

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

**ESTUDOS DE PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DE
ELETRODEPÓSITOS AMORFOS DE Ni-Cr-P E Ni-W-P.**

Gecílio Pereira da Silva

Tese submetida à Coordenação do
Curso de Pós-Graduação em
Química Inorgânica da Universidade
Federal do Ceará, como um dos
requisitos para a obtenção do título
de Doutor em Química Inorgânica.

Orientador: Prof. Dr. Pedro de Lima Neto

Fortaleza / Ceará

2005

S58r

Silva, Gecilio Pereira da
Estudos de propriedades físicas e químicas de
eletrodepósitos amorfos de Ni-Cr-P e Ni-W-P / Gecilio
Pereira da Silva.
104 f. : il.

Orientador : Prof. Dr. Pedro de Lima Neto
Tese (Doutorado) – Universidade Federal do
Ceará, 2006.

1.Eletrodeposição 2. Ligas Metálicas Amorfas
3. Corrosão I.Título

CDD. 546

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

Gecílio Pereira da Silva

Tese aprovada em: 25/02/2005

Dr. Pedro de Lima Neto
(Orientador-UFC)

Dra. Adriana Nunes Correia
(UFC)

Dr. Ernesto Chaves Pereira de Souza
(UFCar)

Dr. Flamarion Borges Diniz
(UFPE)

Dr. Lindomar Roberto Damasceno da Silva
(UFC)

Agradeço a Deus, reconhecendo que sem o seu amparo, ajuda e fortalecimento não seria possível concluir este trabalho.

Ofereço ao meu Orientador, Dr. Pedro de Lima Neto, pelos conhecimentos transmitidos, pelo incentivo, amizade, e confiança.

Dedico a toda minha família, a minha mãe, ao meu pai (in memoriam), a minha esposa e filho, que são o que de mais precioso tenho na vida.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Pedro de Lima Neto pelo seu apoio, amizade e orientação recebidos ao longo destes anos e principalmente pela confiança depositada em mim.

A Profa. Dra. Adriana Nunes Correia, pela amizade, exemplo de profissionalismo e orientações durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Lindomar Roberto Damasceno da Silva, não só pela amizade, mas pelo apoio e sugestões que ajudaram no enriquecimento deste trabalho.

A Prof. Dra. Izaura Cirino Nogueira Diógenes, pelo incentivo e sugestões que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Luiz Gonzaga de F. Lopes, por todo seu apoio, incentivo, amizade e confiança.

Ao Prof. Dr. Sandro Thomaz Gouveia, pelo apoio, incentivo e por disponibilizar o seu laboratório e tempo contribuindo para a concretização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Hamilton Ferreira Gomes por gentilmente disponibilizar o Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM), sempre que solicitado, contribuindo significativamente para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Richard Landers da Unicamp por gentilmente disponibilizar o seu laboratório para a realização dos ensaios de XPS.

Aos Professores Walney Silva Araújo e Lucio Wanderley Vasconcelos pela amizade e conhecimentos transmitidos.

Aos funcionários da Universidade José Orlando Soares de Oliveira e Luis Flávio Gaspar Herculano, pela amizade, respeito e colaboração prestada sempre que solicitados.

Aos amigos Paulo Sérgio Gomes da Silva e Fábio Júnior Melo Mesquita um agradecimento especial, pelo apoio, companheirismo e presença marcante nos momentos mais difíceis.

Aos amigos Adriana de Oliveira Souza Leite, Regilany Paulo Colares, Maria Ionete Chaves Nogueira, Cosmelina Gonçalves da Silva, Regina Célia Barbosa de Oliveira, Marcelo Monteiro Valente Parente, Marcello Xavier Façanha, Marcelo Pinheiro Mendes, companheiros da pós-graduação, que contribuíram de forma inefável ao desenvolvimento deste trabalho, me auxiliando sempre que solicitados.

Aos demais companheiros do Grupo de Eletroquímica e alunos da graduação, Bruno Braga Magalhães, Rafael Ribeiro Portela, Gustavo Leitão Vaz, Juliana da Silva Magalhães, Nacélio Silva Freire, Ana Paula Silva Viana, Alexandra Polliny Bezerra Cardoso pelos bons momentos de convívio.

À todos aqueles que contribuíram de forma direta ou indireta na realização deste feito.

Ao Instituto CENTEC pela liberação para realização deste trabalho.

À Funcap pela bolsa de estudos concedida.

“O temor a Deus é o princípio da sabedoria.”

