corrosão menos nobre e menor resistência à corrosão, ao passo que o revestimento de Ni-Fe-P se mostrou o revestimento com potencial de corrosão mais nobre e maior resistência à corrosão, dentre os três filmes estudados.

Palavras-chave: Eletrodeposição. Corrosão. Ni-Fe-P. Difração de Raios-X.

ABSTRACT

This work aimed to evaluate the formation of Fe-P, Ni-P and Ni-Fe-P coatings at pH less than 2, as well as their morphologies and behaviors in electrochemical corrosion tests. Fe-P and Ni-P films were formed at 80 mA cm^{-2} and Ni-Fe-P films at 60 mA cm^{-2} at a temperature of $55 \text{ }^\circ\text{C}$ with higher percentages of phosphorus and without cracks. The morphology of the coatings, as well as the thicknesses were obtained by scanning electron microscopy (SEM) and the chemical composition of the coatings was analyzed by X-ray dispersive energy (EDX). To evaluate the structure of the films, the X-ray diffraction technique (XRD) was used. Corrosion studies were performed using linear potentiodynamic polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy at $25 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$ in 0.1 mol cm^{-3} NaCl. The coatings chosen for the electrochemical tests were Fe-P, constituted in mass by 91.1% in Iron, 4.3% in Phosphorus and the remainder in oxygen, Ni-P constituted in mass by 86.8% in Nickel, 9.5% in Phosphorus and the remainder equivalent to Oxygen and substrate and Ni-Fe-P made up of 44.1% Nickel, 37.4% in Iron, 11.9% in Phosphorus and the remainder equivalent to Oxygen and substrate. The Fe-P film showed cracks in its morphology and 25% yield in the growth of the film. The Ni-P and Fe-P coatings showed no cracks, with Ni-P showing 50% yield, while Ni-Fe-P with 18% yield showed the lowest yield, among the three films studied. The formation of a phase containing phosphorus was not evidenced by XRD, but it is present in the structure, amorphizing the material. Fe-P coating showed less noble corrosion potential and less corrosion resistance, whereas Ni-Fe-P coating showed to be the most noble corrosion potential and higher corrosion resistance, among the three films studied.

Keywords: Electroplating. Corrosion. Ni-Fe-P. X-ray diffraction.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1 – Voltametrias cíclicas para o eletrodo de cobre em meio à solução de Na_2SO_4 $0,7 \text{ mol L}^{-1}$, H_3BO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, DMF $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, SDS $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em temperatura de 21°C e 45°C com velocidade de varredura 20 mV s^{-1} 30
- Figura 2 – Voltametrias cíclicas para o eletrodo de cobre em meio à solução de Na_2SO_4 $0,7 \text{ mol L}^{-1}$, H_3BO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, DMF $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, SDS $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em temperaturas de 21°C e 45°C com velocidade de varredura 20 mV s^{-1} 31
- Figura 3 – Voltametrias cíclicas para o eletrodo de cobre em meio à solução de Na_2SO_4 $0,7 \text{ mol L}^{-1}$, H_3BO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, DMF $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, SDS $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em temperatura de 21°C e 45°C com velocidade de varredura 20 mV s^{-1} 32
- Figura 4 – Voltametria cíclica para o eletrodo de cobre em meio à solução de Na_2SO_4 $0,7 \text{ mol L}^{-1}$, H_3BO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, DMF $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, SDS $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e H_3PO_3 $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ em temperatura de 45°C com velocidade de varredura 20 mV s^{-1} 33
- Figura 5 – Voltametria cíclica para o eletrodo de cobre em meio à solução de Na_2SO_4 $0,7 \text{ mol L}^{-1}$, H_3BO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, DMF $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, SDS $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e H_3PO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em temperatura de 45°C com velocidade de varredura 20 mV s^{-1} 34
- Figura 6 – Voltametrias cíclicas para o eletrodo de cobre em meio à solução de Na_2SO_4 $0,7 \text{ mol L}^{-1}$, H_3BO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, DMF $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, SDS $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e H_3PO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em temperaturas de 21°C e 45°C com velocidade de varredura 20 mV s^{-1} 35
- Figura 7 – Voltametria cíclica para o eletrodo de cobre em meio à solução de Na_2SO_4 $0,7 \text{ mol L}^{-1}$, H_3BO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, DMF $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, SDS $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e H_3PO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em temperatura de 21°C com velocidade de varredura 20 mV s^{-1} 36

Figura 8 –	Voltametria cíclica para o eletrodo de cobre em meio à solução de Na_2SO_4 $0,7 \text{ mol L}^{-1}$, H_3BO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, DMF $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, SDS $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e H_3PO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em temperatura de 45°C com velocidade de varredura 20 mV s^{-1}	37
Figura 9 –	Difratogramas de raios X bem como os refinamentos Rietveld para os revestimentos de NiP e FeP obtidos por meio das soluções 3C e 4A, com densidade de corrente equivalente a 80 mA cm^{-2} e de Ni-Fe-P por meio da solução 4C, com densidade de corrente equivalente a 60 mA cm^{-2} , todos a temperatura de 55°C por 30 minutos	53
Figura 10 –	Curvas de polarização potenciodinâmica linear em meio de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 1 mV s^{-1} para os revestimentos de Ni-P e Fe-P obtidos por meio das soluções 3C e 4A, com densidade de corrente equivalente a 80 mA cm^{-2} e de Ni-Fe-P por meio da solução 4C, com densidade de corrente equivalente a 60 mA cm^{-2} , todos a temperatura de 55°C por 30 minutos.....	58
Figura 11 –	Espectros de impedância eletroquímica experimentais (símbolos vazados) obtidos em potencial de circuito aberto em meio de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para os revestimentos de Ni-P e Fe-P obtidos por meio das soluções 3C e 4A, com densidade de corrente equivalente a 80 mA cm^{-2} e de Ni-Fe-P por meio da solução 4C, com densidade de corrente equivalente a 60 mA cm^{-2} , todos a temperatura de 55°C por 30 minutos. Os símbolos preenchidos são os ajustes a partir do circuito elétrico equivalente.....	59
Figura 12 –	Circuito elétrico equivalente $\text{RS}(\text{CPE1}[\text{R1}(\text{CPE2R2})])$ utilizado para ajustes dos espectros de impedância eletroquímica.....	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Reagentes e concentrações utilizadas nas soluções de estudos iniciais para obtenção de revestimentos.....	24
Tabela 2 –	Reagentes e concentrações utilizadas para as soluções otimizadas de obtenção de revestimentos.....	24
Tabela 3 –	Composição das soluções para ensaios eletroquímicos contendo como componentes fixos de Na_2SO_4 $0,7 \text{ mol L}^{-1}$ e H_3BO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$	25
Tabela 4 –	Potencial utilizado em diferentes temperaturas para obtenção de revestimentos por meio das soluções 1B, 2A e 2B.....	26
Tabela 5 –	Potenciais utilizados em diferentes temperaturas para obtenção dos revestimentos obtidos por meio das soluções 3C, 4A, 4B e 4C.....	26
Tabela 6 –	Densidades de corrente utilizado em diferentes temperaturas para obtenção de revestimentos por meio das soluções 2B, 3C, 4A, 4B e 4C.	27
Tabela 7 –	Constituição química para os revestimentos obtidos com soluções 2B nas temperaturas de $21 \text{ }^\circ\text{C}$, $45 \text{ }^\circ\text{C}$ e $55 \text{ }^\circ\text{C}$	38
Tabela 8 –	Imagens de MEV dos revestimentos Ni-Fe-P obtidos potenciostaticamente a $21 \text{ }^\circ\text{C}$, $45 \text{ }^\circ\text{C}$ e $55 \text{ }^\circ\text{C}$ e solução de 2B.....	39
Tabela 9 –	Constituição química para os revestimentos obtidos potenciostaticamente com soluções 3C, 4A, 4B e 4C a $45 \text{ }^\circ\text{C}$	40
Tabela 10 –	Imagens de MEV dos revestimentos obtidos por meio potencioestático em temperatura de $45 \text{ }^\circ\text{C}$ e soluções de 3C, 4A, 4B e 4C.....	41
Tabela 11 –	Imagens de MEV dos revestimentos obtidos potenciostaticamente a $45 \text{ }^\circ\text{C}$ e soluções de 2B, 4B e 4C.....	42
Tabela 12 –	Constituição química para os depósitos obtidos galvanostaticamente com soluções de 2B, 4B e 4C a $45 \text{ }^\circ\text{C}$	43
Tabela 13 –	Imagens de MEV dos revestimentos obtidos galvanostaticamente a $45 \text{ }^\circ\text{C}$ e soluções de 2B, 4B e 4C	44
Tabela 14 –	Composição química dos revestimentos obtidos galvanostaticamente a -60 mA cm^{-2} , $45 \text{ }^\circ\text{C}$ e soluções 3C, 4A, 4B e 4C.....	44
Tabela 15 –	MEV dos revestimentos obtidos por meio galvanostático, com densidade decorrente equivalente a -60 mA cm^{-2} , temperatura de $45 \text{ }^\circ\text{C}$ e soluções 3C, 4A, 4B e 4C.....	45

Tabela 16 – Composição química dos revestimentos obtidos galvanostaticamente a -80 mA cm^{-2} , $45 \text{ }^\circ\text{C}$ e soluções 3C, 4A, 4B e 4C.....	46
Tabela 17 – Imagens de MEV dos revestimentos obtidos galvanostaticamente, a -80 mA cm^{-2} , $45 \text{ }^\circ\text{C}$ e soluções 3C, 4A, 4B e 4C.....	47
Tabela 18 – Composição química dos revestimentos obtidos galvanostaticamente, a -80 mA cm^{-2} , $55 \text{ }^\circ\text{C}$ e soluções 3C, 4A, 4B e 4C.....	48
Tabela 19 – Imagens de MEV dos revestimentos obtidos galvanostaticamente, a -80 mA cm^{-2} , $55 \text{ }^\circ\text{C}$ e soluções 3C, 4A, 4B e 4C.....	49
Tabela 20 – Composição química dos revestimentos obtidos galvanostaticamente a -60 mA cm^{-2} , $55 \text{ }^\circ\text{C}$ e soluções 4B e 4C.....	50
Tabela 21 – MEV dos revestimentos obtidos por meio galvanostático, com densidade decorrente equivalente a -60 mA cm^{-2} , temperatura de $55 \text{ }^\circ\text{C}$ e soluções de 4B e 4C.....	50
Tabela 22 – MEV das transversais dos eletrodos com revestimentos contendo Ni-P e Fe-P obtidos por meio das soluções 3C e 4A, com densidade de corrente equivalente a -80 mA cm^{-2} e de Ni-Fe-P por meio da solução 4C, com densidade de corrente equivalente a -60 mA cm^{-2} , todos a temperatura de $55 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos.....	51
Tabela 23 – Parâmetros de confiabilidade ou estatísticos para o refinamento de revestimentos de Ni-P e Fe-P obtidos a -80 mA cm^{-2} e Ni-Fe-P obtido a -60 mA cm^{-2} em $55 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos.....	54
Tabela 24 – Cargas teóricas para a redução das espécies formadoras dos revestimentos em função do potencial fixo aplicado por 20 minutos a $45 \text{ }^\circ\text{C}$	55
Tabela 25 – Cargas teóricas para obtenção dos revestimentos usando as soluções 3C, 4A, 4B e 4C com espessura de $45 \text{ }\mu\text{m}$	55
Tabela 26 – Valores médios de potenciais em função da variação da densidade de corrente aplicadas no sistema contendo solução de 3C em temperaturas de $45 \text{ }^\circ\text{C}$ e $55 \text{ }^\circ\text{C}$	56
Tabela 27 – Valores médios de potenciais em função da variação da densidade de corrente aplicadas no sistema contendo solução de 4A em temperaturas de $45 \text{ }^\circ\text{C}$ e $55 \text{ }^\circ\text{C}$	56
Tabela 28 – Valores médios de potenciais em função da variação da densidade de	

	corrente aplicadas no sistema contendo solução de 4B em temperaturas de 45 °C e 55 °C.....	56
Tabela 29 –	Valores médios de potenciais em função da variação da densidade de corrente aplicadas no sistema contendo solução de 4C em temperaturas de 45 °C e 55 °C.....	57
Tabela 30 –	Densidade de correntes selecionadas para obtenção de depósitos para as soluções de 3C, 4A, 4B e 4C em temperaturas de 45 °C e 55 °C.....	57
Tabela 31 –	Resultados da adaptação para os espectros de impedância obtidos para os revestimentos contendo Ni-P e Fe-P obtidos por meio das soluções 3C e 4A, com densidade de corrente equivalente a 80 mA cm ⁻² e de Ni-Fe-P por meio da solução 4B, com densidade de corrente equivalente a 60 mA cm ⁻² , todos a temperatura de 55 °C por 30 minutos em NaCl 0,1 mol L ⁻¹ para os espectros de impedância com duas constantes de tempoRS(CPE1[R1(CPE2R2)])	61

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	Cromo.....	17
1.2	Níquel.....	17
1.3	Níquel – Ferro.....	18
1.4	Níquel – Fósforo.....	19
1.5	Ferro – Fósforo.....	20
1.6	Níquel – Ferro – Fósforo.....	20
2	OBJETIVOS.....	23
2.1	Objetivo Geral.....	23
2.2	Objetivos Específicos.....	23
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	24
3.1	Composição química das soluções	24
3.2	Célula eletroquímica.....	25
3.3	Obtenção dos revestimentos.....	25
3.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Energia Dispersiva de Raios X (EDX) e Difração de Raios X (DRX).....	28
3.5	Experimentos eletroquímicos.....	28
3.6	Instrumentação.....	29
4	RESULTADOS EDISCUSSÃO.....	30
4.1	Voltametria cíclica.....	30
4.2	Energia dispersiva de raios X (EDX) e Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	38
4.3	Imagens transversais dos eletrodos.....	50
4.4	Difração de Raios X dos revestimentos de Ni-P, Fe-P e Ni-Fe-P	52
4.5	Relação entre potenciais e densidade de correntes aplicadas	55
4.6	Caracterização eletroquímica dos revestimentos de Ni-P, Fe-P e Ni-Fe-P ...	57
5	CONCLUSÕES.....	62
	REFERÊNCIAS	64

1 INTRODUÇÃO

A corrosão pode ser entendida como uma reação química que ocorre entre o metal ou liga metálica e o ambiente de forma destrutiva entre eles. Resultado que causa fragilização do material fazendo o metal se converter de metal sólido para compostos chamados de produtos de corrosão (MARCUS, 2011; SILMAN, 2008).

Mesmo em aços tidos comercialmente como inoxidáveis sofrem processo de corrosão, embora esses materiais apresentem uma resistência maior que muitos materiais. Esse desgaste pode ser causado por meio salino, ação microbiológica, meio ácido, atividade anódica e catódica entre outras (COLE; MARNEY, 2012; USHER et al., 2014).

Esse fenômeno é desvantajoso para indústrias por representar gastos com manutenção de substituição de peças fragilizadas por esse desgaste, sendo necessário o investimento em pesquisas para desenvolvimento de novos materiais que inibem ou retardem por um intervalo maior o desgaste por corrosão (COLE; MARNEY, 2012; RAJA; SETHURAMAN, 2008).

Uma das saídas encontradas é a adição de substâncias que adsorvem na superfície dos materiais e atuam como barreiras que impedem o contato do meio corrosivo com a superfície do material. Entretanto, dependendo da finalidade da peça essa pode não ser uma boa saída por geralmente não apresentarem boa resistência abrasiva (RAJA; SETHURAMAN, 2008).

Uma das formas de desenvolver materiais resistentes a corrosão se dá pela metalurgia, onde a formação das ligas ocorre pela mistura dos seus elementos constituintes por fusão dos mesmos. Contudo, esse processo não garante a homogeneidade na composição química no material (CROBU et al., 2008; RODIONOVA et al., 2016).

A técnica de *sputtering* também é utilizada para a produção de revestimentos que venham a proteger peças, contudo não se tem o controle da forma como ocorre o recobrimento devido à sua dependência com a morfologia do material que podem ocasionar problemas devido ao fenômeno de contorno (CROBU et al., 2008; NIETIADI; URBASSEK, 2013).

Uma das técnicas que permitem a formação de revestimentos protetores que sejam homogêneos, com controle da composição química, espessura e praticidade e reprodutibilidade e custo acessível, são as técnicas eletroquímicas (CROBU et al., 2008; GAMBURG; ZANGARI, 2011).

1.1 Cromo

Os filmes de Cromo (Cr) apresentam características que permitem apresentar resistência à abrasão, boa adesão e brilho que permite seu emprego com finalidade decorativa (GAMBURG; ZANGARI, 2011).

No estudo de metais resistente à corrosão, o Cr apresentou destaque, sendo por muito tempo utilizado sua adição em ligas de aço ou formação de outras ligas metálicas para proporcionar melhor desempenho em resistir o meio agressivo do que os mesmos materiais teriam sem a presença de Cr. Contudo, não se tem um controle da forma como o Cr que se desgasta nos materiais formados chega à natureza, podendo ser liberado tanto na forma de Cr (III) como de Cr (VI), sendo essa última forma tóxica para a natureza (MA et al., 2011; RODIONOVA et al., 2016).

Revestimento com Cr não apresentam boa resistência à corrosão em meio de cloreto e fluoreto, não apresenta boa estabilidade térmica e se deve dar um destino apropriado para os descartes dos banhos eletroquímicos que sobram após o processo de eletrodeposição que são ricos em Cr (VI) (GAMBURG; ZANGARI, 2011; ZAYED; TERRY, 2003).

Embora a deficiência em Cr (III) resulta em perturbações no metabolismo da glicose e lipídios, o malefício causado pelo Cr (VI) é aumentado pelo fato dele ser um metal bioacumulativo, que provoca alteração dos nutrientes na comunidade microbiana e vegetal, e que causa para as plantas a redução das raízes, área folhada e quantidade de massa, além de ser carcinogênico para os humanos e animais (QIAN et al., 2013; QIU et al., 2013; SAFONOV et al., 2015; ZAYED; TERRY, 2003).

1.2 Níquel

A busca de materiais protetores que causem menos impacto a natureza levou a estudos com Níquel (Ni), sendo esse metal versátil por ser resistente à corrosão, boa adesão, resistente à abrasão, boa condutividade elétrica, estabilidade em uma ampla faixa de temperatura e apresentar um brilho que o permite ter finalidade decorativa (GAMBURG; ZANGARI, 2011; SAFIZADEH; GHALI; HOULACHI, 2014).

Esse elemento também apresenta comportamento eletrocatalítico, sendo utilizado como cátodo em reações eletroquímicas em pesquisas de desprendimento de hidrogênio para produção de células à combustível (ISPAS et al., 2007; SONG; MENG, 2010; ULLAL; HEGDE, 2014).

Existe um amplo estudo com ligas à base de Ni com a finalidade de melhorar ou combinar propriedades com outros elementos e formar materiais mais versáteis, duradouros e com melhor qualidade. Entre os materiais podem ser citados revestimento de Ni com Ferro (Fe) que tem uso para reações de desprendimento de H₂, componentes eletrônicos e proteção à corrosão (ISPAS et al., 2007; ROUSSE; FRICOTEAUX, 2011; SONG; MENG, 2010; WANG et al., 2013), Ni com Fósforo (P) para reações de desprendimento de H₂ (MA et al., 2006; MAHALINGAM et al., 2007; ORDINE et al., 2006; PILLAI; RAJENDRA; SHARMA, 2012) e proteção à corrosão e Ni-Fe-P com poucos estudos, mas com aplicação promissora em componentes eletrônicos e resistência à corrosão (AN; ZHANG; PAN, 2008; GAO, 2006; SAFONOV et al., 2015).

1.3 Níquel – Ferro

Revestimentos de Ni-Fe são resistentes à corrosão, bons condutores elétricos e apresenta propriedades magnéticas que os tornam interessantes para a aplicação na indústria como material usado para fabricação de componentes eletrônicos. Contudo sua atividade eletrocatalítica o faz ter aplicação em reações de desprendimento de H₂ (ISPAS et al., 2007; SAFIZADEH; GHALI; HOULACHI, 2014; ULLAL; HEGDE, 2014).

O potencial hidrogeniônico (pH) das soluções usadas para obtenção desses revestimentos é comumente relatado na faixa entre 3,0 e 4,6 e a temperatura entre 25 °C e 80 °C (HAQ et al., 2013; ISPAS et al., 2007; ROUSSE; FRICOTEAUX, 2011; SAFONOV et al., 2015; SU et al., 2009; ULLAL; HEGDE, 2014). Embora o diagrama de *Pourbaix* indique a presença de Fe na forma de Fe³⁺, nessa faixa de pH, alguns autores afirmam usarem Fe²⁺ em suas soluções devido ao uso de complexantes no banho eletroquímico para essa alegação (ROUSSE; FRICOTEAUX, 2011; SU et al., 2009). Contudo, a formação dos filmes com Fe²⁺ apresentaram morfologia bastante semelhante aos formados com Fe³⁺, fazendo com que a morfologia não seja uma forma de diferenciação entre os revestimentos.