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	01
1.1. Introdução	01
1.2. Objetivos	04
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	05
2.1. Desenvolvimento histórico das ligas metálicas amorfas	05
2.2. Estado da Arte	11
2.3. Técnicas de obtenção das ligas metálicas amorfas	12
2.4. Condições necessárias para a formação de ligas metálicas amorfas	13
2.5. Propriedades químicas das ligas metálicas amorfas	14
2.6. Propriedades de resistência à corrosão das ligas metálicas amorfas	14
2.7. Propriedades catalíticas das ligas metálicas amorfas	18
CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS	19
3.1. Introdução	19
3.1.1. Materiais	19
3.1.2. Água utilizada nos experimentos	19
3.1.3. Eletrodos de trabalho	19
3.1.4. Eletrodos auxiliar	20
3.1.5. Eletrodos de referência	21
3.1.6. Célula eletrolítica	21
3.1.7. Soluções eletrolíticas de eletrodeposição	22
3.1.8. Soluções utilizadas nos ensaios de corrosão, Microscopia Eletrônica de Varredura e Calorimetria Diferencial Exploratória	25

3.2. Métodos experimentais	26
3.2.1. Tipos de depósitos obtidos	26
3.2.2. Procedimento para eletrodeposição	26
3.2.3. Análise da composição química das ligas	27
3.2.4. Análises morfológicas superficiais e em seção transversal dos depósitos por Microscopia Eletrônica de Varredura	27
3.2.5. Avaliação da presença ou ausência de cristalinidade dos depósitos por Difração de Raios-X	28
3.2.6. Avaliação da resistência à corrosão dos depósitos, por Polarização Linear Potenciodinâmica	28
3.2.7. Avaliação da resistência à corrosão dos depósitos, por Impedância Eletroquímica sob polarização	30
3.2.8. Análise química dos filmes formados sobre as ligas após ensaios de polarização, para determinação dos estados de oxidação dos componentes por Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X	30
3.2.9. Análise térmica dos depósitos por Calorimetria Diferencial Exploratória	31
3.3. Tratamentos térmicos dos depósitos em atmosfera inerte	31
3.3.1. Medidas de microdureza dos depósitos	32

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
4.1. Introdução	33
4.2. Análise visual das ligas de Ni-Cr-P e Ni-W-P	34
4.3. Avaliação da influência dos parâmetros operacionais de obtenção das ligas de Ni-Cr-P	34
4.4. Avaliação da influência dos parâmetros operacionais de obtenção das ligas de Ni-W-P	37

4.5. Determinação da eficiência de corrente catódica das ligas de Ni-Cr-P e Ni-W-P	40
4.6. Análise morfológica superficial das ligas de Ni-Cr-P e Ni-W-P	42
4.7. Avaliação da presença ou ausência de estrutura cristalina nas ligas de Ni-Cr-P e Ni-W-P	45
4.8. Estudo de corrosão das ligas de Ni-Cr-P e Ni-W-P por Polarização Linear Potenciodinâmica	47
4.9. Seleção das ligas Ni-Cr-P e Ni-W-P para análises comparativas com o revestimento de cromo duro	54
4.10. Análise visual dos depósitos de cromo duro	54
4.11. Espectro de EDX característico do cromo duro	54
4.12. Análise comparativa da morfologia superficial e da seção transversal do cromo duro e das ligas $Ni_{66}Cr_{12}P_{22}$ e $Ni_{65}W_{20}P_{15}$	55
4.13. Análise comparativa da eficiência de corrente catódica do cromo duro com as ligas $Ni_{66}Cr_{12}P_{22}$ e $Ni_{65}W_{20}P_{15}$	57
4.14. Estudo de corrosão comparativo entre o cromo duro e as ligas $Ni_{66}Cr_{12}P_{22}$ e $Ni_{65}W_{20}P_{15}$ por curvas de polarização	58
4.15. Estudo de corrosão comparativo entre o cromo duro e as ligas $Ni_{66}Cr_{12}P_{22}$ e $Ni_{65}W_{20}P_{15}$ por Impedância Eletroquímica sob polarização	60
4.16. Identificação dos estados químicos de oxidação dos constituintes das ligas $Ni_{66}Cr_{12}P_{22}$ e $Ni_{65}W_{20}P_{15}$ por Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X	71
4.17. Estudos físicos e químicos da estabilidade térmica do cromo duro e das ligas $Ni_{66}Cr_{12}P_{22}$ e $Ni_{65}W_{20}P_{15}$	71
4.17.1. Avaliação da estabilidade térmica do cromo duro e das ligas $Ni_{66}Cr_{12}P_{22}$ e $Ni_{65}W_{20}P_{15}$ por Calorimetria Diferencial Exploratória	71
4.17.2 Avaliação estrutural e química do revestimento de cromo duro e das ligas $Ni_{66}Cr_{12}P_{22}$ e $Ni_{65}W_{20}P_{15}$, antes e após tratamentos térmicos, por Difratomia de Raios-X	75
4.17.3. Análise comparativa da microdureza do cromo duro e das ligas $Ni_{66}Cr_{12}P_{22}$ e $Ni_{65}W_{20}P_{15}$, antes e após os tratamentos térmicos	79
4.18.4. Micrografias superficiais e das seções transversais do cromo duro e das ligas $Ni_{66}Cr_{12}P_{22}$ e $Ni_{65}W_{20}P_{15}$, após os tratamentos térmicos, obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura	81

4.17.5. Análise química da seção transversal das ligas $\text{Ni}_{66}\text{Cr}_{12}\text{P}_{22}$ e $\text{Ni}_{65}\text{W}_{20}\text{P}_{15}$, antes e após os tratamentos térmicos, por Energia Dispersiva de Raios-X	89
4.17.6. Avaliação da resistência à corrosão do cromo duro e das ligas $\text{Ni}_{66}\text{Cr}_{12}\text{P}_{22}$ e $\text{Ni}_{65}\text{W}_{20}\text{P}_{15}$, antes e após os tratamentos térmicos, por curvas de polarização potenciodinâmica	93
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES	98
CAPÍTULO 6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	100

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 3.1. Eletrodos de trabalho de face circular: A – vista frontal, B - vista lateral</i>	20
<i>Figura 3.2. Eletrodos de trabalho acoplados em molde de Teflon® (vista lateral em corte)</i>	20
<i>Figura 3.3. Eletrodo auxiliar (ânodo) de platina</i>	21
<i>Figura 3.4. Representação esquemática da célula eletrolítica utilizada na eletrodeposição das ligas</i>	22
<i>Figura 3.5. Ilustração esquemática da corrosão de um metal Me cujas reações (anódicas e catódicas) são controladas pela polarização de ativação na região de Tafel. E^* = potencial de corrosão; i^* = densidade de corrente de corrosão; E_{me} = potencial de equilíbrio do eletrodo Me/Me^{z+}; E_{H^+} = potencial de equilíbrio do eletrodo H⁺/H₂</i>	29
<i>Figura 4.1. Espectro de energia dispersiva de raios-X típico das ligas de Ni-Cr-P obtidas sobre substrato de cobre</i>	36
<i>Figura 4.2. Influência da concentração de fósforo sobre a composição das ligas de Ni-Cr-P obtidas em densidade de corrente de 100 mA cm⁻² e 500 C</i>	36
<i>Figura 4.3. Influência da densidade de corrente sobre a composição das ligas de Ni-Cr-P obtidas com a concentração de fósforo em solução de 5,0 g L⁻¹ e carga de 500 C</i>	37
<i>Figura 4.4. Espectro de EDX típico das ligas de Ni-W-P obtidas sobre substrato de cobre</i>	39
<i>Figura 4.5. Influência da concentração de níquel no eletrólito sobre a composição das ligas de Ni-W-P obtidas em densidade de corrente de 100 mA cm⁻² e carga de 500 C</i>	39
<i>Figura 4.6. Influência da densidade de corrente sobre a composição das ligas de Ni-W-P obtidas com a concentração de níquel em solução de 1,0 g L⁻¹ e carga de 500 C</i>	40
<i>Figura 4.7. Micrografias superficiais das ligas obtidas por microscopia eletrônica de varredura em duplicata com aumentos de 1000 e 3000x. (A) e (B) - Ni₆₆Cr₁₂P₂₂ obtida com 100 mA cm⁻²; (C) e (D) - Ni₆₈Cr₇P₂₅ obtida com 200 mA</i>	