De acordo com o exposto, o tamponante comumente utilizado é o Ácido Bórico (H₃BO₃), mas as fontes dos sais contendo os metais formadores das ligas variam desde os sulfatos a tetrafluoroboratos. Já os substratos utilizados para eletrodeposição geralmente são cobre ou aço.

Uma problemática na formação das ligas de Ni-Fe destacada por alguns autores se refere à eletrodeposição anômala por parte do Fe, onde é esperado um maior predomínio de Ni nos processos de redução por apresentar potencial de redução mais nobre, mas

experimentalmente ocorre o inverso (ISPAS et al., 2007; PANG et al., 2012; SEO; KIM; KIM, 2005).

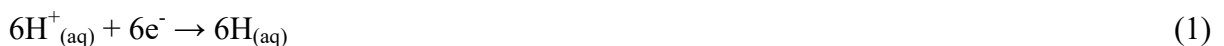
1.4 Níquel – Fósforo

A incorporação de P ocorre por um processo intitulado de codeposição, onde esse elemento é eletrodepositado somente na presença de Ni, Fe e/ou Cobalto (Co). As ligas de Ni-P apresentam característica amorfa quando a presença de P é superior a 10% em massa, tendo um aumento na sua resistência à corrosão (AHMAD et al., 2003; CROBU et al., 2008; HUANG et al., 2007; ORDINE et al., 2006; PARENTE et al., 2001; SEO; KIM; KIM, 2005).

Ligas de Ni-P apresentam aplicação na indústria como revestimento protetor para componentes eletrônicos e peças metálicas, bem como eletrodos usados em reações de desprendimento de H₂ para estudo de células à combustível (MA et al., 2006; SAFIZADEH; GHALI; HOULACHI, 2014; SEO; KIM; KIM, 2005).

Embora a temperatura dos banhos influencie na deposição de P, as temperaturas usadas para eletrodeposição dessas ligas vista na literatura variam de 20 °C até 90 °C. Os banhos com pH mais ácidos apresenta filmes com rendimentos mais comprometidos por concorrer com a redução do H⁺, mas existem trabalhos na literatura com valores de pH que variam desde 1,5 até 8,0. As fontes dos sais de Ni variam entre sais clorados e sulfatos, enquanto a fonte de P varia entre Ácido Fosfórico, Ácido Fosforoso e Hipofosfito de Sódio. Já a utilização ou não de tamponante varia de autor para autor (CROBU et al., 2008; MA et al., 2006; MAHALINGAM et al., 2007; ORDINE et al., 2006; PARENTE et al., 2001; PILLAI; RAJENDRA; SHARMA, 2012; SAFONOV et al., 2015).

O mecanismo proposto mais aceito para a eletrodeposição de Ni –P apresenta a redução de íons H⁺_(aq) para a formação do intermediário hidreto de fosfato (PH₃) descrito a seguir (MA et al., 2006; MAHALINGAM et al., 2007; ORDINE et al., 2006):



1.5 Ferro – Fósforo

Ligas de Fe-P tem uma vasta aplicação, devido à adição de P melhorar a resistência à corrosão do Fe sem com que esse metal perca suas propriedades magnéticas e de condutividade elétrica. Sua aplicação vai desde industrial para a produção de peças, circuitos eletrônicos e proteção à corrosão, até a reação de redução de Oxigênio devido às suas propriedades eletrocatalíticas (ARAVINDA et al., 2002; SAFONOV et al., 2015; SINGH; BAE; YU, 2015).

Enquanto Safonov et al. (2015), utilizou temperatura de 20 °C e pH 6,4 para a formação do revestimento, Aravinda et al. (2002), utilizou temperatura de 25 °C e pH 3,0 e afirma que a fonte de Fe se encontra em solução na forma de Fe^{2+} alegando o uso de Ácido Ascórbico como agente redutor do Fe^{3+} para Fe^{2+} . Outra diferença entre os trabalhos se deve ao fato de (ARAVINDA et al., 2002), utilizar H_3BO_3 como tamponante, enquanto (SAFONOV et al., 2015), não fez uso de tamponante algum. Contudo, ambos os autores utilizaram Hipofosfito de Sódio e Sulfato de Ferro como fontes de P e Fe para a formação das ligas.

1.6 Níquel – Ferro – Fósforo

A adição de Fe no processo de formação de ligas de Ni-P contribui para a formação de filmes ricos em P usando temperaturas menores que as usadas em banhos sem a presença de Fe (SEO; KIM; KIM, 2005).

A adição de P no processo de formação de ligas de Ni-Fe contribui para a formação de filmes com menor evidência do processo de eletrodeposição anômala do Fe ao comparados com banhos onde não o utiliza (ISPAS et al., 2007; PANG et al., 2012; SEO; KIM; KIM, 2005).

Contudo, vários sistemas para obtenção de revestimentos de Ni-Fe-P são descritos, variando o pH desde valores como 1,0 e 2,0, que remetem meio bastante ácidos, até soluções com pH 12,0, que se mostra bastante básico. Outra condição bastante variável entre autores é a temperatura usada na eletrodeposição, tendo valores desde 20 °C até valores de 85 °C (AN; ZHANG; PAN, 2008; AN; ZHANG; LI, 2015; HUANG et al., 2007, 2008; KIM et al., 2005; LAN et al., 2013; PANG et al., 2012; SAFONOV et al., 2015; SEO; KIM; KIM, 2005; SHI; WANG; WANG, 2015a).

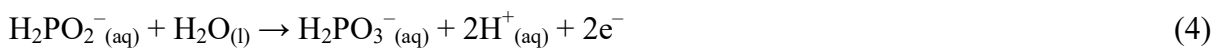
Alguns autores afirmam utilizar Fe na forma de Fe^{2+} em solução, (SAFONOV et al., 2015) tendo um sistema com pH ajustado para 4,4, (AN; ZHANG; PAN, 2008) com pH ajustado para 10,5, (PANG et al., 2012) com pH ajustado para 9,0 e (AN; ZHANG; LI, 2015) com pH ajustado para 1,5, mas com todos os autores utilizando complexante nos banhos eletroquímicos.

A fonte dos metais utilizados na maior parte dos trabalhos se encontra na forma de sais de Sulfato e a fonte de P na forma de Hipofosfito de Sódio (AN; ZHANG; PAN, 2008; AN; ZHANG; LI, 2015; HUANG et al., 2007, 2008; LAN et al., 2013; PANG et al., 2012; SAFONOV et al., 2015; SHI; WANG; WANG, 2015a) e poucos trabalhos que utilizam a fonte dos metais na forma de sais de Sulfamato e P na forma de Ácido Fosforoso (KIM et al., 2005; SEO; KIM; KIM, 2005).

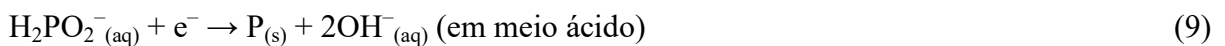
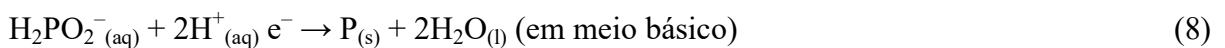
Entre os estudos feitos com a liga ternária, boa parte é voltada apenas para a obtenção do revestimento (AN; ZHANG; LI, 2015; HUANG et al., 2008; KIM et al., 2005; SAFONOV et al., 2015), poucos trabalhos fazem o estudo das características magnéticas (AN; ZHANG; PAN, 2008; LAN et al., 2013; PANG et al., 2012), uma pequena parcela destina o estudo das ligas obtidas para sua resistência à corrosão (HUANG et al., 2007; SEO; KIM; KIM, 2005) e uma menor parte faz o estudo da formação, propriedades magnéticas e resistência à corrosão da liga formada (SHI; WANG; WANG, 2015a).

O mecanismo de eletrodeposição para a formação de Ni-Fe-P apresenta a reação anódica de oxidação do hipofosfito (H_2PO_2^-) e com reação catódica onde os íons de Ni^{2+} , Fe^{2+} , H^+ competem para reduzirem com o P se reduzindo na presença de Fe ou Ni, com mecanismo podendo variar se o pH do banho eletroquímico for ácido ou básico com forme reações que seguem (GAO, 2005; HUANG et al., 2007, 2008).

Reação Anódica:



Reação catódica:



Tendo em vista as características apresentadas por ligas de Ni-Fe, Fe-P, Ni-P, é esperado que a liga de Ni-Fe-P possa apresentar potencialidade para a formação de eletrodos

destinados à reação de desprendimento de H_2 , para a aplicação em componentes eletrônicos, assim como as características magnéticas e podendo ainda apresentar boa resistência a corrosão. Em virtude da reduzida quantidade de estudos realizados em pH 2,0 que garantem a fonte de Fe na forma de Fe^{2+} em solução, e da quantidade de trabalhos que caracterizem a liga Ni-Fe-P com relação ao seu desempenho em ensaios destrutivos, se mostra promissor o estudo da liga ternária.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Obtenção e caracterização física, química e quanto à resistência à corrosão de revestimentos de Ni-P, Fe-P e Ni-Fe-P.

2.2 Objetivos Específicos

- Otimizar os parâmetros de eletrodeposição dos revestimentos pela avaliação da composição da solução eletrolítica, bem como densidade de corrente, potencial e temperatura aplicadas;
- Caracterizar os revestimentos por microscopia eletrônica de varredura (MEV), energia dispersiva de raios-X e difração de raios-X;
- Calcular o rendimento do processo de eletrodeposição por meio de análise das imagens em seção transversal dos eletrodepósitos;
- Avaliar os revestimentos quanto à resistência à corrosão por curvas de polarização potenciodinâmica linear em meio de NaCl;

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Composição química das soluções

Para a obtenção dos revestimentos estudados nesse trabalho foram preparadas soluções com pH ajustado para valores inferiores a 2 para garantir a presença de Fe^{2+} . Os reagentes (procedência Sigma-Aldrich) e concentrações estão apresentados na Tabela 1 para as soluções dos testes iniciais e Tabela 2 para soluções em condições otimizadas.

Tabela 1 – Reagentes e concentrações utilizadas nas soluções de estudos iniciais para obtenção de revestimentos

Componentes Fixos	Concentração / mol L ⁻¹	
Na_2SO_4	0,7	
H_3BO_3	0,5	
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,5	
Componentes variáveis	1	2
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0	0,1
	A	B
H_3PO_3	0	0,4

Fonte: Produção do próprio autor.

Tabela 2 – Reagentes e concentrações utilizadas para as soluções otimizadas de obtenção de revestimentos

Componentes Fixos	Concentração / mol L ⁻¹		
Na_2SO_4	0,7		
H_3BO_3	0,5		
Dimetilformamida (DMF)	0,3		
Dodecilssulfato de sódio (SDS)	1×10^{-4}		
H_3PO_3	0,1		
Componentes Variáveis	3	4	
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0	0,1	
	A	B	C
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0	0,05	0,1

Fonte: Produção do próprio autor.

O solvente usado para a preparação das soluções foi água deionizada pelo sistema Milli-Q (Millipore Corporation) e foi usado H_2SO_4 nas concentrações de 0,1 e 1,0 mol dm^{-3} para ajuste do pH das soluções.

3.2 Célula eletroquímica

Utilizou-se célula convencional em vidro com tampa de Teflon[®] contendo três eletrodos, sendo o eletrodo de trabalho constituído de cobre (adquirido em comércio local) na forma de disco e com área de 2 cm^2 , contra-eletrodo constituído de platina (99,5%, procedência Heraeus Vectra do Brasil Ltda.) na forma de uma placa com área total de 4 cm^2 e um eletrodo de referência de prata/ cloreto de prata ($\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$) em solução saturada de cloreto de potássio (KCl). Os eletrodos de trabalho e contra eletrodo tiveram seus contatos feitos com fio de cobre e foram embutidos em vidro e selados com resina epóxi. O eletrodo de referência foi embutido em vidro com um fino fio de platina na extremidade do mesmo.

3.3 Obtenção dos revestimentos

A Tabela 3 apresenta a composição química das soluções utilizadas para eletrodeposição.

Tabela 3 – Composição das soluções para ensaios eletroquímicos contendo como componentes fixos de Na_2SO_4 0,7 mol L^{-1} e H_3BO_3 0,5 mol L^{-1} .

Soluções	DMF mol L^{-1}	SDS mol L^{-1}	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ mol L^{-1}	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mol L^{-1}	H_3PO_3 mol L^{-1}
1B	0	0	0	0,5	0,4
2A	0	0	0,1	0,5	0
2B	0	0	0,1	0,5	0,4
3C	0,3	1×10^{-4}	0	0,1	0,1
4A	0,3	1×10^{-4}	0,1	0	0,1
4B	0,3	1×10^{-4}	0,1	0,05	0,1
4C	0,3	1×10^{-4}	0,1	0,1	0,1

Fonte: Produção do próprio autor.

O estudo da obtenção dos eletrodos presentes nesse trabalho foi dividido em duas etapas, com a primeira empregando potenciostático para avaliar a carga elétrica envolvida e a segunda empregando galvanostático para analisar valores de potencial elétrico.

Os revestimentos obtidos nas soluções 1B, 2A e 2B para a primeira etapa de estudos foram eletrodepositados por meio potenciostático, conforme apresentado na Tabela 4.

Tabela 4 – Potencial utilizado em diferentes temperaturas para obtenção de revestimentos por meio das soluções 1B, 2A e 2B

Solução para obtenção de revestimentos	Temperatura °C	Potencial V
1B	45	-1,35
1B	60	-0,95
1B	70	-0,75
2A	45	-0,95
2A	60	-0,80
2A	70	-0,75
2B	45	-1,45
2B	60	-0,85
2B	70	-0,70

Fonte: Produção do próprio autor.

Para as soluções 3C, 4A, 4B e 4C, foram utilizados na primeira etapa de estudos os potenciais e as temperaturas presentes na Tabela 5.

Tabela 5 – Potenciais utilizados em diferentes temperaturas para obtenção dos revestimentos obtidos por meio das soluções 3C, 4A, 4B e 4C

Solução para obtenção de revestimentos	Temperatura °C	Potencial V
3C	45	-1,30
4A	45	-1,30
4B	45	-1,00
4C	45	-1,00

Fonte: Produção do próprio autor.

Para revestimentos obtidos por meio galvanostático, utilizaram-se soluções, temperaturas e densidades de correntes apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 – Densidades de corrente utilizado em diferentes temperaturas para obtenção de revestimentos por meio das soluções 2B, 3C, 4A, 4B e 4C

Soluções para obtenção de revestimentos	Temperatura °C	Densidade de corrente mA cm ⁻²
2B	45	-40
3C	45	-60 e -80
3C	55	-80
4A	45	-60 e -80
4A	55	-80
4B	45	-60, -80 e -100
4B	55	-60 e -80
4C	45	-60, -80 e -100
4C	55	-60 e -80

Fonte: Produção do próprio autor.

O rendimento dos revestimentos foi calculado usando a equação da lei de Faraday para a espessura teórica (LOU; HUANG, 2006):

$$e = \frac{q \sum \left(\frac{f_i a_i}{n_i} \right)}{FA \sum (f_i d_i)} \quad (10)$$

em que por Sistema Internacional de Medidas (S.I.):

e: espessura teórica;

q: carga elétrica;

f_i: fração em átomos de cada elemento no revestimento;

a_i: massa atômica de cada elemento;

n_i: 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.

Para os eletrodepósitos obtidos potencioestaticamente, o tempo de deposição foi fixado em 20 minutos como parâmetro inicial de análise.

O recurso empregado neste trabalho consistiu em realizar os experimentos em duas etapas: Etapa 1, encontrar o valor teórico da carga elétrica proveniente do processo de redução dos íons H^+ em solução para a formação de moléculas de H_2 e Etapa 2, encontrar o valor teórico da carga elétrica para a redução das espécies formadoras dos revestimentos.

A solução utilizada na Etapa 1 foi composta pelos componentes fixos e concentrações mostradas na Tabela 2 sem a presença de H_3PO_3 , enquanto as soluções da Etapa 2 utilizaram tanto os componentes fixos quanto os variáveis da Tabela 2.

Os resultados potencioestáticos obtidos na Etapa 1 foram utilizados para calcular o valor médio teórico da carga elétrica proveniente da redução do íon H^+ em molécula de H_2 , enquanto que o mesmo procedimento utilizado na Etapa 2 serviu para o cálculo do valor médio teórico da carga elétrica proveniente das espécies constituintes do revestimento com a carga encontrada na Etapa 1.

O valor médio teórico para a carga elétrica proveniente do processo de redução das espécies constituintes do revestimento foi calculado subtraindo os valores teóricos da Etapa 2 pelos valores teóricos da Etapa 1.

3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Energia Dispersiva de Raios X (EDX) e Difração de Raios X (DRX)

A caracterização morfológica dos revestimentos se deu por meio de imagens frontais enquanto que as espessuras se deram por meio de imagens transversais, ambas obtidas por MEV. A composição química em percentagem em massa dos elementos presentes nos revestimentos obtidos foi avaliada por EDX. A estrutura dos filmes e as fases cristalinas nele presente foram determinadas por meio da técnica de DRX.

3.5 Experimentos eletroquímicos

A técnica de voltametria cíclica foi utilizada no intervalo de $-0,4V$ até $-1,5V$ e com velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} com finalidade de determinar os valores de potenciais onde ocorrem as reduções dos íons formadores dos revestimentos estudados. A obtenção dos revestimentos se deu por ensaios potencioestático e galvanostático, em condições previamente otimizadas.

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 lineares (CPPL) foram realizadas em NaCl 0,1 mol L⁻¹ entre -1,0 V e 0,4 V a 1 mV s⁻¹.

Experimentos de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizados em NaCl 0,1 mol L⁻¹ sob perturbação de potencial com frequência entre 10 kHz e 24,3 mHz e com amplitude de sinal senoidal de 10 mV no potencial de circuito aberto obtido após 30 minutos de imersão.