cm^{-2} ; (E) e (F) - $Ni_{68}Cr_6P_{26}$ obtida com $300 mA cm^{-2}$; (G) e (H) - $Ni_{71}Cr_2P_{27}$ obtida com $400 mA cm^{-2}$	43
Figura 4.8. Micrografias superficiais das ligas obtidas por microscopia eletrônica de varredura em duplicata com aumentos de 1000 e 5000x. (A) e (B) - $Ni_{65}W_{20}P_{15}$ obtida com $50 mA cm^{-2}$; (C) e (D) - $Ni_{60}W_{23}P_{17}$ obtida com $100 mA cm^{-2}$; (E) e (F) - $Ni_{62}W_{22}P_{16}$ obtida com $150 mA cm^{-2}$; (G) e (H) - $Ni_{61}W_{22}P_{17}$ obtida com $200 mA cm^{-2}$	44
Figura 4.9. Difratomogramas obtidos para as ligas de Ni-Cr-P obtidas eletroquimicamente com diferentes composições químicas.	46
Figura 4.10. Difratomogramas obtidos para as ligas de Ni-W-P obtidas eletroquimicamente com diferentes composições químicas.	46
Figura 4.11. Curvas de polarização potenciodinâmica comparativas dos potenciais de corrosão das ligas de Ni-Cr-P em função do teor de cromo em meio de cloreto ($NaCl 0,1 mol L^{-1}$).	49
Figura 4.12. Curvas de polarização comparativas dos potenciais de corrosão das ligas de Ni-Cr-P em função do teor de cromo em meio de sulfato ($Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}$).	49
Figura 4.13. Curvas comparativas dos potenciais de corrosão em função do percentual de cromo nas ligas de Ni-Cr-P obtidas em meio de cloreto ($NaCl 0,1 mol L^{-1}$) e de sulfato ($Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}$).	50
Figura 4.14. Curvas comparativas das resistências de polarização em função do percentual de cromo nas ligas de Ni-Cr-P obtidas em meio de cloreto ($NaCl 0,1 mol L^{-1}$) e de sulfato ($Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}$).	51
Figura 4.15. Curvas de polarização comparativas das ligas de Ni-W-P em meio de cloreto ($NaCl 0,1 mol L^{-1}$).	51
Figura 4.16. Curvas de polarização comparativas das ligas de Ni-W-P em meio de sulfato ($Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}$).	52
Figura 4.17. Curvas comparativas dos potenciais de corrosão em função do percentual de tungstênio nas ligas de Ni-W-P obtidas em meio de cloreto ($NaCl 0,1 mol L^{-1}$) e de sulfato ($Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}$).....	53
Figura 4.18. Curvas comparativas das resistências de polarização em função do percentual de tungstênio nas ligas de Ni-W-P obtidas em meio de cloreto ($NaCl 0,1 mol L^{-1}$) e de sulfato ($Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}$).....	53

<i>Figura 4.19. Espectro de energia dispersiva de raios-X típico do cromo, obtido sobre substrato de cobre.</i>	55
<i>Figura 4.20. Micrografias superficiais dos revestimentos de cromo duro obtidas por microscopia eletrônica de varredura com aumentos de 1000 e 5000x.</i>	55
<i>Figura 4.21. Micrografia da seção transversal do revestimento de cromo, obtida por microscopia eletrônica de varredura.</i>	56
<i>Figura 4.22. Micrografia da seção transversal da liga $Ni_{66}Cr_{12}P_{22}$ obtida por microscopia eletrônica de varredura.</i>	57
<i>Figura 4.23. Micrografia da seção transversal da liga $Ni_{65}W_{20}P_{15}$ obtida por microscopia eletrônica de varredura.</i>	57
<i>Figura 4.24. Curvas de polarização comparativas das ligas $Ni_{66}Cr_{12}P_{22}$ e $Ni_{65}W_{20}P_{15}$ e do cromo duro, obtidas em meio de cloreto ($NaCl$ $0,1\ mol\ L^{-1}$).</i>	59
<i>Figura 4.25. Curvas de polarização das ligas $Ni_{66}Cr_{12}P_{22}$ e $Ni_{65}W_{20}P_{15}$ e do cromo duro, obtidas em meio de sulfato (Na_2SO_4 $0,1\ mol\ L^{-1}$).</i>	60
<i>Figura 4.26. Diagramas de impedância eletroquímica obtidos a partir da liga amorfa $Ni_{66}Cr_{12}P_{22}$ e do cromo, sob polarização em potencial de circuito aberto, $-0,2\ V$; $0,0\ V$ e $0,3\ V$ obtidas em meio de cloreto ($NaCl$ $0,1\ mol\ L^{-1}$).</i>	61
<i>Figura 4.27. Diagramas de impedância eletroquímica obtidos a partir da liga amorfa $Ni_{65}W_{20}P_{15}$ e do cromo, sob polarização em potencial de circuito aberto, $-0,2\ V$; $0,0\ V$ e $0,3\ V$ obtidas em meio de cloreto ($NaCl$ $0,1\ mol\ L^{-1}$).</i>	62
<i>Figura 4.28. Espectros de XPS obtidos para a liga $Ni_{66}Cr_{12}P_{22}$, mostrando os possíveis estados químicos de oxidação do Ni na liga sob efeito de polarização.</i>	64
<i>Figura 4.29. Espectros de XPS obtidos para a liga $Ni_{66}Cr_{12}P_{22}$, mostrando os possíveis estados químicos de oxidação do Cr na liga polarizada em $-0,2\ V$ e $0,0\ V$.</i>	65
<i>Figura 4.30. Espectros de XPS obtidos para a liga $Ni_{66}Cr_{12}P_{22}$, mostrando os possíveis estados químicos de oxidação do P na liga polarizada em $-0,2\ V$ e $0,0\ V$.</i>	66
<i>Figura 4.31. Diagrama esquemático para o modelo de Diegle para a dissolução da liga amorfa $Ni_{80}P_{20}$ em meio ácido. À esquerda é mostrado o início da polarização com a adsorção inicial de $H_2PO_2^-$, a dissolução de Ni através da camada e a formação do filme residual pelo contato com o ar (NiO). À direita é mostrada a camada de P elementar e a camada de H_2PO_2 adsorvido.</i>	70