3.6 Instrumentação

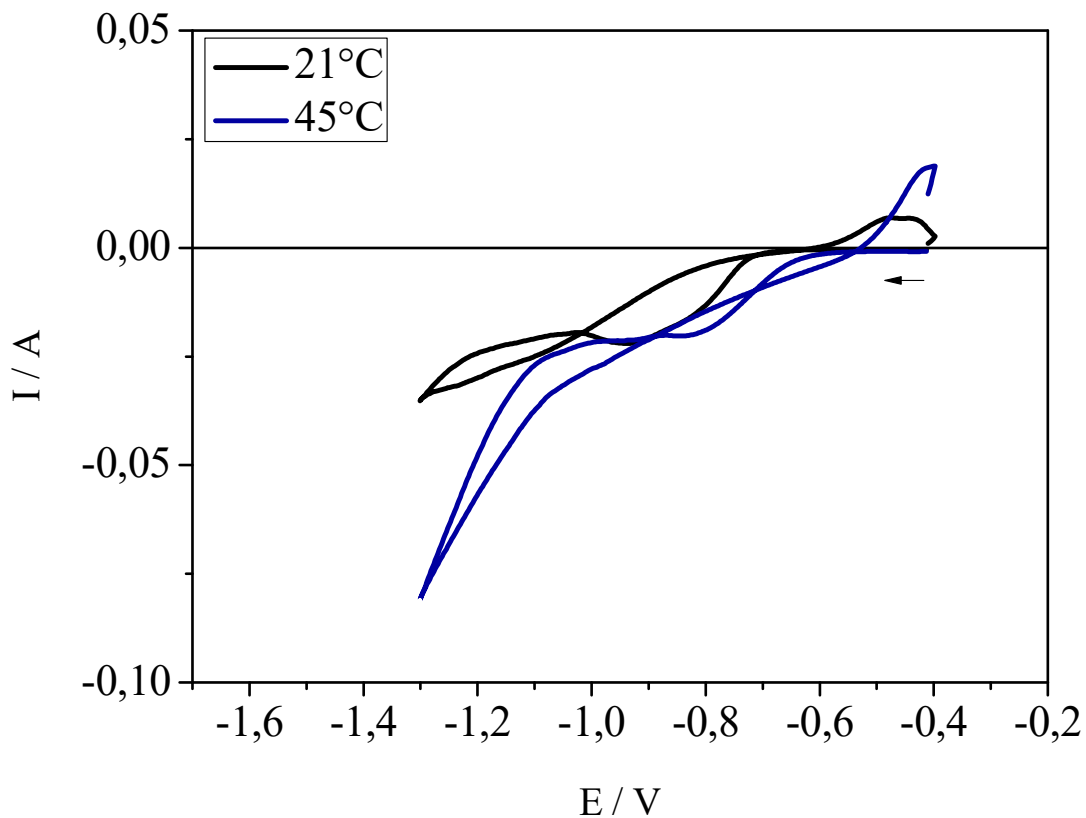
Para a pesagem dos reagentes sólidos que foram utilizados no preparo das soluções foi utilizada balança analítica modelo 410 (Kern®). Os valores de pH das soluções foram medidos e ajustados com o auxílio do pHmetro modelo B474 (Miconal). Os ensaios eletroquímicos foram realizados usando Potenciostato/galvanostato modelo PGSTAT30 (Autolab, Metrohm-Eco Chemie) conectado a computador, utilizando os programas FRA (*Frequency Response Analyzer*) versão 4.9 e NOVA versão 1.11.1 para aquisição dos dados. Para observar como se encontravam as estruturas dos filmes foi utilizado um difratômetro modelo X-Pert PRO MPD da Panalytical com radiação de Cobalto (Co K α , $\lambda = 1.78887 \text{ \AA}$) no intervalo de 10° a 120° com o passo de 0,01°/min. A identificação das fases cristalinas presente nas amostras foi feita utilizando o programa X-Pert HighScore Plus versão 2.0.1 da Panalytical e a ficha referente à fase encontrada foi obtida na base de dados Inorganic Crystal Structure Database (ICSD). Os refinamentos Rietveld das medidas de difração de raios-X foram feitos no programa General Structure Analysis System (GSAS). A caracterização das morfologias e composições químicas dos depósitos foi realizada utilizando MEV e EDX: microscópio eletrônico de varredura modelo Vega XMU (Tescan USA, Inc.). Para o ajuste e manutenção da temperatura das soluções no período dos ensaios foi utilizado banho ultratermostático CIENLAB.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Voltametria cíclica

Estudos de voltametria cíclica foram realizados em eletrodos de cobre em todas as soluções de composição descrita na Tabela 2. A Figura 1 apresenta os perfis voltamétricos para cobre na solução de Na_2SO_4 $0,7 \text{ mol L}^{-1}$, H_3BO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, DMF $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, SDS $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Figura 1 – Voltametrias cíclicas para o eletrodo de cobre em meio à solução de Na_2SO_4 $0,7 \text{ mol L}^{-1}$, H_3BO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, DMF $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, SDS $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em temperatura de 21°C e 45°C com velocidade de varredura 20 mV s^{-1}



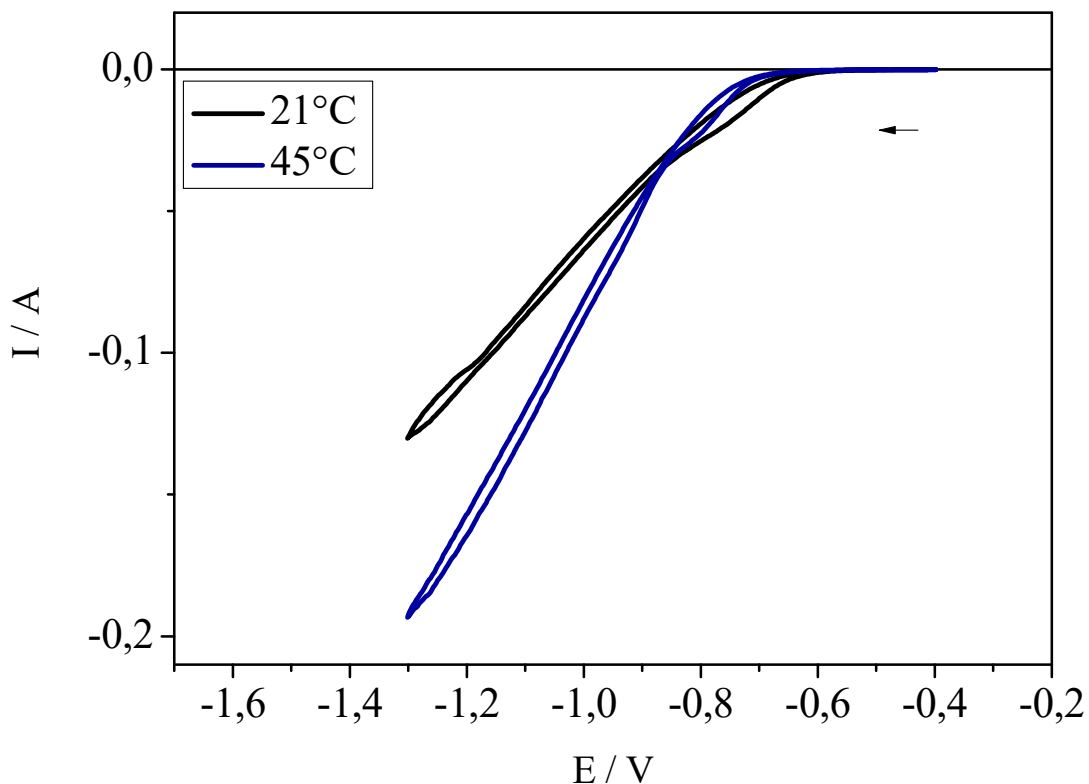
Fonte: Produção do próprio autor.

Vilchenski et al., (2003), apresentaram resultados similares aos exibidos na Figura 1, em que se observa mudança no perfil voltamétrico devido à diferença da temperatura em cada ensaio. O aumento da temperatura provocou uma queda mais acentuada a partir de valores de potenciais inferiores a $-1,0\text{V}$, caracterizando um processo mais catalítico para a reação de desprendimento de H_2 . Contudo, o processo de redução do Ferro não se encontra

bem definido, devido à região de potencial referente a esse processo ser coincidente com a região em que ocorre o desprendimento de H_2 .

Janjan et. al. (2011), apresentaram resultados similares aos voltamogramas cíclicos apresentados na Figura 2 referente ao eletrodo de cobre na solução de Na_2SO_4 $0,7 \text{ mol L}^{-1}$, H_3BO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, DMF $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, SDS $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a $21 \text{ }^\circ\text{C}$. É possível notar na Figura 2 processos mais eletrocatalíticos para desprendimento de H_2 quando comparados aos da Figura 1. Pelos valores das correntes exibidas nestes ensaios, observa-se que o níquel se apresenta mais catalítico que o ferro frente à redução dos íons H^+ .

Figura 2 – Voltametrias cíclicas para eletrodo de cobre em meio à solução de Na_2SO_4 $0,7 \text{ mol L}^{-1}$, H_3BO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, DMF $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, SDS $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em temperaturas de $21 \text{ }^\circ\text{C}$ e $45 \text{ }^\circ\text{C}$ com velocidade de varredura 20 mV s^{-1}

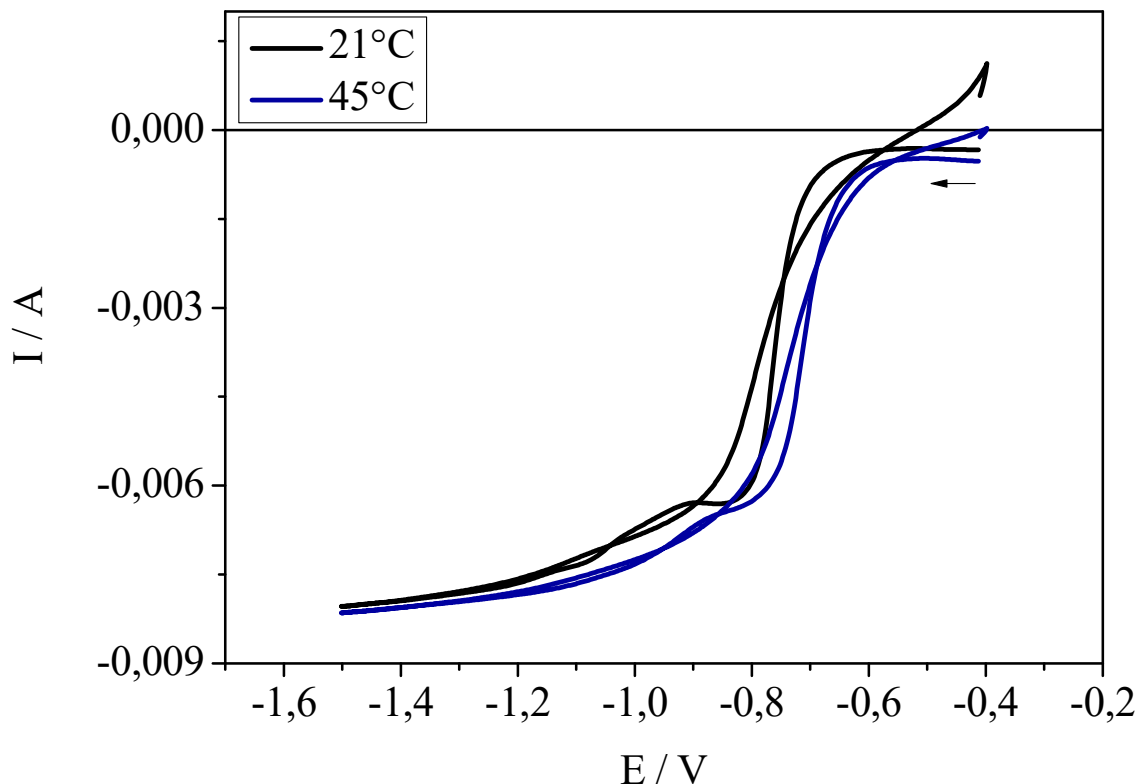


Fonte: Produção do próprio autor.

Pela comparação do comportamento do eletrodo de cobre em Na_2SO_4 $0,7 \text{ mol L}^{-1}$, H_3BO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, DMF $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, SDS $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ à temperatura ambiente e à $45 \text{ }^\circ\text{C}$, observou-se que o aumento da temperatura provocou uma inclinação mais acentuada na região característica para a redução dos íons H^+ .

Bai et al (2003a) apresentaram resultados semelhantes aos obtidos para eletrodo de cobre na solução Na_2SO_4 $0,7 \text{ mol L}^{-1}$, H_3BO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, DMF $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, SDS $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ exibidos na Figura 3, mesmo a composição do banho sendo formada por sais clorados e apresentando cobalto na composição da solução eletrolítica. A Figura 3 apresenta variação significativa dos valores de corrente em relação aos perfis anteriores, uma vez que a presença de apenas íons de Ferro ou de Níquel como formadores de revestimento apresentou maiores intensidades de correntes que a solução contendo a presença dos dois íons.

Figura 3 – Voltametrias cíclicas para o eletrodo de cobre em meio à solução de Na_2SO_4 $0,7 \text{ mol L}^{-1}$, H_3BO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, DMF $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, SDS $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em temperatura de 21°C e 45°C com velocidade de varredura 20 mV s^{-1}



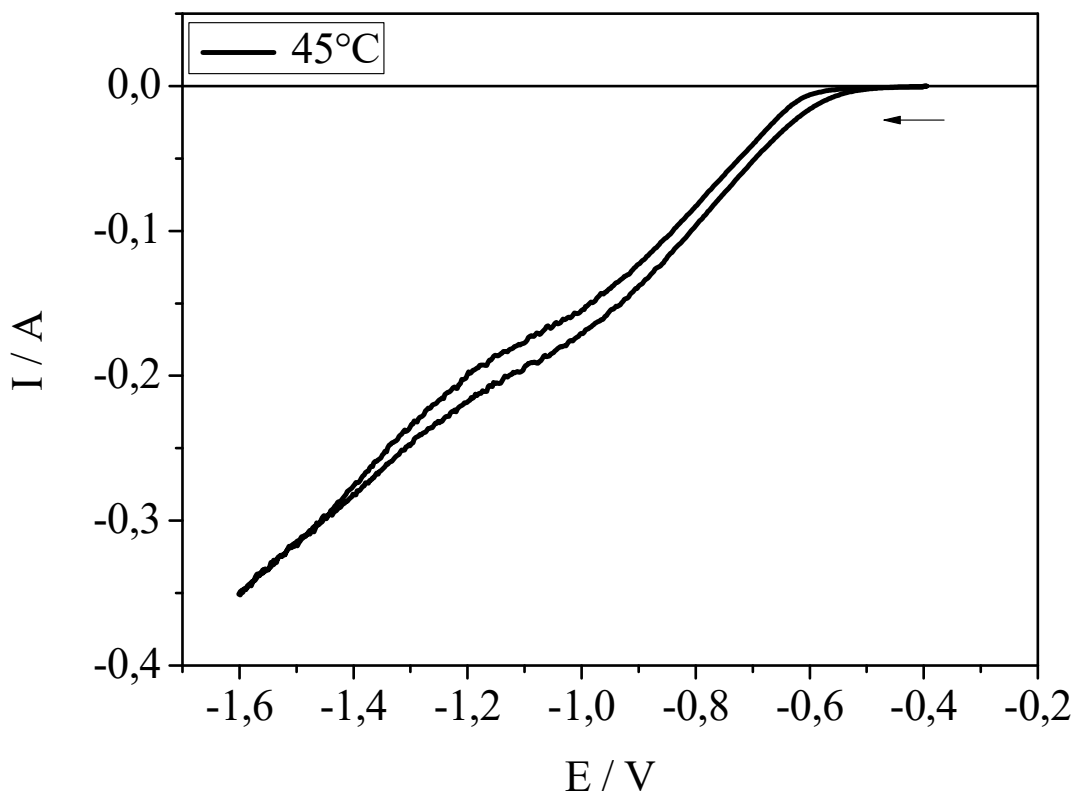
Fonte: Produção do próprio autor.

Quando a comparação é realizada apenas entre as soluções de Na_2SO_4 $0,7 \text{ mol L}^{-1}$, H_3BO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, DMF $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, SDS $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em temperatura de 21°C com temperatura de 45°C é visualizada

uma pequena modificação nos perfis, não sendo a temperatura uma variável significativa neste caso.

Mahalingam et. al. (2007), apresentaram voltamogramas cíclicos coerentes como perfil do eletrodo de cobre na solução Na_2SO_4 $0,7 \text{ mol L}^{-1}$, H_3BO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, DMF $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, SDS $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e H_3PO_3 $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ apresentados na Figura 4. Valores de correntes superiores aos anteriores foram evidenciados na Figura 4, sugerindo que reações, como a de desprendimento de H_2 , podem ser favorecidas em meio ao processo de formação do revestimento. Tal processo catalítico do revestimento formado por Ni-P foi estudado nas últimas décadas, sendo esse revestimento bastante empregado devido a sua resistência à corrosão (SAFIZADEH; GHALI; HOULACHI, 2014).

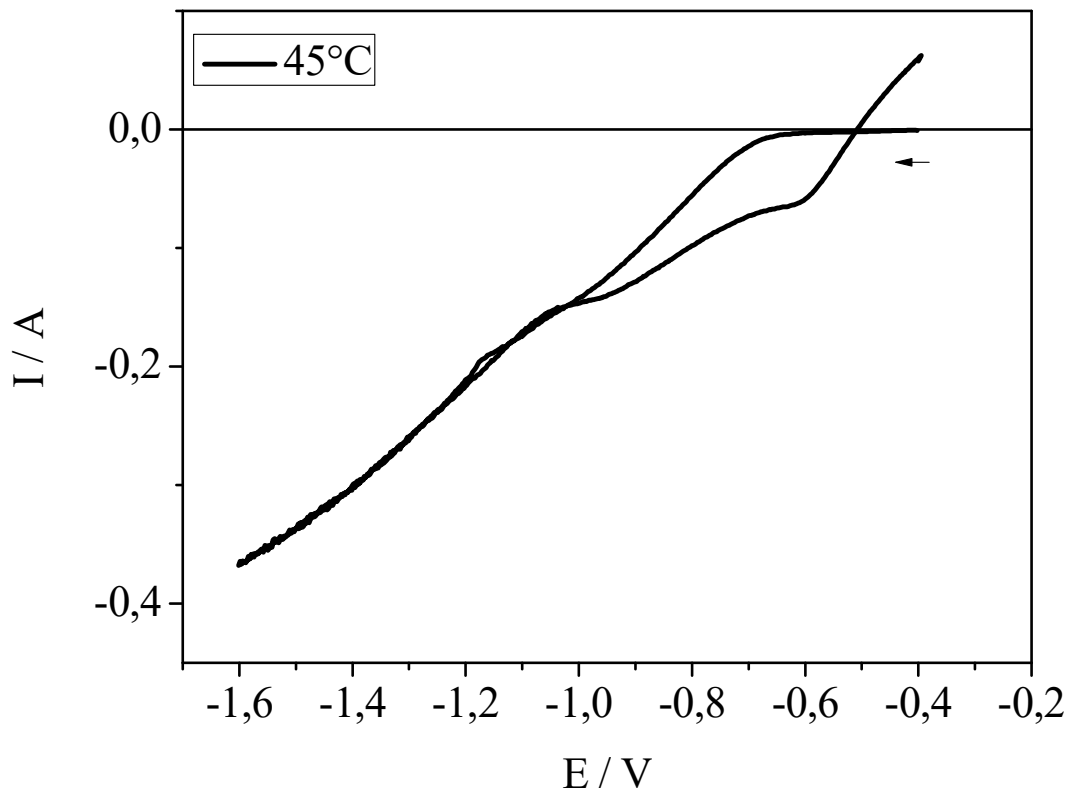
Figura 4 – Voltametria cíclica para o eletrodo de cobre em meio à solução de Na_2SO_4 $0,7 \text{ mol L}^{-1}$, H_3BO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, DMF $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, SDS $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e H_3PO_3 $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ em temperatura de 45°C com velocidade de varredura 20 mV s^{-1}



Fonte: Produção do próprio autor.

A Figura 5 apresenta certa semelhança com o voltamograma cíclico a 45 °C presente na Figura 1, entretanto os ensaios apresentaram valores de correntes bem diferentes, podendo ser atribuídos à presença de Fósforo na composição da solução eletrolítica, tal como Na_2SO_4 0,7 mol L^{-1} , H_3BO_3 0,5 mol L^{-1} , DMF 0,3 mol L^{-1} , SDS 1×10^{-4} mol L^{-1} , $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,1 mol L^{-1} e H_3PO_3 0,1 mol L^{-1} . Isso pode resultar na formação de um filme mais catalítico e pode contribuir para o incremento da corrente pela maior quantidade de espécies reduzidas ao longo da varredura.

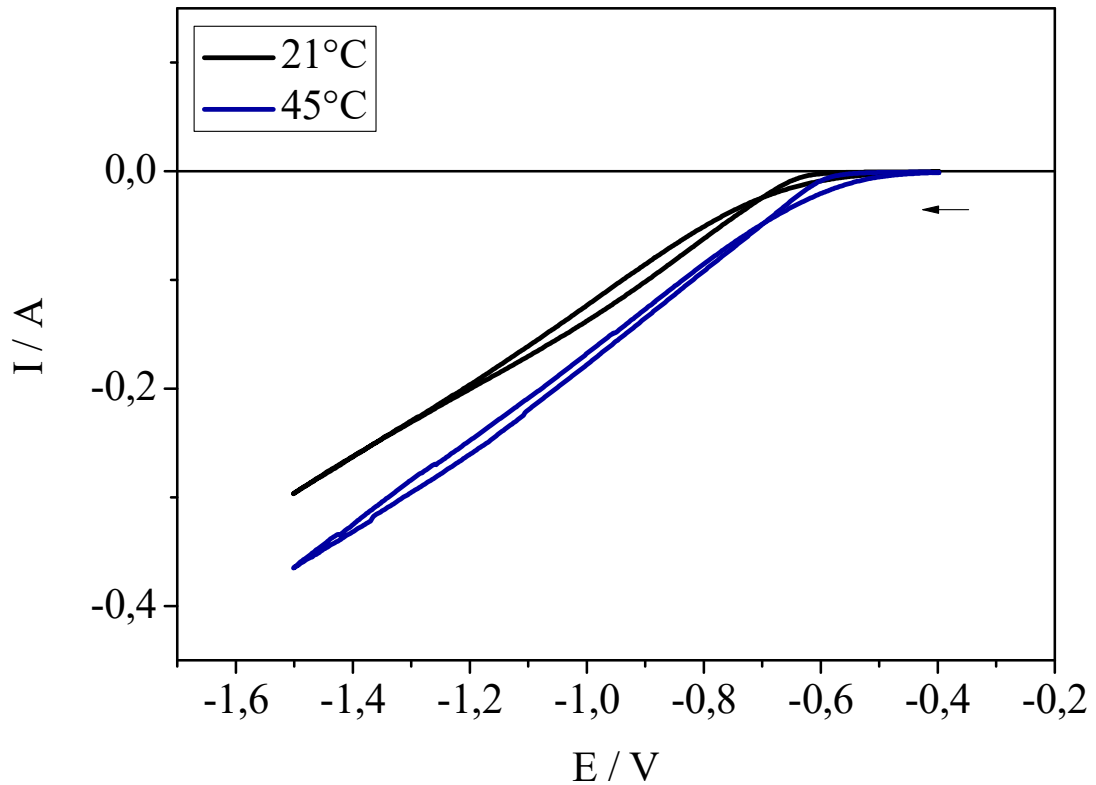
Figura 5 – Voltametria cíclica para o eletrodo de cobre em meio à solução de Na_2SO_4 0,7 mol L^{-1} , H_3BO_3 0,5 mol L^{-1} , DMF 0,3 mol L^{-1} , SDS 1×10^{-4} mol L^{-1} , $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,1 mol L^{-1} e H_3PO_3 0,1 mol L^{-1} em temperatura de 45 °C com velocidade de varredura 20 mV s^{-1}



Fonte: Produção do próprio autor.