<i>Figura 4.32. Diagrama esquemático para o modelo de Diegle para a dissolução da liga amorfa Ni₈₀P₂₀ em meio ácido, mostrando a camada de P elementar, a oxidação da camada de H₂PO₂⁻ e a dissolução da liga.....</i>	<i>71</i>
<i>Figura 4.33. Curva colorimétrica obtida por DSC para revestimento de cromo</i>	<i>72</i>
<i>Figura 4.34. Curva colorimétrica obtida por DSC para a liga Ni₆₆Cr₁₂P₂₂</i>	<i>73</i>
<i>Figura 4.35. Curva colorimétrica obtida por DSC para a liga Ni₆₅W₂₀P₁₅.</i>	<i>73</i>
<i>Figura 4.36. Difractogramas do cromo antes e após tratamentos térmicos a 100, 200, 400 e 600 °C.....</i>	<i>76</i>
<i>Figura 4.37. Evolução da cristalinidade da liga amorfa de Ni₆₆Cr₁₂P₂₂ após os tratamentos térmicos a 100, 200, 400 e 600 °C.....</i>	<i>77</i>
<i>Figura 4.38. Evolução da cristalinidade da liga amorfa de Ni₆₅W₂₀P₁₅ após os tratamentos térmicos a 100, 200, 400 e 600 °C.....</i>	<i>78</i>
<i>Figura 4.39. Variação da microdureza das ligas Ni₆₆Cr₁₂P₂₂ e Ni₆₅W₂₀P₁₅ e do cromo duro após tratamentos térmicos.....</i>	<i>80</i>
<i>Figura 4.40. Micrografias superficiais do revestimento de cromo após tratamentos térmicos: A (100 °C); B (200 °C); C (400 °C) e D (600 °C).....</i>	<i>82</i>
<i>Figura 4.41. Micrografias da seção transversal do revestimento de cromo após tratamentos térmicos: A (100 °C); B (200 °C); C (400 °C) e D (600 °C).....</i>	<i>83</i>
<i>Figura 4.42. Micrografias superficiais da liga Ni₆₆Cr₁₂P₂₂ após tratamentos térmicos: A (200 °C); B (400 °C) e C (600 °C).</i>	<i>85</i>
<i>Figura 4.43. Micrografias da seção transversal da liga Ni₆₆Cr₁₂P₂₂ após tratamentos térmicos: A (200 °C); B (400 °C) e C (600 °C).....</i>	<i>86</i>
<i>Figura 4.44. Micrografias superficiais da liga Ni₆₅W₂₀P₁₅ após tratamentos térmicos: A (200 °C); B (400 °C); C (600 °C).....</i>	<i>87</i>
<i>Figura 4.45. Micrografias da seção transversal da liga Ni₆₅W₂₀P₁₅ após tratamentos térmicos: A (200 °C); B (400 °C); C (600 °C).....</i>	<i>88</i>
<i>Figura 4.46. Variação do teor de níquel na liga Ni₆₆Cr₁₂P₂₂ ao longo da seção transversal, nas espessuras de camada correspondentes a 1, 3, 5 e 6,5 µm, antes e após os tratamentos térmicos.....</i>	<i>89</i>
<i>Figura 4.47. Variação do teor de cromo na liga Ni₆₆Cr₁₂P₂₂ ao longo da seção transversal, nas espessuras de camada correspondentes a 1, 3, 5 e 6,5 µm, antes e após os tratamentos térmicos.</i>	<i>90</i>