A Figura 6 apresenta as voltametrias cíclicas para o eletrodo de cobre na solução de Na_2SO_4 0,7 mol L^{-1} , H_3BO_3 0,5 mol L^{-1} , DMF 0,3 mol L^{-1} , SDS 1×10^{-4} mol L^{-1} , $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,05 mol L^{-1} , $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,1 mol L^{-1} e H_3PO_3 0,1 mol L^{-1} em temperatura de 21 °C e de 45 °C.

Figura 6 – Voltametrias cíclicas para o eletrodo de cobre em meio à solução de Na_2SO_4 $0,7 \text{ mol L}^{-1}$, H_3BO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, DMF $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, SDS $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e H_3PO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em temperaturas de 21°C e 45°C com velocidade de varredura 20 mV s^{-1}

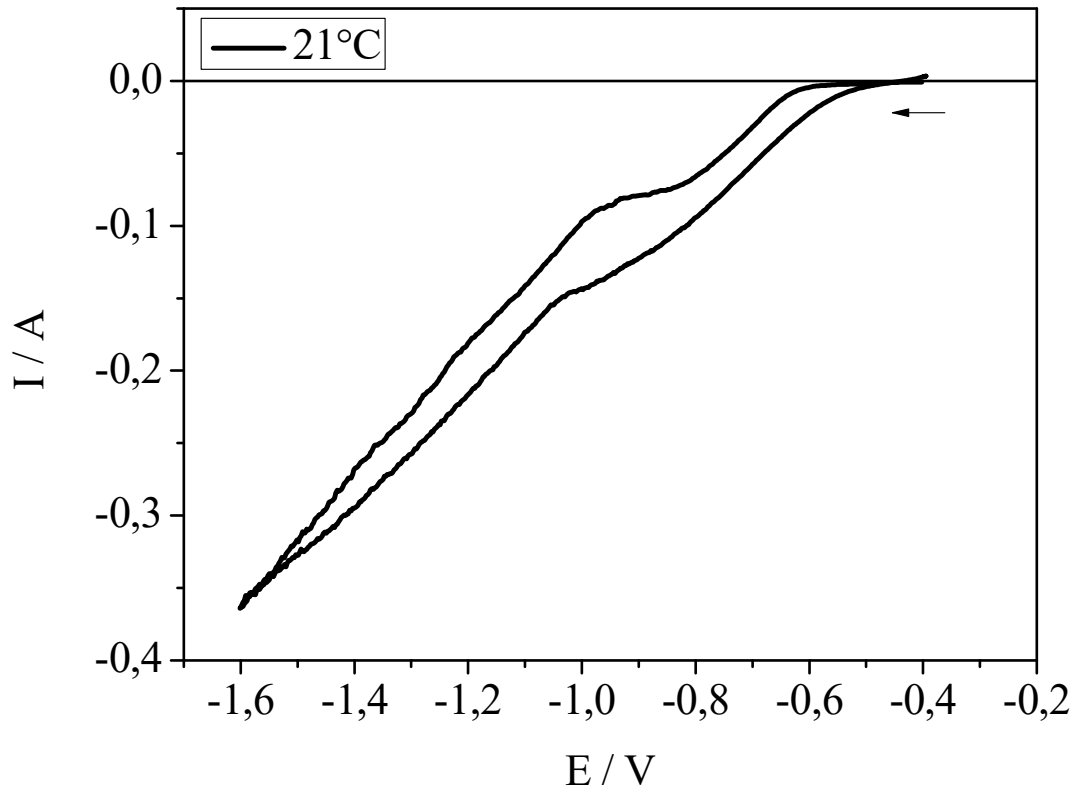


Fonte: Produção do próprio autor.

Os processos referentes à redução dos cátions metálicos nos voltamogramas não se mostraram nítidos, assemelhando-se ao comportamento descrito por Bai et.al. (2003a), para obtenção de Fe-Co-Ni. A diferença entre os resultados apresentados nas Figuras 3 e 6 foi causada pela adição de Fósforo na solução, em que se observa elevação significativa da corrente e mudança do perfil dos voltamogramas que geraram inibição de processos.

A voltametria cíclica para o eletrodo de cobre na solução de Na_2SO_4 $0,7 \text{ mol L}^{-1}$, H_3BO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, DMF $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, SDS $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e H_3PO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ está presente na Figura 7. Observou-se ausência do cruzamento característico exibido na Figura 6, que ocorre em torno de $-0,7\text{V}$, indicando possível mudança na forma como ocorre o crescimento dos revestimentos em meio às soluções utilizadas nos resultados das Figuras 4 e 6.

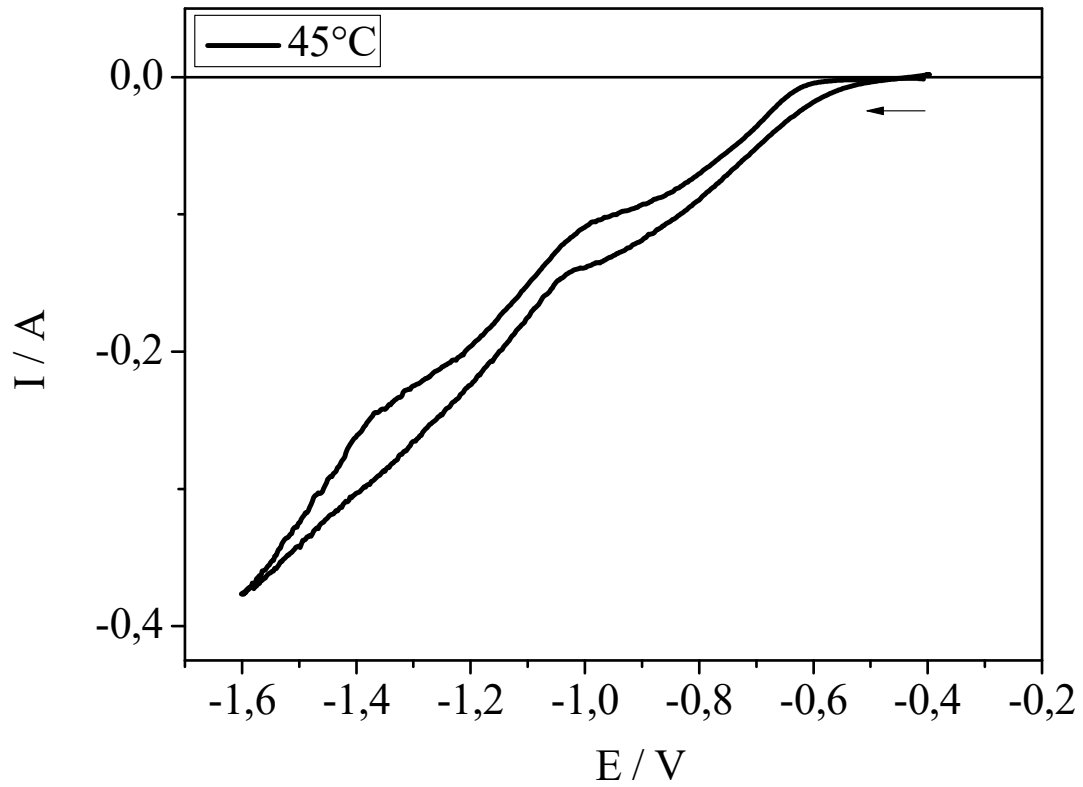
Figura 7 – Voltametria cíclica para o eletrodo de cobre em meio à solução de Na_2SO_4 $0,7 \text{ mol L}^{-1}$, H_3BO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, DMF $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, SDS $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e H_3PO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em temperatura de $21 \text{ }^\circ\text{C}$ com velocidade de varredura 20 mV s^{-1}



Fonte: Produção do próprio autor.

O voltamograma para o eletrodo de cobre na solução de Na_2SO_4 $0,7 \text{ mol L}^{-1}$, H_3BO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, DMF $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, SDS $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e H_3PO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ apresentado na Figura 8 exibe comportamento similar ao encontrado na Figura 7, sugerindo pouca influência causada pela variação da concentração de Níquel no meio.

Figura 8 – Voltametria cíclica para o eletrodo de cobre em meio à solução de Na_2SO_4 $0,7 \text{ mol L}^{-1}$, H_3BO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, DMF $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, SDS $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e H_3PO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em temperatura de 45°C com velocidade de varredura 20 mV s^{-1}



Fonte: Produção do próprio autor.

4.2 Energia dispersiva de raios-X (EDX) e Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A constituição química dos depósitos dos revestimentos de Fe-P, Ni-P e Ni-Fe-P formados nos ensaios potencioestáticos foi analisada por EDX sobre a superfície frontal das amostras com ampliação de 100 vezes, com os resultados se encontrando na Tabela 7.

Tabela 7 – Constituição química dos revestimentos obtidos com soluções 2B nas temperaturas de 21°C, 45°C e 55 °C

Elemento	Percentagem em massa 2B (21 °C)	Percentagem em massa 2B (45 °C)	Percentagem em massa 2B (55 °C)
O	2,62 ± 0,71	1,07 ± 0,42	1,71 ± 0,51
P	7,51 ± 0,37	8,22 ± 0,41	8,92 ± 0,42
Fe	70,16 ± 2,05	48,49 ± 1,42	28,23 ± 0,86
Ni	16,34 ± 0,61	40,09 ± 1,24	59,18 ± 1,74
Cu	3,37 ± 0,23	2,13 ± 0,19	1,87 ± 0,17

Fonte: Produção do próprio autor.

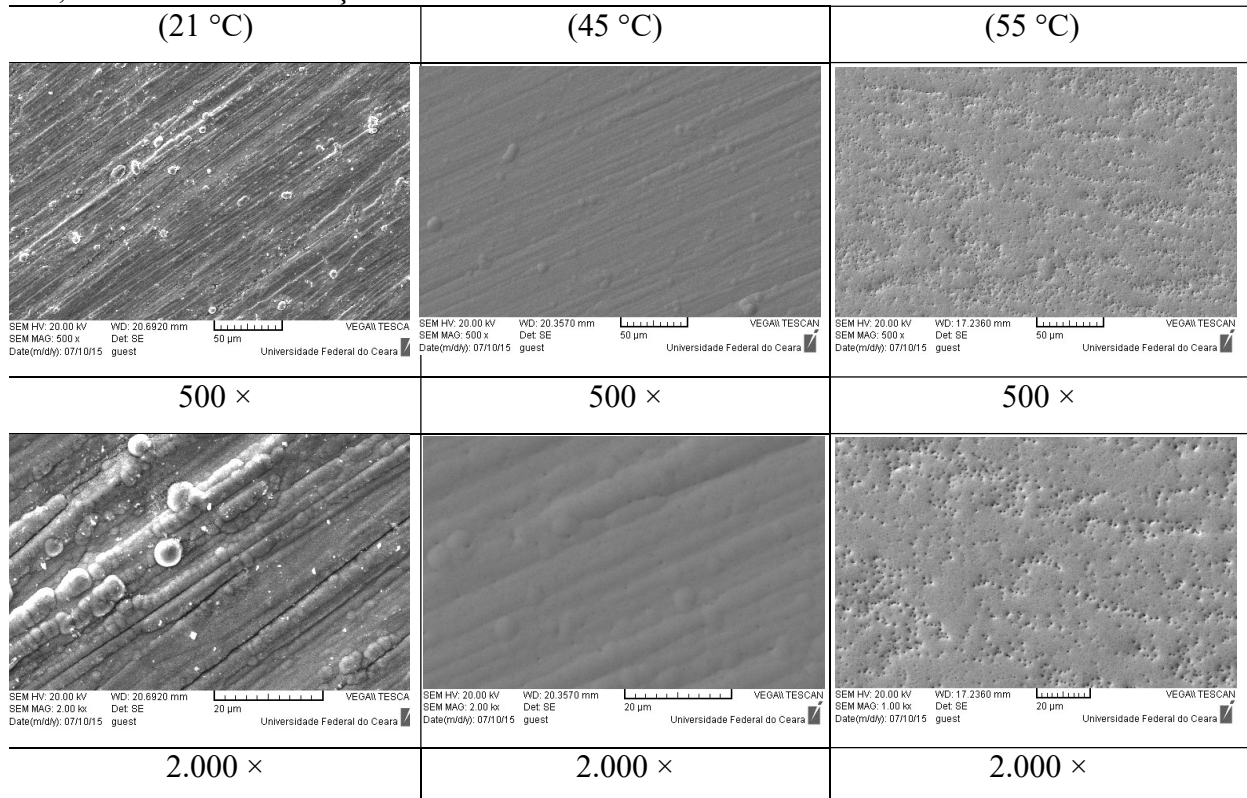
A Tabela 7 apresenta a variação da composição química das ligas formadas com a solução de 2B obtidas de modo potencioestático com intervalo de tempo de 20 minutos e utilizando os potenciais presentes na Tabela 4.

Observou-se certa constância na composição do Fósforo com o aumento da temperatura, bem como um ganho acentuado no percentual de Níquel. Em contrapartida, notou-se uma redução drástica do percentual de Ferro na composição das ligas formadas com o aumento da temperatura.

Apesar da antecipação dos processos em função do aumento da temperatura, não se pode afirmar com certeza se as mudanças das composições dos revestimentos estão relacionadas exclusivamente ou preferencialmente em razão da variação da temperatura, visto que o potencial escolhido para ser aplicado nos ensaios de eletrodeposição variava quando se mudava a temperatura do banho.

A Tabela 8 apresenta imagens de MEV por meio dos elétrons secundários (SE, do inglês *secondary electrons*), que possibilitou melhor definição para análise topológica e morfológica das camadas dos eletrodepósitos formados em diferentes temperaturas por meio potencioestático.

Tabela 8 – Imagens de MEV dos revestimentos Ni-Fe-P obtidos potenciostaticamente a 21 °C, 45 °C e 55 °C e solução de 2B



Fonte: Produção do próprio autor.

Pode-se observar que os filmes são relativamente finos, corroborando com os valores detectados para Cobre em termos de percentual em massa, referente ao substrato. A formação de Ni-Fe-P à temperatura ambiente revelou pouca formação de grãos, podendo a rugosidade aparente ainda ser proveniente da forma de pré-tratamento dada ao substrato. Em 45 °C não foram evidenciadas trincas no revestimento; entretanto, notou-se morfologia aparentemente mais homogênea e com menor influência da orientação das ranhuras oriundas do polimento prévio. A 55 °C detectou-se morfologia de aspecto poroso, provavelmente em função do desprendimento de gás bastante acentuado por todo o período de eletrodeposição.

A formação granular é característica para revestimentos de Ni-Fe e Ni-Fe-P; entretanto, para revestimentos formados por Ni-Fe existe uma tendência responsável pelo tamanho dos grãos. Maiores percentuais de Ferro provocam a formação de grãos menores enquanto que maiores valores de Níquel possibilitam a formação de grãos maiores (BAI; HU; WEN, 2003b; SEO; KIM; KIM, 2005; ULLAL; HEGDE, 2014; VILCHENSKI et al., 2003).

A Tabela 9 apresenta a variação da composição química dos revestimentos formadas com as soluções 3C, 4A, 4B e 4C obtidos potenciostaticamente, sendo que os potenciais e temperaturas utilizados para a deposição se encontram presentes na Tabela 5.

Tabela 9 – Constituição química para os revestimentos obtidos potenciostaticamente com soluções 3C, 4A, 4B e 4C a 45 °C

Elemento	Percentagem em massa 3C	Percentagem em massa 4A	Percentagem em massa 4B	Percentagem em massa 4C
O	0,21 ± 0,06	5,78 ± 0,11	0,38 ± 0,07	0,28 ± 0,09
P	4,07 ± 0,06	2,90 ± 0,05	7,87 ± 0,07	7,25 ± 0,08
Fe	-	91,32 ± 0,27	18,67 ± 0,13	62,32 ± 0,29
Ni	95,72 ± 0,31	-	28,97 ± 0,18	27,26 ± 0,21
Cu	-	-	44,11 ± 0,22	2,89 ± 0,13

Fonte: Produção do próprio autor.

As ligas obtidas por meio das soluções 3C e 4A cresceram de forma que não se detectou a presença do substrato, ao contrário das ligas obtidas por meio das soluções 4B e 4C que tiveram os mesmos 20 minutos de eletrodeposição para sua formação. Entretanto, o percentual de Fósforo das ligas 4B e 4C têm valores muito próximos e quase iguais os valores de Fósforo das ligas 3C e 4C somados. Um fator que pode ser relacionado para tal fato se deve ao processo de codeposição do Fósforo com elementos pertencentes ao grupo do ferro (Fe, Ni e Co) (MELO et al., 2012).

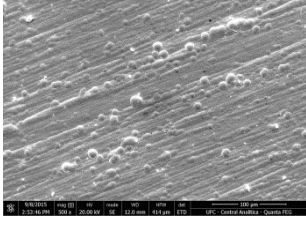
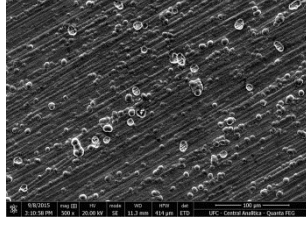
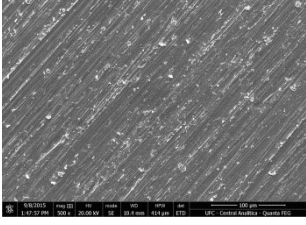
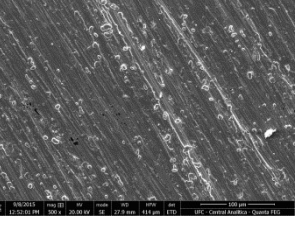
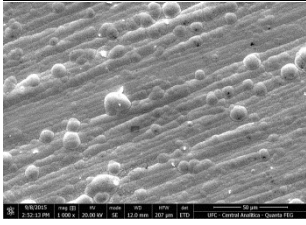
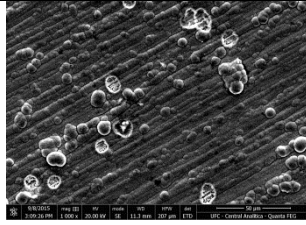
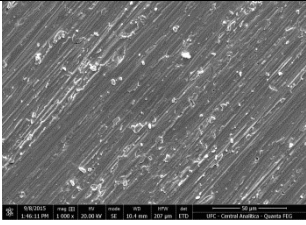
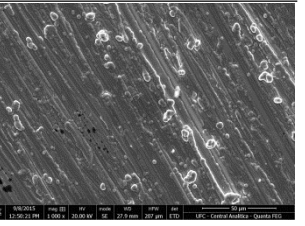
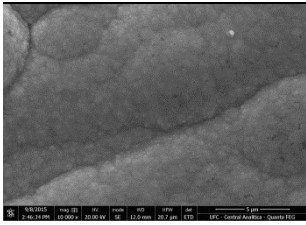
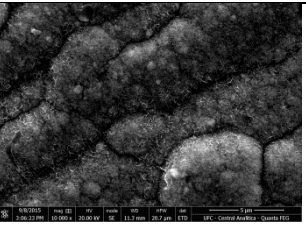
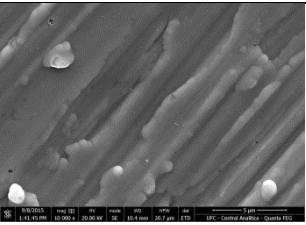
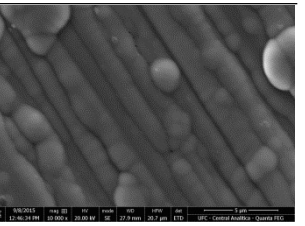
A Tabela 10 apresenta a morfologia dos depósitos formados potenciostaticamente usando soluções 3C, 4A, 4B e 4C. Tais revestimentos ainda se mostraram finos a ponto de serem observadas ranhuras relativas a polimento.