<i>Figura 4.48. Variação do teor de fósforo na liga Ni₆₆Cr₁₂P₂₂ ao longo da seção transversal, nas espessuras de camada correspondentes a 1, 3, 5 e 6,5 μm, antes e após os tratamentos térmicos.</i>	<i>90</i>
<i>Figura 4.49. Variação do teor de níquel na liga Ni₆₅W₂₀P₁₅ ao longo da seção transversal, nas espessuras de camada correspondentes a 1, 2, 3 e 3,8 μm, antes e após os tratamentos térmicos.</i>	<i>91</i>
<i>Figura 4.50. Variação do teor de tungstênio na liga Ni₆₅W₂₀P₁₅ ao longo da seção transversal, nas espessuras de camada correspondentes a 1, 2, 3 e 3,8 μm, antes e após os tratamentos térmicos.</i>	<i>92</i>
<i>Figura 4.51. Variação do teor de fósforo na liga Ni₆₅W₂₀P₁₅ ao longo da seção transversal, nas espessuras de camada correspondentes a 1, 2, 3 e 3,8 μm, antes e após os tratamentos térmicos.</i>	<i>92</i>
<i>Figura 4.52. Curvas de polarização obtidas em meio de NaCl 0,1 mol L⁻¹ para o revestimento de cromo duro, antes e após tratamentos térmicos a 100, 200, 400 e 600 °C.</i>	<i>94</i>
<i>Figura 4.53. Curvas de polarização obtidas em meio de NaCl 0,1 mol L⁻¹ para a liga amorfa Ni₆₆Cr₁₂P₂₂, antes e após tratamentos térmicos a 100, 200, 400 e 600 °C.</i>	<i>95</i>
<i>Figura 4.54. Curvas de polarização obtidas em meio de NaCl 0,1 mol L⁻¹ para a liga amorfa Ni₆₅W₂₀P₁₅, antes e após tratamentos térmicos a 100, 200, 400 e 600 °C.</i>	<i>95</i>
<i>Figura 4.55. Variação do potencial de corrosão da liga Ni₆₆Cr₁₂P₂₂ e do cromo antes e após os tratamentos térmicos.</i>	<i>96</i>
<i>Figura 4.56. Variação da resistência de polarização da liga Ni₆₆Cr₁₂P₂₂ e do cromo pelo efeito da temperatura entre 30 e 600 °C.</i>	<i>97</i>

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 3.1. Composição da solução eletrolítica industrial e condições operacionais de eletrodeposição dos revestimentos de cromo duro.</i>	23
<i>Tabela 3.2. Composição das soluções eletrolíticas e condições operacionais de eletrodeposição das ligas de Ni-Cr-P.</i>	24
<i>Tabela 3.3. Composição das soluções eletrolíticas para deposição das ligas de Ni-W-P.....</i>	25
<i>Tabela 4.1. Eficiência de corrente catódica das ligas de Ni-Cr-P obtidas com carga de 500 C.....</i>	41
<i>Tabela 4.2. Eficiência de corrente catódica das ligas de Ni-W-P obtidas com carga de 500 C.....</i>	41
<i>Tabela 4.3. Coeficientes de Tafel anódicos e catódicos derivados das curvas de polarização das ligas de Ni-Cr-P obtidas em meio de NaCl 0,1 mol L⁻¹.</i>	50
<i>Tabela 4.4. Coeficientes de Tafel anódicos e catódicos derivados das curvas de polarização das ligas de Ni-Cr-P obtidas em meio de Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹.....</i>	50
<i>Tabela 4.5. Coeficientes de Tafel catódicos derivados das curvas de polarização para as ligas de Ni-W-P obtidas em meio de NaCl 0,1 mol L⁻¹.</i>	52
<i>Tabela 4.6. Coeficientes de Tafel catódicos derivados das curvas de polarização para as ligas de Ni-W-P obtidas em meio de Na₂SO₄ 0,1mol L⁻¹.....</i>	52
<i>Tabela 4.7. Valores de potenciais de corrosão e resistências de polarização das ligas Ni₆₆Cr₁₂P₂₂ e Ni₆₅W₂₀P₁₅ e do cromo duro, obtidos das curvas de polarização em meio de cloreto e de sulfato.....</i>	60
<i>Tabela 4.8. Identificação dos estados de oxidação do Ni na superfície da liga de Ni₆₆Cr₁₂P₂₂ submetida à polarização de -0,2 V.....</i>	65
<i>Tabela 4.9. Identificação dos estados de oxidação do Ni na superfície da liga de Ni₆₆Cr₁₂P₂₂ submetida à polarização de 0,0 V.....</i>	65
<i>Tabela 4.10. Identificação dos estados de oxidação do Cr na superfície da liga de Ni₆₆Cr₁₂P₂₂ submetida à polarização de -0,2 V.....</i>	66
<i>Tabela 4.11. Identificação dos estados de oxidação do Cr na superfície da liga de Ni₆₆Cr₁₂P₂₂ submetida à polarização de 0,0 V.....</i>	66
<i>Tabela 4.12. Identificação dos estados de oxidação do P na superfície da liga de Ni₆₆Cr₁₂P₂₂ submetida à polarização de -0,2 V.....</i>	67