Observou-se a formação de grãos nos revestimentos formados a partir das soluções 3C e 4A. Entretanto, para filmes formados utilizando soluções 4B e 4C não se tem uma morfologia definida, devido à reduzida espessura dos revestimentos formados.

Apesar dos filmes serem finos, os revestimentos não apresentaram trincas perceptíveis até ampliações de 10.000 vezes, além de ser observada uniformidade na formação desse filme por toda região analisada.

A formação granular presente nos revestimentos de Ni-P é relatada na literatura, sendo a morfologia dependente do teor de Fósforo no revestimento (CHOWDHURY; ICHIMURA, 2010; CROBU et al., 2008; YAN et al., 2006).

Tabela 10 – Imagens de MEV dos revestimentos obtidos por meio potencioestático em temperatura de 45 °C e soluções de 3C, 4A, 4B e 4C.

3C (-1,3 V)	4A (-1,3 V)	4B (-1,0 V)	4C (-1,0 V)
			
500 ×	500 ×	500 ×	500 ×
			
1.000 ×	1.000 ×	1.000 ×	1.000 ×
			
10.000 ×	10.000 ×	10.000 ×	10.000 ×

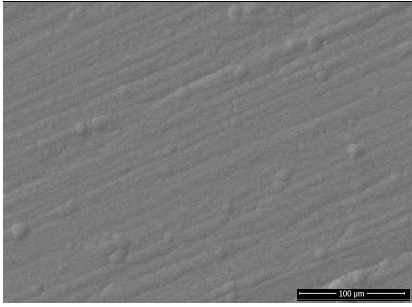
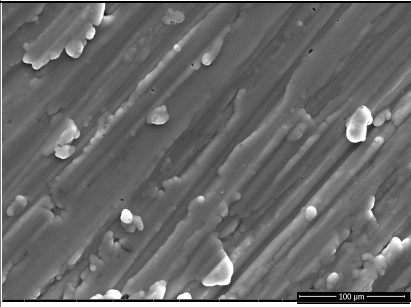
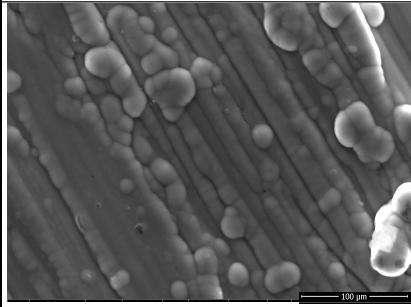
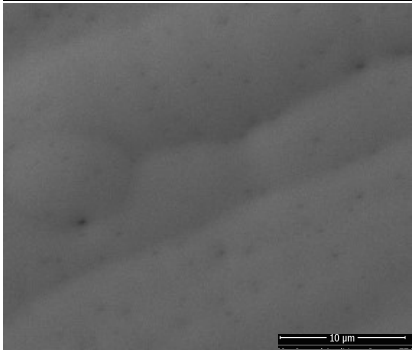
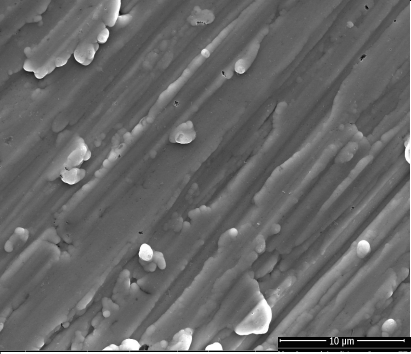
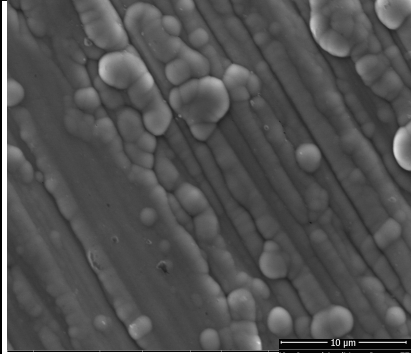
Fonte: Produção do próprio autor.

Encontram-se na Tabela 11 as imagens obtidas por MEV para os revestimentos formados potencioestaticamente a partir das soluções 2B, 4B e 4C a 45 °C por 20 minutos. A morfologia das ligas obtidas por meio da solução 2B apresenta ligeira semelhança das demais ligas, mesmo tendo sido obtido a partir de solução com composição química diferente, entretanto a composição química do revestimento formado segue razão Ni-Fe próxima de 1:1, ao passo que em 4B e 4C determinou-se razão Ni-Fe 1,5:1 e 0,5:1, respectivamente.

Embora a razão entre Fósforo e os demais elementos do revestimento sofra alteração, detectou-se a presença desse não metal em ambos os eletrodepósitos com valores próximos, sugerindo que a eletrodeposição do Fósforo não segue aparentemente uma relação com sua concentração presente na solução eletrolítica e podendo estar associada ao processo de codeposição.

O revestimento formado pela solução 2B apresentou valores detectados para Cobre praticamente iguais aos obtidos no revestimento formado pela solução 4C, podendo a penetração do feixe de elétrons do MEV ser similar caso as espessuras sejam próximos.

Tabela 11 – Imagens de MEV dos revestimentos obtidos potenciostaticamente a 45 °C e soluções de 2B, 4B e 4C

2B (-1,45 V)	4B (-1,00 V)	4C (-1,00 V)
		
500 ×	500 ×	500 ×
		
5.000 ×	5.000 ×	5.000 ×

Fonte: Produção do próprio autor.

Realizaram-se ensaios galvanostáticos para a obtenção de revestimentos com espessura teórica de 45 µm para a solução de 2B e 90 µm para as soluções 4B e 4C (se consideradas as ligas constituídas na proporção dos metais e Fósforo na mesma proporção das soluções), resultando em revestimentos de composição química descritas na Tabela 12.

As morfologias dos depósitos formados se encontram na Tabela 13 e foram obtidas por meio de MEV usando a técnica SE. Analisando as imagens dos filmes formados em conjunto com a constituição química dos mesmos descritos na Tabela 11, pode se concluir que o revestimento formado utilizando a solução de 2B apresentou espessura do revestimento bastante baixa.

Tabela 12 – Constituição química para os depósitos obtidos galvanostaticamente com soluções de 2B, 4B e 4C a 45 °C

Elemento	Percentagem em massa	Percentagem em massa	Percentagem em massa
	2B (-40 mA cm ⁻²)	4B (-100 mA cm ⁻²)	4C (-100 mA cm ⁻²)
O	1,82 ± 0,60	1,10 ± 0,09	0,63 ± 0,08
P	10,10 ± 0,47	3,69 ± 0,05	5,22 ± 0,06
Fe	0,68 ± 0,08	81,86 ± 0,28	81,50 ± 0,27
Ni	49,50 ± 1,49	13,35 ± 0,14	12,65 ± 0,14
Cu	37,90 ± 1,23	-	-

Fonte: Produção do próprio autor.

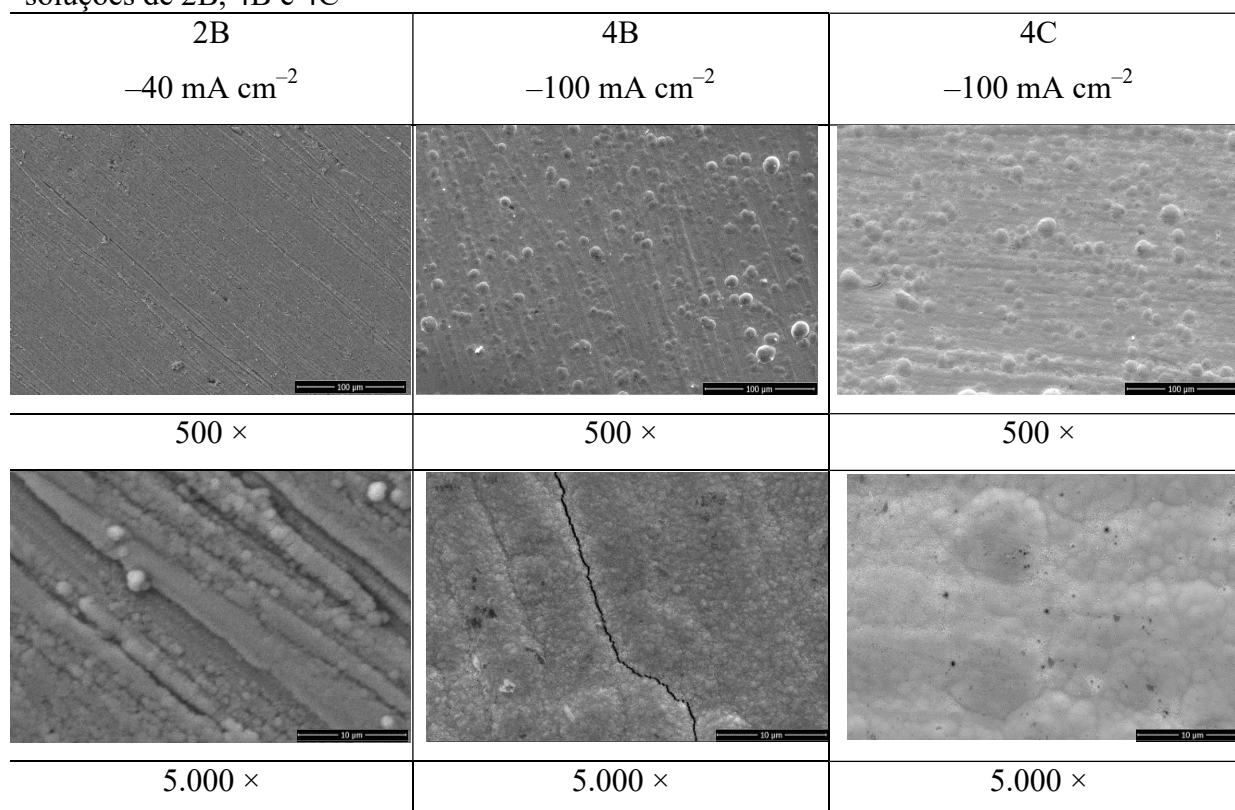
Outro ponto que deve ser destacado em relação ao filme formado a partir da solução 2B é a relação entre a percentagem de Fósforo e Ferro no revestimento. Embora se tenha notado um percentual elevado do Fósforo, praticamente não houve a presença de Ferro no revestimento, sugerindo que baixas densidades de correntes desfavorecem a formação do revestimento ternário.

As ligas obtidas por meio das soluções 4B e 4C apresentaram composição química praticamente idêntica, entretanto essas duas ligas não apresentaram morfologias indicadas para proteção à corrosão em virtude da presença de trinca na liga obtida por meio da solução 4B e dos poros presentes na liga obtida por meio da solução 4C.

Em razão da possibilidade dos poros presentes no material formando na Tabela 13 com a solução 4C serem profundos a ponto de evidenciarem o substrato, realizou-se a investigação da composição química encontrada na região por meio da utilização de EDX. Isso permitiu constatar que a região apresenta a mesma constituição das demais regiões do filme, não havendo, portanto, a exposição do substrato de Cobre.

Tais densidades de correntes com valores tão distantes justificaram a investigação de filmes formados em intervalos presentes dentro da faixa anteriormente estudada para avaliar o surgimento de morfologias a se tornarem ligas com menos falhos.

Tabela 13 – Imagens de MEV dos revestimentos obtidos galvanostaticamente a 45 °C e soluções de 2B, 4B e 4C



Fonte: Produção do próprio autor.

Obteve-se eletrodepósitos pela aplicação de -60 mA cm^{-2} a 45 °C em meio das soluções 3C, 4A, 4B e 4C com carga para a formação de espessura teórica no valor de 45 μm . A composição química desses revestimentos se encontra presente na Tabela 14.

Tabela 14 – Composição química dos revestimentos obtidos galvanostaticamente a -60 mA cm^{-2} , 45 °C e soluções 3C, 4A, 4B e 4C

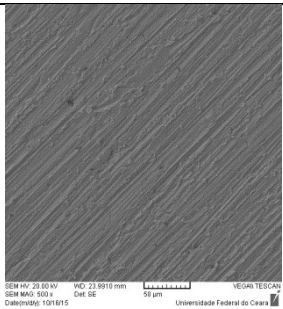
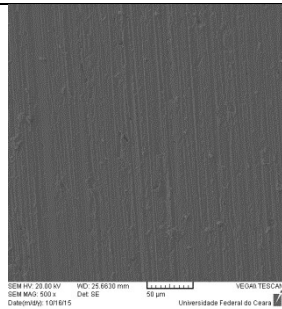
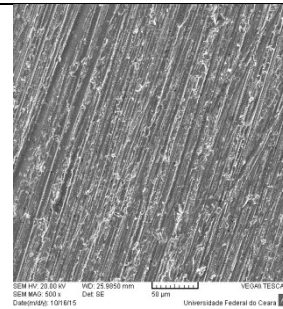
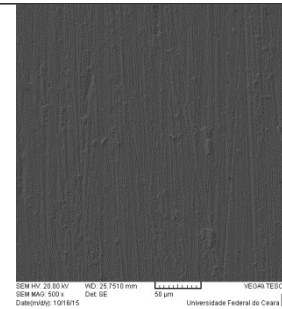
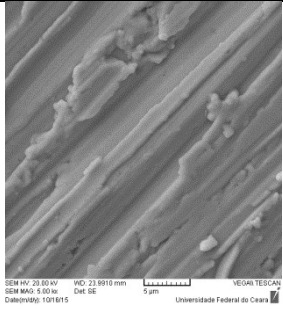
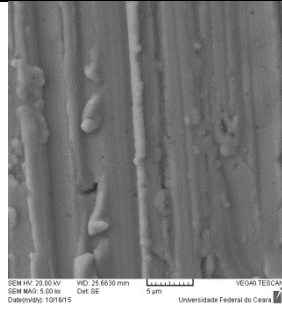
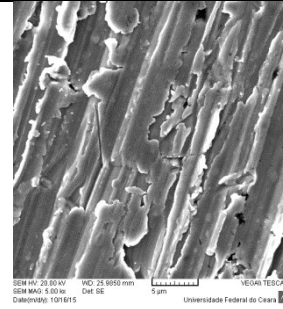
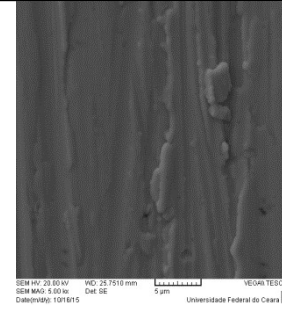
Elemento	Percentagem em massa 3C	Percentagem em massa 4A	Percentagem em massa 4B	Percentagem em massa 4C
O	$2,07 \pm 0,65$	$2,62 \pm 0,70$	$2,47 \pm 0,75$	$1,95 \pm 0,62$
P	$7,34 \pm 0,37$	$5,28 \pm 0,27$	$2,52 \pm 0,17$	$8,84 \pm 0,42$
Fe	-	$53,29 \pm 1,51$	$1,23 \pm 0,11$	$1,41 \pm 0,11$
Ni	$32,00 \pm 1,04$	-	$6,42 \pm 0,31$	$31,56 \pm 1,00$
Cu	$58,59 \pm 1,83$	$38,81 \pm 1,22$	$87,36 \pm 2,62$	$56,24 \pm 1,72$

Fonte: Produção do próprio autor.

Todos os ensaios levaram à formação de filmes finos, atingindo valores de detecção de Cobre em até 87% para os depósitos formados em meio à solução 4B. Altas

percentagens para o substrato se mostram pouco interessantes, sendo tais amostras não satisfatórias para a continuidade do estudo. A morfologia dos revestimentos está apresentada na Tabela 15, onde é possível notar a predominância das ranhuras do pré-tratamento, ratificando os valores presentes na Tabela 14.

Tabela 15 – MEV dos revestimentos obtidos por meio galvanostático, com densidade decorrente equivalente a -60 mA cm^{-2} , temperatura de $45 \text{ }^\circ\text{C}$ e soluções 3C, 4A, 4B e 4C.

3C	4A	4B	4C
			
500 ×	500 ×	500 ×	500 ×
			
5.000 ×	5.000 ×	5.000 ×	5.000 ×

Fonte: Produção do próprio autor.

Após as amostras presentes na Tabela 15 terem sido avaliadas, realizou-se a verificação da influência da densidade de corrente na composição química dos revestimentos, em que os filmes foram obtidos galvanostaticamente a -80 mA cm^{-2} e espessura teórica de $45 \text{ } \mu\text{m}$ a $45 \text{ }^\circ\text{C}$ em meio às soluções de 3C, 4A, 4B e 4C. Os resultados estão apresentados na Tabela 16.

O aumento da densidade de corrente aplicada no eletrodo de trabalho levou ao recobrimento mais eficiente do substrato, evidenciando valores baixos de percentual em massa de Cobre. Se comparada a Tabela 14 com a Tabela 16, é notória a redução na detecção do substrato após o aumento da densidade de corrente.

Tabela 16 – Composição química dos revestimentos obtidos galvanostaticamente a -80 mA cm^{-2} , $45 \text{ }^\circ\text{C}$ e soluções 3C, 4A, 4B e 4C

Elemento	Percentagem em massa 3C	Percentagem em massa 4A	Percentagem em massa 4B	Percentagem em massa 4C
O	$1,62 \pm 0,58$	$2,32 \pm 0,74$	$3,10 \pm 0,80$	$1,95 \pm 0,59$
P	$5,67 \pm 0,32$	$3,62 \pm 0,23$	$4,40 \pm 0,25$	$5,22 \pm 0,28$
Fe	-	$92,17 \pm 2,71$	$78,82 \pm 2,31$	$75,02 \pm 2,19$
Ni	$89,27 \pm 2,49$	-	$11,98 \pm 0,49$	$16,22 \pm 0,61$
Cu	$3,44 \pm 0,21$	$1,89 \pm 0,16$	$1,70 \pm 0,17$	$1,59 \pm 0,16$

Fonte: Produção do próprio autor.

A comparação entre a forma de obtenção dos revestimentos, se potenciostática ou galvanostática, apresenta algumas peculiaridades. Filmes formados potenciostaticamente com a solução 4B apresentaram baixo rendimento, mas não apresentou rendimento tão baixo quanto o filme formado em meio à mesma solução e temperatura, mas de modo galvanostático a -60 mA cm^{-2} . Em contrapartida, o filme formado em meio à solução 4C apresentou filmes bem mais espessos que filmes obtidos galvanostaticamente com a mesma solução e temperatura, a -60 mA cm^{-2} .

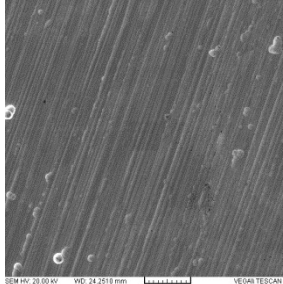
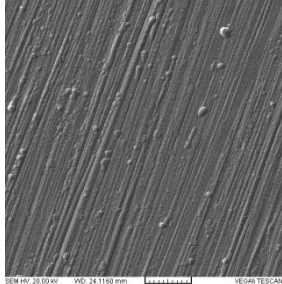
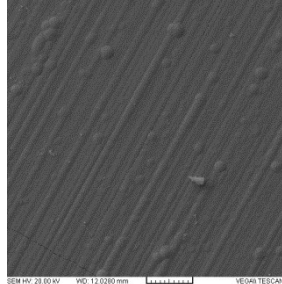
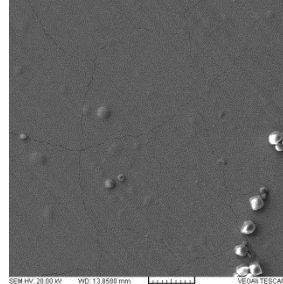
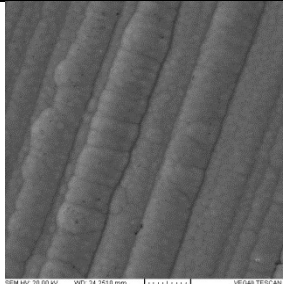
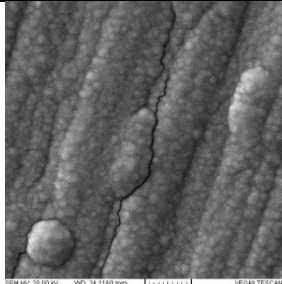
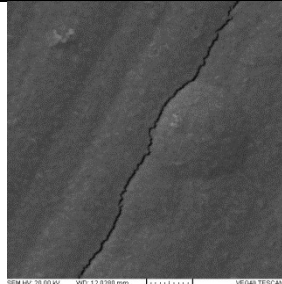
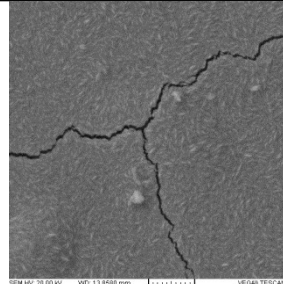
Apesar dos ensaios potenciostáticos em meio à solução 4C gerarem filmes com menor evidência do substrato, a comparação entre os revestimentos obtidos a -80 mA cm^{-2} revelaram filmes com elevada percentagem de Ferro.