<i>Tabela 4.13. Identificação dos estados de oxidação do P na superfície da liga de Ni₆₆Cr₁₂P₂₂ submetida à polarização de 0,0 V.....</i>	<i>67</i>
<i>Tabela 4.14. Identificação do pico referente a curva calorimétrica de DSC para o cromo.....</i>	<i>73</i>
<i>Tabela 4.15. Identificação dos eventos endotérmicos, referentes à curva calorimétrica de DSC para a liga Ni₆₆Cr₁₂P₂₂.....</i>	<i>74</i>
<i>Tabela 4.16. Identificação dos eventos endotérmicos, referentes à curva calorimétrica de DSC para a liga Ni₆₅W₂₀P₁₅.....</i>	<i>74</i>

RESUMO

O presente trabalho descreve a síntese eletroquímica, caracterização, avaliação da estabilidade térmica e o estudo de corrosão em meio aquoso das ligas metálicas amorfas de Ni-Cr-P e Ni-W-P. Os Eletrodepósitos foram obtidos sob condições galvanostáticas, sobre uma superfície de cobre, onde se investigou a influência da densidade de corrente e da composição dos eletrólitos sobre a composição química das mesmas. As caracterizações química e física das camadas foram feitas por Energia Dispersiva de Raios-X (EDX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS), Difração de Raios-X (DRX) e Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC). O estudo de corrosão das ligas foi feito em meio de NaCl 0,1 mol L⁻¹ e Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ utilizando as técnicas de Polarização Linear Potenciodinâmica (PLP) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). A influência dos tratamentos térmicos sobre as propriedades das ligas foi avaliada por medidas de microdureza.

As técnicas eletroquímicas foram eficientes na obtenção de revestimentos amorfos de Ni-Cr-P e Ni-W-P. Com o aumento da densidade de corrente de deposição, o teor de cromo diminui e o de tungstênio aumenta levemente. As análises morfológicas mostraram que o aumento da densidade de corrente influencia negativamente a homogeneidade dos revestimentos. Assim, em densidades de corrente mais elevadas a morfologia nodular das camadas apresenta micro-fissuras, eclosões e camadas superpostas.

Dentre as várias ligas obtidas nos sistemas Ni-Cr-P e Ni-W-P, as ligas Ni₆₆Cr₁₂P₂₂ e Ni₆₅W₂₀P₁₅ apresentaram a melhor performance nos ensaios de corrosão e foram selecionados para análises comparativas com o revestimento de cromo duro industrial. As análises de corrosão comparativas mostraram que ambas as ligas exibiram maior resistência à corrosão do que o cromo, antes e após tratamentos térmicos. Verificou-se que a liga Ni₆₆Cr₁₂P₂₂ cristaliza em 325 °C e a Ni₆₅W₂₀P₁₅ em 411 °C. As análises morfológicas demonstraram que as ligas Ni₆₆Cr₁₂P₂₂ e Ni₆₅W₂₀P₁₅ são estáveis termicamente até 400 °C e 600 °C respectivamente, enquanto o cromo duro apresentou baixa estabilidade térmica, exibindo micro-trincas em sua camada. Adicionalmente, a dureza das ligas Ni₆₆Cr₁₂P₂₂ e Ni₆₅W₂₀P₁₅ aumenta com a temperatura e a do cromo duro diminui. Estes resultados mostram que estas ligas amorfas são potenciais substitutas aos revestimentos de cromo duro em várias de suas aplicações.