A escolha da densidade de corrente se mostrou determinante para a formação de dois tipos de filmes até então: um contendo maior presença de Ferro e outro contendo maior presença de Níquel no revestimento. Como a finalidade do trabalho se dá a obtenção de um revestimento com maior teor de Níquel em comparação ao Ferro, realizou-se otimização dos parâmetros experimentais.

Para revestimentos obtidos em meio às soluções 3C e 4A, os ensaios galvanostáticos apresentaram maior detecção do substrato mais uma vez a -60 mA cm^{-2} .

A Tabela 17 apresenta as morfologias dos filmes obtidos galvanostaticamente com densidade de corrente de -80 mA cm^{-2} e temperatura de $45 \text{ }^\circ\text{C}$ para as soluções 3C, 4A, 4B e 4C.

Tabela 17 – Imagens de MEV dos revestimentos obtidos galvanostaticamente, a -80 mA cm^{-2} , 45°C e soluções 3C, 4A, 4B e 4C

3C (-80 mA cm^{-2})	4A (-80 mA cm^{-2})	4B (-80 mA cm^{-2})	4C (-80 mA cm^{-2})
			
500 ×	500 ×	500 ×	500 ×
			
5.000 ×	5.000 ×	5.000 ×	5.000 ×

Fonte: Produção do próprio autor.

As morfologias da Tabela 17, se comparadas à Tabela 15 revelaram filmes bem mais espessos, corroborando com o comparativo entre a Tabela 14 e Tabela 16. Entretanto, os revestimentos formados em meio às soluções 3C, 4A, 4B e 4C apresentaram trincas, podendo representar uma vulnerabilidade dos depósitos na presença de um meio agressivo. Observou-se a tendência de formação granular nos revestimentos formados, como vinha sendo apresentado nos depósitos anteriores, sendo um forte indício de uma característica da formação do depósito.

Visando uma melhora nas condições morfológicas dos depósitos, realizou-se um estudo para avaliar a influência do aumento da temperatura da solução durante o processo de eletrodeposição galvanostática.

A Tabela 18 apresenta às composições químicas dos revestimentos obtidos em ensaios galvanostáticos a -80 mA cm^{-2} para obtenção de carga para a espessura teórica de $45 \mu\text{m}$ a 55°C em meio às soluções de 3C, 4A, 4B e 4C.

Tabela 18 – Composição química dos revestimentos obtidos galvanostaticamente, a -80 mA cm^{-2} , $55 \text{ }^\circ\text{C}$ e soluções 3C, 4A, 4B e 4C

Elemento	Percentagem em massa 3C	Percentagem em massa 4A	Percentagem em massa 4B	Percentagem em massa 4C
O	$1,80 \pm 0,63$	$4,56 \pm 1,05$	$2,32 \pm 0,66$	$2,29 \pm 0,66$
P	$9,51 \pm 0,49$	$4,32 \pm 0,25$	$4,20 \pm 0,24$	$7,40 \pm 0,38$
Fe	-	$91,12 \pm 2,70$	$82,56 \pm 2,45$	$69,67 \pm 2,10$
Ni	$86,81 \pm 2,40$	-	$9,33 \pm 0,42$	$18,62 \pm 0,70$
Cu	$1,88 \pm 0,15$	-	$1,59 \pm 0,16$	$2,02 \pm 0,18$

Fonte: Produção do próprio autor.

Comparando as tabelas com as composições químicas dos revestimentos obtidos até o momento foi perceptível uma melhora nos revestimentos formadas em meio às soluções 3C e 4A após os ensaios feitos a $55 \text{ }^\circ\text{C}$ e -80 mA cm^{-2} , com redução da detecção do substrato, assim como aumento do percentual de Fósforo. Desta forma, o aumento da densidade de corrente aplicada, bem como da temperatura da solução eletrolítica direcionaram para a melhora dos revestimentos binários formadas.

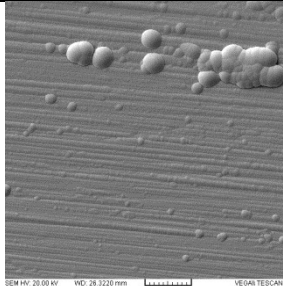
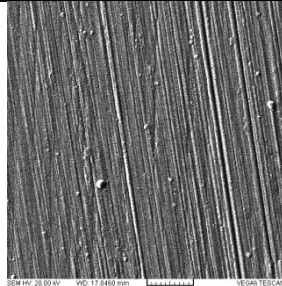
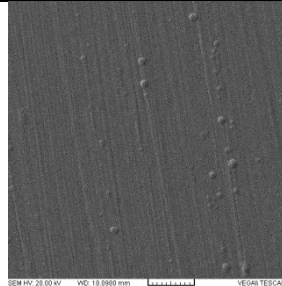
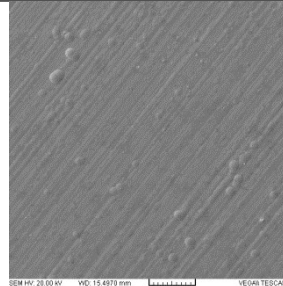
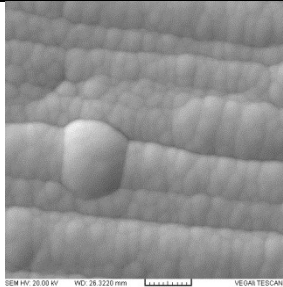
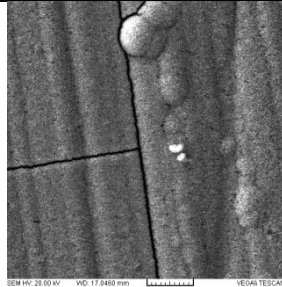
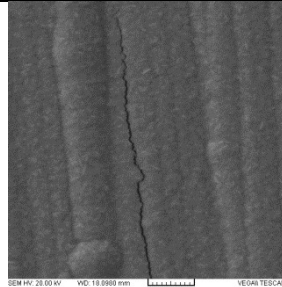
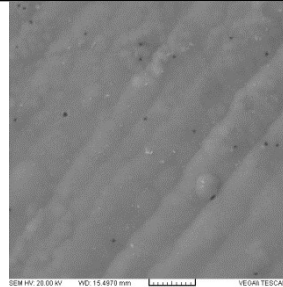
Entretanto, a mesma análise não poderá ser feita para os revestimentos obtidos quando se utilizam as soluções 4B e 4C. Os processos envolvidos em meio a estas soluções levam ao favorecimento da formação de ligas com maior teor de Ferro no revestimento em detrimento da presença de Níquel. Tal rota não se mostrou favorável para a formação do revestimento ternária de interesse nesse trabalho por empobrecer o revestimento de Níquel.

A Tabela 19 apresenta às morfologias dos depósitos obtidos galvanostaticamente a -80 mA cm^{-2} e $55 \text{ }^\circ\text{C}$ para as soluções 3C, 4A, 4B e 4C. Notou-se uma melhora no revestimento obtido em meio à solução de 4C presente na Tabela 18 em comparação ao revestimento encontrado na Tabela 16. Entretanto, como já mencionado, o revestimento não apresentou composição química de interesse para o estudo.

Em presença da solução 4A, revestimentos trincados continuaram sendo formados, enquanto a solução de 3C propiciou a formação de filmes sem falhas aparentes.

Com base no comportamento apresentado na formação dos revestimentos em meio às soluções 4B e 4C, mostrou-se válida a investigação de filmes formados com densidade de correntes mais baixas e temperaturas mais elevadas para continuar o estudo da influência da temperatura na formação dos revestimentos Ni-Fe-P.

Tabela 19 – Imagens de MEV dos revestimentos obtidos galvanostaticamente, a -80 mA cm^{-2} , 55°C e soluções 3C, 4A, 4B e 4C

3C (-80 mA cm^{-2})	4A (-80 mA cm^{-2})	4B (-80 mA cm^{-2})	4C (-80 mA cm^{-2})
			
500 ×	500 ×	500 ×	500 ×
			
5.000 ×	5.000 ×	5.000 ×	5.000 ×

Fonte: Produção do próprio autor.

Realizou-se ensaios a -60 mA cm^{-2} para as soluções 4B e 4C, mas desta vez a 55°C . As composições químicas dos revestimentos obtidos se encontram na Tabela 20. Os ensaios levaram à formação de revestimentos ternários com percentuais mais elevados de Fósforo; entretanto, é irrelevante a presença de Ferro no filme formado com a solução 4C, além de exibir baixa quantidade de material eletrodepositado em função do elevado percentual de Cobre detectado.

O revestimento obtido em meio à solução 4B mostrou condições promissoras para análise, devido ao bom rendimento de formação se comparado aos demais, aliado ao maior percentual de Níquel em relação ao de Ferro e ainda com valores elevados de fósforo em relação ao percentual apresentado nos demais revestimentos.

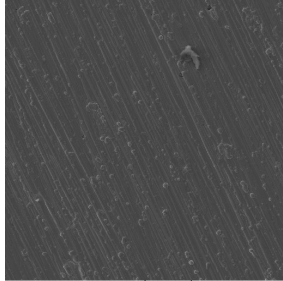
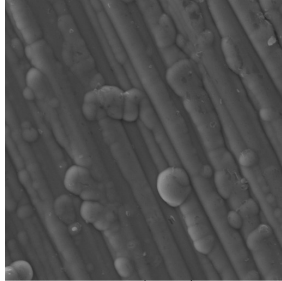
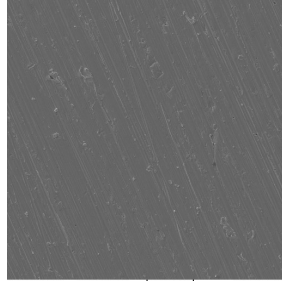
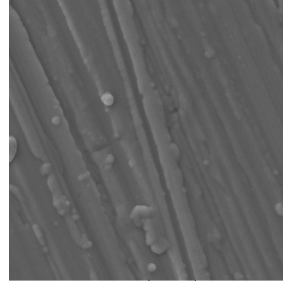
Tabela 20 – Composição química dos revestimentos obtidos galvanostaticamente a -60 mA cm^{-2} , $55 \text{ }^\circ\text{C}$ e soluções 4B e 4C

Elemento	Percentagem em massa	
	4B	4C
O	$1,45 \pm 0,48$	$1,82 \pm 0,59$
P	$11,90 \pm 0,55$	$14,10 \pm 0,63$
Fe	$37,36 \pm 1,15$	$1,13 \pm 0,10$
Ni	$44,13 \pm 1,39$	$58,17 \pm 1,74$
Cu	$5,16 \pm 0,30$	$24,78 \pm 0,88$

Fonte: Produção do próprio autor.

As morfologias dos depósitos obtidos galvanostaticamente aplicando -60 mA cm^{-2} e $55 \text{ }^\circ\text{C}$ com as soluções 4B e 4C se encontram presentes Tabela 21. As imagens apresentaram morfologia granular com ausência de trincas, ainda sendo possível ver a influência do substrato. Contudo, mesmo a morfologia estando livre de falhas, a Tabela 20 revelou, baseando-se na composição química, um revestimento ternário formado em meio à solução 4B com menor evidência do substrato que o filme formado em meio à solução 4C.

Tabela 21 – MEV dos revestimentos obtidos por meio galvanostático, com densidade de corrente equivalente a -60 mA cm^{-2} , temperatura de $55 \text{ }^\circ\text{C}$ e soluções 4B e 4C

4B	4B	4C	4C
			
500 ×	5.000 ×	500 ×	5.000 ×

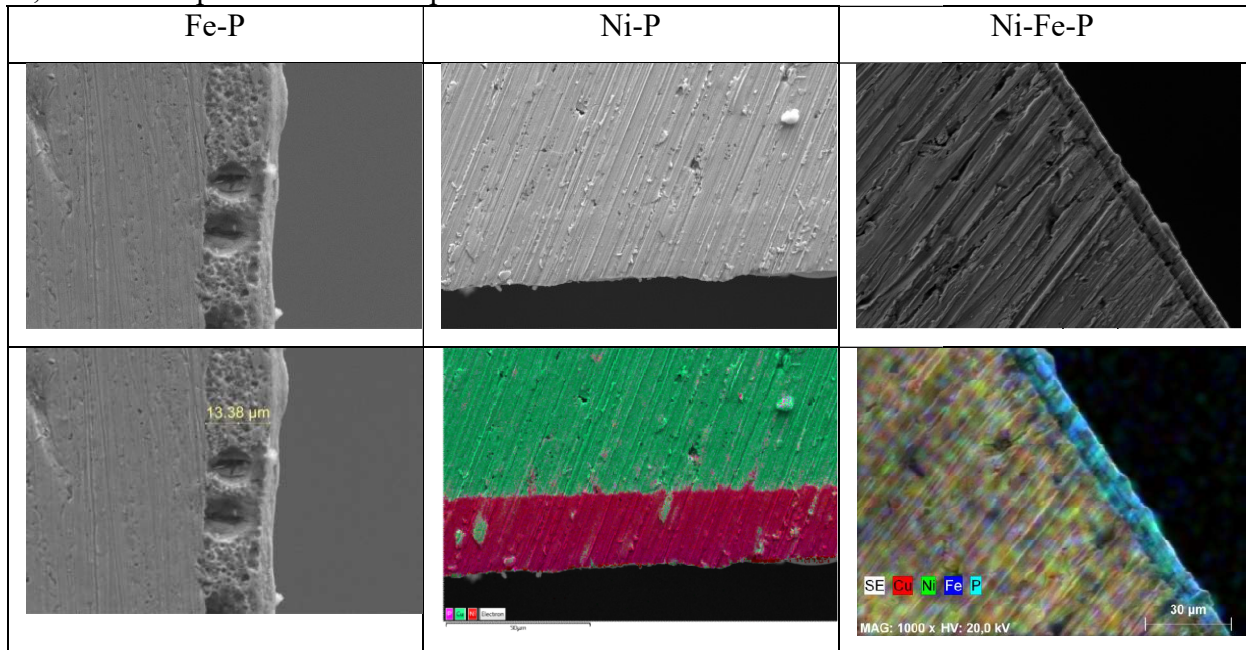
Fonte: Produção do próprio autor.

4.3 Imagens transversais dos eletrodos

A Tabela 22 apresenta as imagens transversais dos eletrodos contendo revestimentos de Ni-P e Fe-P obtidos por meio das soluções 3C e 4A, com densidade de

corrente equivalente a -80 mA cm^{-2} e de Ni-Fe-P por meio da solução 4B, com densidade de corrente equivalente a -60 mA cm^{-2} , todos a temperatura de $55 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos.

Tabela 22 – MEV das transversais dos eletrodos com revestimentos contendo Ni-P e Fe-P obtidos por meio das soluções 3C e 4A, com densidade de corrente equivalente a -80 mA cm^{-2} e de Ni-Fe-P por meio da solução 4C, com densidade de corrente equivalente a -60 mA cm^{-2} , todos a temperatura de $55 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos



Fonte: Produção do próprio autor.

Devido à dificuldade de distinguir a espessura dos revestimentos de Ni-P e Ni-Fe-P, tais filmes puderam ser observados devido ao mapeamento da composição química da área ampliada. Devido ao processo de codeposição, o Fósforo se encontra presente codepositado com Níquel e Ferro, podendo ser utilizado o mapeamento da região onde tem a presença do Fósforo para definir os limites de onde se encontra o revestimento.

Nota-se que mesmo os revestimentos de Ni-P e Fe-P sendo formados nas mesmas condições excetuando a composição química de suas soluções, ambos os revestimentos apresentaram espessuras bastante diferentes entre si, tendo o filme de Ni-P um maior crescimento que Fe-P.

O revestimento de Fe-P teve rendimento de 25% enquanto que o revestimento de Ni-P apresentou rendimento de 50%. Assim como observado na proporção do teor de Fósforo entre essas ligas, o revestimento de Ni-P apresentou rendimento em torno do dobro do revestimento de Fe-P, podendo apontar o Ferro como um elemento de difícil crescimento.

Entretanto, o revestimento de Ni-Fe-P apresentou rendimento inferior entre os três revestimentos estudados (18%), mesmo apresentando maior quantidade de Fósforo e tendo Níquel como o metal em maior percentual nessa liga.

4.4 Difração de Raios X dos revestimentos de Ni-P, Fe-P e Ni-Fe-P

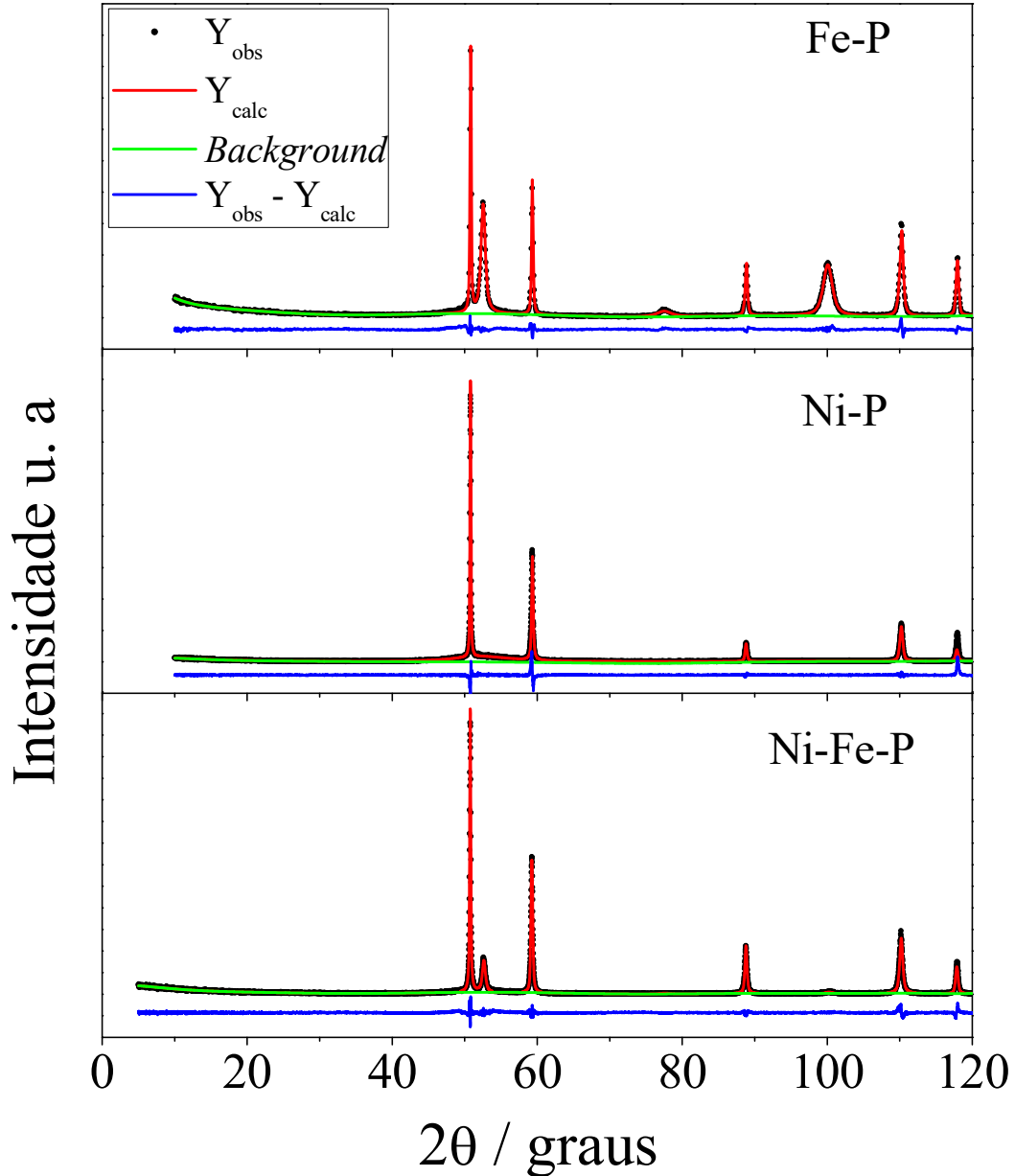
Para avaliar a forma como os elementos químicos se encontram organizados e propor a forma como os mesmos levaram para serem formados nos revestimentos obtidos se fez o uso da técnica de Difração de Raios X (DRX).

O refinamento das difrações presentes na Figura 9 evidenciou que todas as amostras apresentam uma fase referente ao substrato de Cobre com estrutura cúbica de face centrada, grupo espacial Fm-3m (ICSD n°. 43493).

O revestimento obtido por meio da solução 4A, com densidade de corrente equivalente a -80 mA cm^{-2} e temperatura de $55 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos apresentou uma fase referente ao Ferro metálico com estrutura cúbica de corpo centrado, grupo espacial Im-3m (ICSD n°. 64999) e uma fase referente à liga de Ferro Cobre (Fe-Cu) com estrutura cúbica de face centrada, grupo espacial Fm-3m (ICSD n°. 102894). Tal análise indica que o Ferro que primeiro reduziu junto ao substrato interagiu de modo a formar a fase Fe-Cu e posteriormente o Ferro que continuou a chegar interagiu sobre a liga de Fe-Cu e formou apenas a fase de Ferro sólido. Mesmo sendo evidenciada a presença de Fósforo por EDX, não foi evidenciada nenhuma fase contendo esse elemento na liga, sendo atribuída a amorfização da base dos picos próximos a 50° do difratograma a presença de Fósforo

O revestimento obtido por meio da solução 3C, com densidade de corrente equivalente a -80 mA cm^{-2} e temperatura de $55 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos apresentou a fase referente ao Ni-Cu com estrutura cúbica de corpo centrado, grupo espacial Fm-3m (ICSD n°. 103063) e uma fase de óxido de Níquel (NiO) com estrutura cúbica de corpo centrado, grupo espacial Fm-3m (ICSD n°. 24014). Tais resultados levaram a concluir que o Níquel que inicialmente se reduziu no substrato interagiu de modo a formar a liga Ni-Cu e o Níquel que se reduziu sobre a liga de Ni-Cu formou uma camada constituída de NiO. Não foi possível encontrar alguma fase que apresentasse Fósforo no revestimento, sendo atribuído um caráter amorfo na fase do pico do difratograma próximo a 55° a presença desse elemento.

Figura 9 – Difratoformas de raios X bem como os refinamentos Rietveld para os revestimentos de Ni-P e Fe-P obtidos por meio das soluções 3C e 4A, com densidade de corrente equivalente a -80 mA cm^{-2} e de Ni-Fe-P por meio da solução 4C, com densidade de corrente equivalente a -60 mA cm^{-2} , todos à temperatura de 55 °C por 30 minutos.



Fonte: Produção do próprio autor.

O revestimento obtido por meio da solução 4B, com densidade de corrente equivalente a -60 mA cm^{-2} e temperatura de 55 °C por 30 minutos apresentou a fase referente à liga Ferro Cobre (Fe-Cu) com estrutura cúbica de face centrada, grupo espacial Fm-3m (ICSD n°. 102894) e uma fase referente a liga de Níquel Ferro (Ni-Fe) com estrutura cúbica de corpo centrado, grupo espacial Im-3m (ICSD n°. 103562). Com base nesses dados é proposto que o ferro inicialmente interagiu com o substrato formando na redução a liga Fe-

Cu, em seguida o Níquel e o Ferro interagiram sobre esta primeira liga para formar a fase Ni-Fe. Não foi identificada nenhuma fase contendo Fósforo, mas o amorfismo presente na base dos picos do difratograma é atribuído a presença desse elemento na estrutura do filme.

Como o perfil de difração da fase Cobre se assemelha as fases Fe-Cu e Ni-Cu, fez o uso do refinamento dos difratogramas para confirmar a presença dessas fases como indicado pelos parâmetros de confiabilidade na Tabela 23.

Tabela 23 – Parâmetros de confiabilidade ou estatísticos para o refinamento de revestimentos de Ni-P e Fe-P obtidos a -80 mA cm^{-2} e Ni-Fe-P obtido a -60 mA cm^{-2} em $55 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos

	Rwp(%) (Fator de perfil ponderado)	Rp(%) (Fator de perfil)	X ² (%) (Fator de qualidade)
Fe-P	11,05	7,85	1,52
Ni-P	17,30	12,77	1,27
Ni-Fe-P	18,61	11,91	1,40

Fonte: Produção do próprio autor.

Tal cuidado não foi tomado por alguns pesquisadores que estudaram a presença de Ferro e/ou Níquel em seus eletrodepósitos em substrato de Cobre, sendo utilizado por muitos apenas a identificação de fase e deixando de lado o refinamento (AHMAD et al., 2003; AN; ZHANG; LI, 2015; ARAVINDA et al., 2002; HUANG et al., 2008; MAHALINGAM et al., 2007; MELO et al., 2012; RAEISSI; SAATCHI, 2012; ULLAL; HEGDE, 2014).

Nessas análises, os parâmetros refinados nas amostras foram: fator de escala, background, parâmetro de rede, constante de deslocamento da rede, parâmetro de deslocamento isotrópico, fator anisotrópico de deformação, posição atômica e ocupação. Utilizou-se a função polinomial de Chebyshev de doze termos para a correção do *background*. Utilizou-se uma função de harmônicos esféricos a fim de se corrigir os efeitos de orientação preferencial. A função que ajustou o perfil do pico de difração foi a *Thompson-Cox-Hastingspseudo-Voigt*, função esta que corrige assimetrias no perfil do pico, problema este causado pela divergência axial (YOUNG, 1993).

A diferença entre os padrões de difração obtidos experimentalmente e os padrões calculados teoricamente exibiram pequenas diferenças na intensidade, como ilustrado na linha ($Y_{obs} - Y_{calc}$). A Tabela 23 apresenta os parâmetros de confiabilidade ou parâmetros

estatísticos de cada refinamento. Por estes resultados, observou-se que os valores destes parâmetros estão dentro dos valores aceitáveis, comprovando, assim, um bom refinamento (LARSON; VON DREELE, 2004).

4.5 Relação entre potenciais e densidade de correntes aplicadas

Como forma de conseguir algum parâmetro confiável para a comparação do rendimento da formação dos filmes formados por meio das soluções 3C, 4A, 4B e 4C, foram realizados estudos sobre as cargas teóricas obtidas aplicando potencial constante que se encontram presentes na Tabela 24.

Tabela 24 – Cargas teóricas para a redução das espécies formadoras dos revestimentos em função do potencial fixo aplicado em por 20 minutos a 45°C

	3C	4A	4B	4C
	-1,3V	-1,3V	-1,0V	-1,0V
Carga teórica média para redução das espécies do revestimento (C)	-170,00	-159,00	-61,00	-61,00

Fonte: Produção do próprio autor.

Comparando os resultados presentes na Tabela 24 com os dados da Tabela 25 se observou que os filmes formados seriam bastante finos para as soluções 4B e 4C usando potencial de -1,0 V por 20 minutos a 45 °C.

Os filmes formados pelas soluções de 3C e 4A com potencial de -1,3 V por 20 minutos deveriam apresentar espessuras bem maiores que as obtidas por 4B e 4C obtidas com potencial de -1,0 V por 20 minutos, todos a 45 ° C.

Tabela 25 – Cargas teóricas para obtenção dos revestimentos usando as soluções 3C, 4A, 4B e 4C com espessura de 45 µm

Soluções	3C	4A	4B	4C
Carga teórica (C)	-234,87	-220,00	-232,10	-238,95

Fonte: Produção do próprio autor.

Após estudo realizado com potencial constante, empregou-se o método galvanostático para que as densidades de corrente aplicadas nos ensaios levassem a valores de potenciais próximos aos aplicados nos estudos potencioestáticos.

A Tabela 26 apresenta os potenciais médios obtidos para a solução de 3C variando temperatura e densidades de corrente aplicadas no sistema, mostrando uma variação em torno de 100 mV nas mesmas densidades de correntes com temperaturas diferentes.

Tabela 26 – Valores médios de potenciais em função da variação da densidade de corrente aplicadas no sistema contendo solução de 3C em temperaturas de 45°C e 55 °C

	-50 mA cm ⁻²	-60 mA cm ⁻²	-80 mA cm ⁻²	-100 mA cm ⁻²
E / V (45°C)	-1,10	-1,20	-1,25	-1,35
E / V (55°C)	-1,00	-1,10	-1,15	-1,25

Fonte: Produção do próprio autor.

A Tabela 27 apresenta os potenciais médios observados com a variação da densidade de corrente e temperatura em meio à solução 4A. Observou-se que os valores de potencial médio pouco variaram com a temperatura para maiores densidades de corrente.

Tabela 27 – Valores médios de potenciais em função da variação da densidade de corrente aplicadas no sistema contendo solução de 4A em temperaturas de 45°C e 55 °C

	-50 mA cm ⁻²	-60 mA cm ⁻²	-80 mA cm ⁻²	-100 mA cm ⁻²
E / V (45°C)	-1,00	-1,15	-1,16	-1,28
E / V (55°C)	-0,93	-1,01	-1,12	-1,24

Fonte: Produção do próprio autor.

Para a solução de 4B, os valores médios dos potenciais expostos na Tabela 28 apresentaram uma variação de 100 mV nos ensaios feitos com a mesma densidade de corrente, mas com temperaturas diferentes.

Tabela 28 – Valores médios de potenciais em função da variação da densidade de corrente aplicadas no sistema contendo solução de 4B em temperaturas de 45 °C e 55 °C

	-50 mA cm ⁻²	-60 mA cm ⁻²	-80 mA cm ⁻²
E / V (45°C)	-0,95	-1,10	-1,20
E / V (55°C)	-0,85	-1,00	-1,10

Fonte: Produção do próprio autor.

Entretanto, a Tabela 29 para a solução de 4C não apresentou variação coerente nos potenciais como os evidenciados para as soluções anteriores, apresentando valores médios de potenciais próximos a 55°C, mesmo com a variação da densidade de corrente.

Tabela 29 – Valores médios de potenciais em função da variação da densidade de corrente aplicadas no sistema contendo solução de 4C em temperaturas de 45 °C e 55 °C

	-50 mA cm ⁻²	-60 mA cm ⁻²	-80 mA cm ⁻²
E / V (45°C)	-0,85	-1,10	-1,20
E / V (55°C)	-0,95	-1,00	-1,00

Fonte: Produção do próprio autor.

Dessa forma, realizou-se a normalização entre os potenciais e densidades de correntes aplicados para as técnicas potenciostática e galvanostática, respectivamente, sendo utilizados para sistemas com soluções de 3C e 4A valor de potencial de -1,1V e para soluções de 4B e 4C valor de potencial de -1,0V. As densidades de corrente foram normalizadas para os valores presentes na Tabela 30, levando em consideração a implicação que a temperatura mostrou em cada ensaio.

Tabela 30 – Densidade de correntes selecionadas para obtenção de depósitos para as soluções de 3C, 4A, 4B e 4C em temperaturas de 55°C

	3C mA cm ⁻²	4A mA cm ⁻²	4B mA cm ⁻²	4C mA cm ⁻²
55°C	-80	-80	-60	-60

Fonte: Produção do próprio autor.

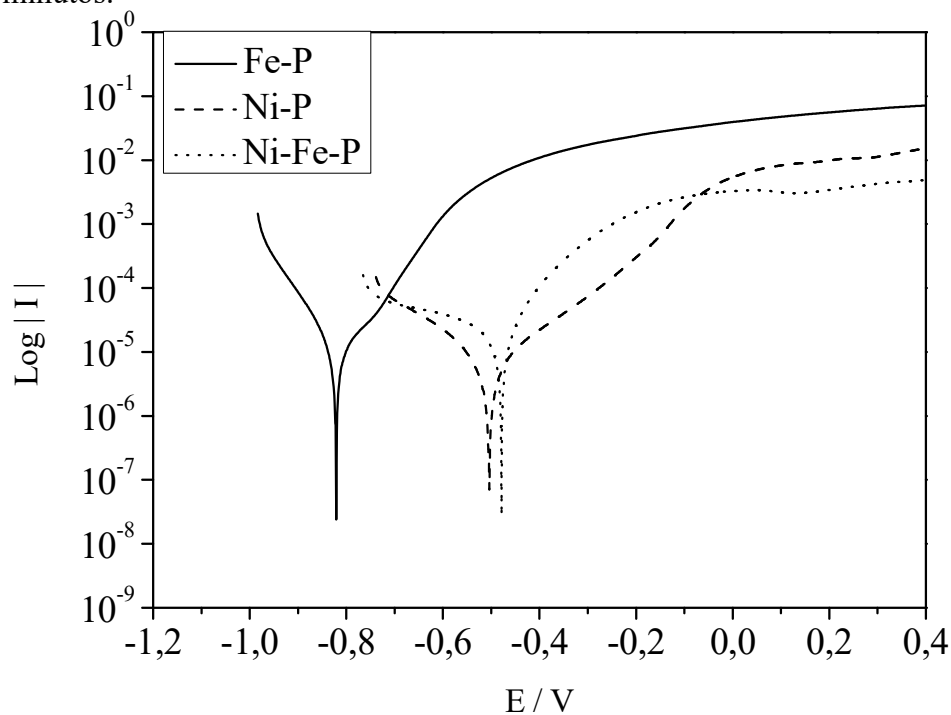
4.6 Caracterização eletroquímica dos revestimentos de Ni-P, Fe-P e Ni-Fe-P

A Figura 10 contém as curvas de polarização potenciostática obtidas em temperatura ambiente ($25 \pm 0,5$ °C) para os três tipos de revestimentos obtidos. Pode-se observar que o revestimento de Fe-P apresentou potencial de corrosão em torno de -0,82 V se mostrando menos nobre dentre os revestimentos analisados. Os potenciais de corrosão de Ni-P e Ni-Fe-P (em torno de -0,50 V e -0,48 V, respectivamente) se mostraram bastante próximos, com valor ligeiramente mais nobre para o revestimento ternário.

Ao se comparar os trabalhos de Huang et al. (2007) e Shi; Wang; Wang (2015), com revestimentos de Fe-Ni-P e Ni-Fe-P respectivamente, percebe-se que um maior teor de

Ferro no revestimento contribuiu para o deslocamento do potencial de corrosão para valores menos nobres. Embora o revestimento de Ni-P tenha apresentado potencial de corrosão mais nobre que o revestimento de Fe-P, a proporção de Ferro presente no revestimento de Ni-Fe-P não implicou em potencial de corrosão inferior ao do revestimento binário contendo Níquel.

Figura 10 – Curvas de polarização potenciodinâmica linear em meio de NaCl 0,1 mol L⁻¹ a 1 mV s⁻¹ para os revestimentos de Ni-P e Fe-P obtidos por meio das soluções 3C e 4A, com densidade de corrente equivalente a – 80 mA cm⁻² e de Ni-Fe-P por meio da solução 4C, com densidade de corrente equivalente a –60 mA cm⁻², todos à temperatura de 55 °C por 30 minutos.

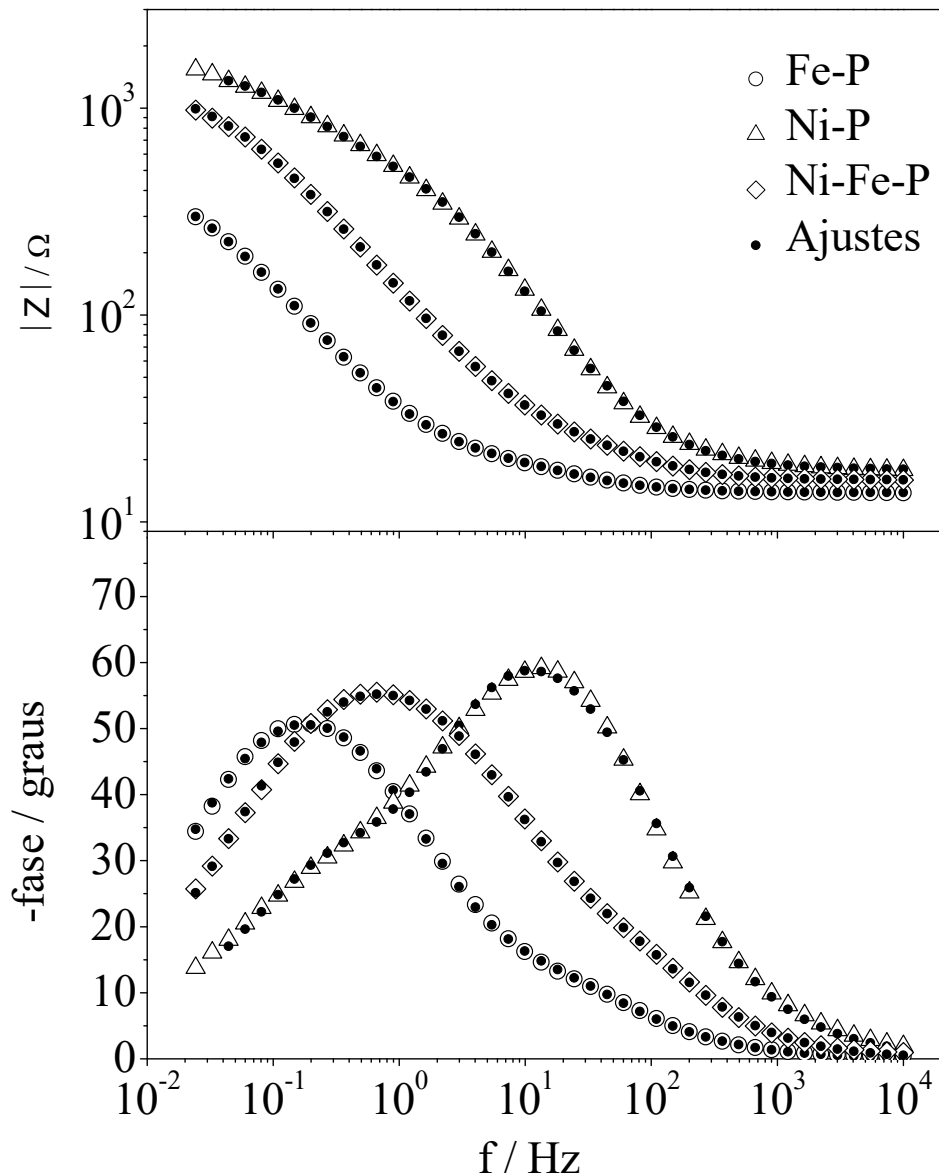


Fonte: Produção do próprio autor.

Objetivando analisar a contribuição dos elementos constituintes nos revestimentos, fez-se necessário realizar ensaios de EIE em potencial de circuito aberto obtido após 30 minutos de imersão dos eletrodos.

A Figura 11 apresenta os diagramas de Bode para os eletrodos de cobre revestidos com Ni-P e Fe-P obtidos por meio das soluções 3C e 4A, com densidade de corrente equivalente a –80 mA cm⁻² e de Ni-Fe-P por meio da solução 4B, com densidade de corrente equivalente a –60 mA cm⁻², todos a temperatura de 55 °C por 30 minutos.

Figura 11 – Espectros de impedância eletroquímica experimentais (símbolos vazados) obtidos em potencial de circuito aberto em meio de NaCl 0,1 mol L⁻¹ para os revestimentos de Ni-P e Fe-P obtidos por meio das soluções 3C e 4A, com densidade de corrente equivalente a -80 mA cm^{-2} e de Ni-Fe-P por meio da solução 4C, com densidade de corrente equivalente a -60 mA cm^{-2} , todos a temperatura de 55 °C por 30 minutos. Os símbolos preenchidos são os ajustes a partir do circuito elétrico equivalente.



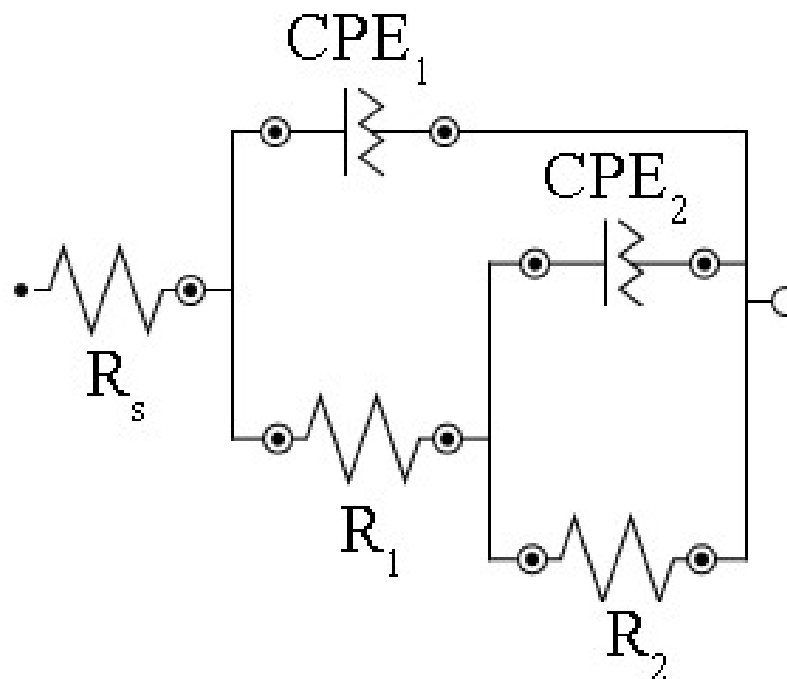
Fonte: Produção do próprio autor.

Todos os revestimentos apresentaram duas constantes de tempo em seus espectros de impedância, sendo uma em frequências médias e outra em frequências baixas.

O perfil apresentado pelo revestimento de Ni-P se apresentou bastante diferente dos demais revestimentos, tendo seu comportamento equivalente ao inverso dos demais filmes formados. O ângulo de fase máximo de um dos processos da liga de Ni-P foi evidenciado com maior valor em frequências médias ao passo que o menor ângulo foi evidenciado em frequências baixas.

Buscando uma melhor interpretação das informações obtidas por meio dos resultados de EIE, fez-se necessária a simulação de um circuito elétrico que possa apresentar comportamento similar ao sistema eletroquímico combinando capacitores e resistores. No circuito $R_S(CPE_1[R_1(CPE_2R_2)])$, tem-se resistência da solução (R_S), elemento de fase constante (CPE_1 , do inglês *Constant phase element*) representando a capacitância dupla camada elétrica, resistência à transferência de carga na dupla camada elétrica (R_1), a capacitância do revestimento (CPE_2) e a resistência do revestimento (R_2). Na Figura 12 tem-se a representação do circuito elétrico equivalente utilizado para ajustar os dados experimentais presentes na Figura 11 para todos os revestimentos.

Figura 12 – Circuito elétrico equivalente $R_S(CPE_1[R_1(CPE_2R_2)])$ utilizado para ajustes dos espectros de impedância eletroquímica.



Fonte: Produção do próprio autor.

Os valores dos componentes do circuito elétrico equivalente de cada um dos revestimentos se encontram presentes na Tabela 31, sendo a impedância do componente de

fase constante calculada pela equação $Z_{(CPE)} = [Q(j\omega)^n]^{-1}$, em que Q tem valor constante, ω representa a frequência angular e n representa o expoente do CPE (VALERO VIDAL; IGUAL MUÑOZ, 2011).

Tabela 31 – Resultados da adaptação para os espectros de impedância obtidos para os revestimentos contendo Ni-P e Fe-P obtidos por meio das soluções 3C e 4A a -80 mA cm^{-2} e de Ni-Fe-P por meio da solução 4B a -60 mA cm^{-2} , todos a $55 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos em NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para os espectros de impedância com duas constantes de tempo $R_s(CPE_1[R_1(CPE_2R_2)])$

Fe-P						
R_s (Ω)	$10^6 \times Q_1$ ($\Omega^{-1} \text{ s}^n$)	n_1	R_1 (Ω)	$10^4 \times Q_2$ ($\Omega^{-1} \text{ s}^n$)	n_2	R_2 (Ω)
13,9	2990	0,79	10,4	67,9	0,77	477
Ni-P						
R_s (Ω)	$10^6 \times Q_1$ ($\Omega^{-1} \text{ s}^n$)	n_1	R_1 (Ω)	$10^4 \times Q_2$ ($\Omega^{-1} \text{ s}^n$)	n_2	R_2 (Ω)
18.1	241	0,84	659,0	13,4	0.71	1080
Ni-Fe-P						
R_s (Ω)	$10^6 \times Q_1$ ($\Omega^{-1} \text{ s}^n$)	n_1	R_1 (Ω)	$10^4 \times Q_2$ ($\Omega^{-1} \text{ s}^n$)	n_2	R_2 (Ω)
16,0	485,0	0,86	16,2	15,3	0.72	1340

Fonte: Produção do próprio autor.

O revestimento de Ni-Fe-P se mostrou promissor para a proteção a corrosão devido à resistência que o material apresentou de 1340Ω . O revestimento de Ni-P apresentou um valor de resistência de 1080Ω , sendo este valor inferior à resistência do filme de Ni-Fe-P. Fe-P apresentou resistência de 477Ω , não se mostrando adequado para proteção a corrosão como as demais ligas formadas nesse trabalho.

5 CONCLUSÕES

Os revestimentos de Ni-P e de Fe-P obtidos com as soluções de Na_2SO_4 $0,7 \text{ mol L}^{-1}$, H_3BO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, DMF $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, SDS $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e H_3PO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e Na_2SO_4 $0,7 \text{ mol L}^{-1}$, H_3BO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, DMF $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, SDS $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e H_3PO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ apresentaram percentuais em massa de Fósforo com valores de 9,51% e 4,32%, respectivamente, e morfologias mais apreciáveis para o estudo de corrosão quando os ensaios para a formação dos filmes ocorreram com densidade de corrente de -80 mA cm^{-2} e temperatura de $55 \text{ }^\circ\text{C}$, tendo em vista que os demais revestimentos formados tiveram percentuais de Fósforo menores.

Ensaio potencioestático realizado com a solução de Na_2SO_4 $0,7 \text{ mol L}^{-1}$, H_3BO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, DMF $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, SDS $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e H_3PO_3 $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ levaram à formação de revestimentos Ni-Fe-P com percentagem em massa de Fósforo entre 7,51 e 8,92, além de filmes com inúmeros poros, sendo essa solução eletrolítica descartada para estudos de formação de revestimentos para ensaios corrosivos. Embora tenha sido obtido percentual em massa de Fósforo com valor de 10,10%, pela aplicação de -40 mA cm^{-2} , se mostrou indesejado se comparado aos revestimentos obtidos por potencioestático em função da detecção do substrato de cobre.

Ensaio galvanostático com aplicação de -60 mA cm^{-2} e solução contendo Na_2SO_4 $0,7 \text{ mol L}^{-1}$, H_3BO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, DMF $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, SDS $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e H_3PO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ deram origem a revestimentos com maior percentagem em massa de Fósforo (14,10%). Entretanto, o percentual de Ferro presente no depósito se mostrou menos interessantes para esse trabalho.

Os ensaios galvanostáticos empregando -60 mA cm^{-2} e solução composta por Na_2SO_4 $0,7 \text{ mol L}^{-1}$, H_3BO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, DMF $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, SDS $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e H_3PO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ levaram à formação do revestimento Ni-Fe-P com percentual em massa de Níquel, Ferro e Fósforo com valor de 44,13%; 37,36% e 11,90%, respectivamente, bom recobrimento do substrato, morfologia com ausência de trincas e poros, quando em comparação com os demais revestimentos ternários obtidos.

Os ensaios potencioestáticos e galvanostáticos revelaram que a formação de revestimentos com maiores percentuais em massa de Fósforo para revestimentos de Ni-P, Fe-P e Ni-Fe-P não está relacionada com a concentração de H_3PO_3 na solução, sendo necessário

aplicar maiores valores de densidades de corrente em experimentos galvanostáticos e temperaturas mais elevadas que favoreçam o processo de codeposição desse não metal.

Apesar da escolha por um meio ácido para a eletrodeposição, a metodologia mostrou ser possível a formação de filmes de Fe-P, Ni-P obtidos com densidade de corrente de -80 mA cm^{-2} , temperatura de $55 \text{ }^\circ\text{C}$ com as soluções de Na_2SO_4 $0,7 \text{ mol L}^{-1}$, H_3BO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, DMF $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, SDS $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e H_3PO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e Na_2SO_4 $0,7 \text{ mol L}^{-1}$, H_3BO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, DMF $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, SDS $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e H_3PO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e Ni-Fe-P obtidos com densidade de corrente de -60 mA cm^{-2} , temperatura de $55 \text{ }^\circ\text{C}$ e solução composta por Na_2SO_4 $0,7 \text{ mol L}^{-1}$, H_3BO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, DMF $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, SDS $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e H_3PO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Contudo, os rendimentos na obtenção dos filmes se mostraram bastante baixos, tendo os revestimentos de Fe-P com 25% e Ni-Fe-P com 18% os valores mais baixos e Ni-P com 50% apresentando o melhor rendimento.

Não foi evidenciada nenhuma fase contendo Fósforo em nenhum dos revestimentos, mas o mesmo se encontra presente causando amorfismo nos filmes. Nos revestimentos de Fe-P e Ni-Fe-P foi evidenciado a fase Fe-Cu, mostrando que ocorreu interação com o substrato a ponto de formar uma liga com Ferro.

O revestimento de Ni-P apresentou a fase Ni-Cu, mostrando a interação entre o substrato e Níquel a ponto de formar uma liga. Entretanto não foi apresentada a fase Ni-Cu no revestimento de Ni-Fe-P, possivelmente evidenciando que a primeira interação que ocorre seja com o Ferro e impedindo a interação do Níquel com o Cobre.

Também foi evidenciada a fase de Ni-Fe no revestimento de Ni-Fe-P, mostrando que nesse revestimento ocorreu primeiramente a interação entre o Ferro e o substrato, depois entre o Ferro e o Níquel.

Nos ensaios eletroquímicos se constatou que o revestimento de Fe-P apresentou potencial de corrosão de $-0,82 \text{ V}$ e resistência a corrosão de $477 \text{ } \Omega$, tendo como único ponto em comum com os demais o fato de apresentar um circuito equivalente do mesmo tipo.

Os revestimentos de Ni-P e Ni-Fe-P apresentaram potenciais de corrosão bastante próximos com valores de $-0,50 \text{ V}$ e $-0,48 \text{ V}$, respectivamente. Contudo, essas ligas apresentaram valores de resistência de corrosão bastante diferentes tendo Ni-P $1080 \text{ } \Omega$ e Ni-Fe-P $1340 \text{ } \Omega$.

REFERÊNCIAS

- AHMAD, J. et al. High Strength Ni-Fe-W and Ni-Fe-W-P Alloys Produced by Electrodeposition. **Materials Transactions**, v. 44, n. 10, p. 1942–1947, 2003.
- AN, Z. G.; ZHANG, J. J.; PAN, S. LONG. Fabrication of glass/Ni-Fe-P ternary alloy core/shell composite hollow microspheres through a modified electroless plating process. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 5 PART 1, p. 2219–2224, 2008.
- AN, Z.; ZHANG, X.; LI, H. A preliminary study of the preparation and characterization of shielding fabric coated by electrical deposition of amorphous Ni-Fe-P alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 621, p. 99–103, 2015.
- ARAVINDA, C. L. et al. An X-ray photoelectron spectroscopic study of electrochemically deposited Fe-P thin films on copper substrate. **Applied Surface Science**, v. 191, n. 1–4, p. 128–137, 2002.
- BAI, A.; HU, C.-C.; WEN, T.-C. Composition control of ternary Fe-Co-Ni deposits using cyclic voltammetry. **Electrochimica Acta**, v. 48, p. 2425–2434, 2003a.
- BAI, A.; HU, C.-C.; WEN, T.-C. Composition control of ternary Fe-Co-Ni deposits using cyclic voltammetry. **Electrochimica Acta**, v. 48, n. 17, p. 2425–2434, 2003b.
- CHOWDHURY, S.; ICHIMURA, M. Electrochemical deposition and characterization of CuGaxSyOz alloy thin films. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 13, n. 4, p. 252–256, 2010.
- COLE, I. S.; MARNEY, D. The science of pipe corrosion: A review of the literature on the corrosion of ferrous metals in soils. **Corrosion Science**, v. 56, p. 5–16, 2012.
- CROBU, M. et al. The corrosion resistance of electroless deposited nano-crystalline Ni-P alloys. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 8, p. 3364–3370, 2008.
- GAMBURG, Y. D.; ZANGARI, G. Theory and practice of metal electrodeposition. **Chemistry & biodiversity**, v. 1, p. 1829–1841, 2011.
- GAO, C. H. **Formation mechanism of amorphous Ni-Fe-P alloys by electrodeposition**, 2005.
- GAO, C. H. Stability of electrodeposited amorphous Ni-Fe-P alloys. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 16, n. 6, p. 1325–1330, 2006.
- HAQ, I. U. et al. Electrodeposition of Ni-Fe₂O₃ nanocomposite coating on steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 235, p. 691–698, 2013.
- HUANG, G. F. et al. Influence of metal salt ratio on Ni-Fe-P film by chemical process. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 2, n. 1, p. 72–81, 2007.
- HUANG, W. Q. et al. Effects of ligands on electroless Ni-Fe-P thin films from sulphate bath.

International Journal of Electrochemical Science, v. 3, n. 11, p. 1316–1324, 2008.

ISPAS, A. et al. Influence of a magnetic field on the electrodeposition of nickel-iron alloys. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 8 SPEC. ISS., p. 2785–2795, 2007.

JANJAN, S. M.; NASIRPOURI, F.; HOSSEINI, M. G. Electrodeposition Mechanism of Nickel Films on Polycrystalline Copper from Dilute Simple Sulphate Solutions. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 47, n. 7, p. 787–792, 2011.

KIM, D. J. et al. Effects of the peak current density and duty cycle on material properties of pulse-plated Ni-P-Fe electrodeposits. **Surface and Coatings Technology**, v. 192, [n. 1.], p. 88–93, 2005.

LAN, M. et al. Fabrication and electromagnetic properties of soft-core functional particles by way of electroless Ni–Fe–P alloy plating on helical microorganism cells. **Surface and Coatings Technology**, v. 216, p. 152–157, 2013.

LARSON, A C.; VON DREELE, R. B. **General Structure Analysis System (GSAS)**. [s.l.]. [s.n.]. v. 748

LOU, H. H.; HUANG, Y. **Electroplating** 12 Dec 2007. (Nota técnica).

MA, C. B. et al. Electrodeposition of amorphous Ni-P coatings onto Nd-Fe-B permanent magnet substrates. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 4, p. 2251–2256, 2006.

MA, S. et al. Effects of chromium addition on corrosion resistance of Fe-3.5B alloy in liquid zinc. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, n. 21–22, p. 4902–4909, 2011.

MAHALINGAM, T. et al. Electrochemical deposition and characterization of Ni-P alloy thin films. **Materials Characterization**, v. 58, n. 8- 9 SPEC. ISS., p. 800–804, 2007.

MARCUS, P. **Corrosion Mechanisms in Theory and Practice, Third Edition**. New York: [s.n.].

MELO, R. L. et al. Characterisation of electrodeposited and heat-treated Ni-Mo-P coatings. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 2, p. 328–334, 2012.

NIETIADI, M. L.; URBASSEK, H. M. Influence of local curvature on sputtering. **Applied Physics Letters**, v. 103, n. 11, 2013.

ORDINE, A. P. et al. Electrochemical study on Ni-P electrodeposition. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 8–9, p. 1480–1486, 2006.

PANG, J. et al. Preparation and characterization of electroless Ni-Fe-P alloy films on fly ash cenospheres. **Powder Technology**, v. 226, p. 246–252, 2012.

PARENTE, M. M. V et al. Electrochemical characterization of Ni-P and Ni-Co-P amorphous alloy deposits obtained by electrodeposition. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 31, n. 6, p. 677–683, 2001.

PILLAI, A. M.; RAJENDRA, A.; SHARMA, A. K. Electrodeposited nickel-phosphorous (Ni-P) alloy coating: An in-depth study of its preparation, properties, and structural transitions. **Journal of Coatings Technology Research**, v. 9, n. 6, p. 785–797, 2012.

QIAN, H. et al. Phosphorus availability changes chromium toxicity in the freshwater alga *Chlorella vulgaris*. **Chemosphere**, v. 93, n. 6, p. 885–891, 2013.

QIU, B. et al. Alleviation of chromium toxicity in rice seedlings by applying exogenous glutathione. **Journal of Plant Physiology**, v. 170, n. 8, p. 772–779, 2013.

RAEISSI, K.; SAATCHI, A. EFFECT OF SUBSTRATE TEXTURE AND DEPOSITION CURRENT DENSITY ON PROPERTIES OF Ni NANOCRYSTALLINE ELECTRODEPOSITS. **Iranian Journal of Materials Science & Engineering**, v. 9, n. 2, p. 1–14, 2012.

RAJA, P. B.; SETHURAMAN, M. G. Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media - A review. **Materials Letters**, v. 62, n. 1, p. 113–116, 2008.

RODIONOVA, I. G. et al. FEATURES OF FORMATION OF THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF CHROMIUM CORROSION-RESISTANT STEELS ALLOYED WITH NITROGEN. **Metallurgist**, v. 59, n. 10, p. 34–39, 2016.

ROUSSE, C.; FRICOTEAUX, P. Electrodeposition of thin films and nanowires Ni-Fe alloys, study of their magnetic susceptibility. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 18, p. 6046–6053, 2011.

SAFIZADEH, F.; GHALI, E.; HOULACHI, G. ScienceDirect Electrocatalysis developments for hydrogen evolution reaction in alkaline solutions e A Review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, [n. 1.], p. 256–274, 2014.

SAFONOV, V. A. et al. Chemical state of phosphorus in amorphous Ni-Fe-P electroplates. **Surface and Coatings Technology**, v. 275, p. 239–244, 2015.

SEO, M. H.; KIM, D. J.; KIM, J. S. The effects of pH and temperature on Ni-Fe-P alloy electrodeposition from a sulfamate bath and the material properties of the deposits. **Thin Solid Films**, v. 489, n. 1–2, p. 122–129, 2005.

SHI, C.; WANG, L.; WANG, L. Preparation of corrosion-resistant, EMI shielding and magnetic veneer-based composite via Ni-Fe-P alloy deposition. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 26, n. 9, p. 7096–7103, 2015a.

SHI, C.; WANG, L.; WANG, L. Preparation of corrosion-resistant, EMI shielding and magnetic veneer-based composite via Ni-Fe-P alloy deposition. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 26, n. 9, p. Ahead of Print, 2015b.

SILMAN, H. **Corrosion and Corrosion Control: An introduction to corrosion science and engineering**. [s.l.]. [s.n.]. v. 7

SINGH, K. P.; BAE, E. J.; YU, J.-S. **Fe-P: A New Class of Electroactive Catalyst for Oxygen Reduction Reaction** *Journal of the American Chemical Society*, 2015. Disponível

em:

<http://dx.doi.org/10.1021/ja511759u%5Cnhttp://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/ja511759u%5Cnhttp://pubs.acs.org/doi/pdfplus/10.1021/ja511759u>. Acesso em: 10 jan.2016.

SONG, L. J.; MENG, H. M. Effect of carbon content on Ni-Fe-C electrodes for hydrogen evolution reaction in seawater. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 19, p. 10060–10066, 2010.

SU, C. WEI et al. Electrodeposition of Ni, Fe and Ni-Fe alloys on a 316 stainless steel surface in a fluoroborate bath. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 26, p. 6257–6263, 2009.

ULLAL, Y.; HEGDE, A. C. Electrodeposition and electro-catalytic study of nanocrystalline Ni-Fe alloy. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 20, p. 10485–10492, 2014.

USHER, K. M. et al. Critical review: Microbially influenced corrosion of buried carbon steel pipes. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 93, p. 84–106, 2014.

VALERO VIDAL, C.; IGUAL MUÑOZ, A. Electrochemical Aspects in Biomedical Alloy Characterization : Electrochemical Impedance Spectroscopy. **Biomedical Engineering, Trends in Materials Science**, p. 283–306, 2011.

VILCHENSKI, M. C. et al. Electrodeposition of Co and Co-Fe Films on Platinum and on Copper Substrates. **Portugaliae Electrochimica Acta**, v. 21, [n. 1.], p. 33–47, 2003.

WANG, J. et al. Filling carbon nanotubes with Ni-Fe alloys via methylbenzene-oriented constant current electrodeposition for hydrazine electrocatalysis. **Applied Surface Science**, v. 270, p. 128–132, 2013.

YAN, X. H. et al. A Fe-promoted Ni-P amorphous alloy catalyst (Ni-Fe-P) for liquid phase hydrogenation of m- and p-chloronitrobenzene. **Journal of Molecular Catalysis a-Chemical**, v. 252, p. 17–22, 2006.

YOUNG, R. **The Rietveld Method** by RA Young, Oxford University Press, OxfordNew York1993. Disponível em:

<http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:The+Rietveld+Method#1>. Acesso em: 12 dez. 2015.

ZAYED, A. M.; TERRY, N. Chromium in the environment: Factors affecting biological remediation. **Plant and Soil**, v. 249, [n. 1.], p. 139–156, 2003.