ABSTRACT

This work presents the studies of the electrodeposition, characterization, thermal stability and corrosion of Ni-Cr-P and Ni-W-P amorphous alloys. The electrocoatings were obtained under galvanostatic control on copper surface, evaluating the influence of the current density and plating composition. The chemical and physical characterizations of the layers were assessed using Energy Dispersive X-ray (EDX), Scanning Electron Microscopy (SEM), X-ray Photoelectronic Spectroscopy (XPS), X-ray Diffraction (XRD) and Differential Scanning Calorimetry (DSC) techniques. The corrosion behavior of these coatings in 10^{-1} mol dm⁻³ NaCl and 10^{-1} mol dm⁻³ Na₂SO₄ solutions were evaluated using Potentiodynamic Linear Polarization (PLP) and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) techniques. The influence of the heat treatment on the mechanical properties of the layers was assessed by microhardness tests. The electrochemical technique was efficient to obtain amorphous Ni-Cr-P and Ni-W-P coatings. The Cr content decreases and the W content slightly increases with the increase of the deposition current density. The SEM analysis showed that increasing the deposition current density the coatings morphology are less homogeneous, evolving from nodular to cracked morphology and presenting superposition of layers. Ni₆₆Cr₁₂P₂₂ and Ni₆₅W₂₀P₁₅ crystallized at 325 °C and 411 °C, respectively. Among the Ni-Cr-P and Ni-W-P electrocoatings, the best corrosion resistance was presented by Ni₆₆Cr₁₂P₂₂ and Ni₆₅W₂₀P₁₅, which were compared to industrial chromium hard electrocoating. Ni₆₆Cr₁₂P₂₂ and Ni₆₅W₂₀P₁₅ alloys presented superior corrosion properties than Cr electrocoating. Heat treatment showed that surface morphology of Ni₆₆Cr₁₂P₂₂ and Ni₆₅W₂₀P₁₅ are stable until 400 °C and 600 °C, respectively, while the morphology of Cr electrocoating evolve from needles morphology to cracked morphology. The hardness of Ni₆₆Cr₁₂P₂₂ and Ni₆₅W₂₀P₁₅ increase with the temperature of heat treatment while the Cr hardness decrease. These results showed that these electrocoatings are potentials substitutes of hard Cr electrocoatings in several industrial applications.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. INTRODUÇÃO

Os revestimentos de cromo têm sido utilizados por décadas em diferentes aplicações por exibirem uma combinação de propriedades físicas e mecânicas de grande interesse tecnológico, como excelente aspecto decorativo, elevada dureza, resistência à abrasão, baixo coeficiente de fricção e elevada resistência à corrosão, sendo largamente utilizados na indústria química, alimentícia, farmacêutica, automobilística, bélica, de máquinas, entre outras¹⁻⁴.

As camadas de cromo duro podem ser aplicadas como revestimento de cilindros, câmaras pneumáticas, ferramentas de corte, ferramentas de injeção e moldagem de plásticos, comandos de válvulas, pistões, anéis de seguimento, revestimento interno de lançadores de mísseis, dentre outros^{1,5,6}. Estes revestimentos oferecem ainda como vantagem a possibilidade de aplicação direta sobre substratos ferrosos, com elevadas espessuras (podendo ultrapassar 1,0 mm) e dureza superior a 800 HV^{1,4,6,7}. Entretanto, estes revestimentos apresentam sérias limitações em aplicações quando expostos a elevadas temperaturas, pois, nestas situações, podem desenvolver sérios defeitos estruturais, como elevada porosidade e micro-fissuras, comprometendo seriamente suas propriedades mecânicas^{4,7,8}. Outros sérios problemas são os riscos à saúde humana, envolvidos na preparação dos banhos eletrolíticos de obtenção destas camadas, onde são utilizadas elevadas concentrações de cromo hexavalente que tem sido reconhecido como tóxico e cancerígeno, podendo causar irritação à pele e ao pulmão^{2,9}. Adicionalmente, sérios prejuízos sócio-ambientais são causados pelo descarte dos resíduos resultantes dos processos industriais de obtenção destas camadas⁹⁻¹¹. Como as legislações ambientais a nível mundial estão cada vez mais rigorosas em relação à utilização do cromo, as indústrias estão procurando substituí-lo por materiais alternativos, como, por exemplo, materiais cerâmicos, poliméricos e ligas metálicas^{12,13}. Dentre as várias alternativas em desenvolvimento, vêm se destacando nos últimos anos as ligas metálicas amorfas (LMA), também denominadas ligas vítreas ou não cristalinas, como os materiais mais promissores para esta finalidade^{1,2,13-15}. Estes materiais apresentam como característica marcante, uma ordenação atômica de curto alcance, podendo exibir excelentes propriedades

mecânicas, magnéticas, elétricas e resistência à corrosão muito superior aos materiais cristalinos de composição similar^{2,15-17,23}. Estas ligas podem ser obtidas por diferentes técnicas, sendo a eletrodeposição uma das mais comumente utilizadas por possibilitar a obtenção de ligas com amplas faixas de composições, com elevada pureza e homogeneidade química. Além disso, esta técnica também permite o controle de parâmetros importantes dos depósitos, como composição química, microestrutura, espessura da camada e possibilita revestir diferentes tipos de substratos nas mais diferentes formas geométricas^{18,19}.

Como entre as várias ligas metálicas amorfas conhecidas, os sistemas Ni-P e Co-P foram os mais estudados ao longo das duas últimas décadas, sendo os de maior importância tecnológica, estes têm sido utilizados como base para o desenvolvimento de uma nova geração de ligas metálicas amorfas, onde elementos como o Cr, W, V, Mo, Ti, Re, Cu, Zn, dentre outros, são adicionados a estes no intuito de lhes conferir propriedades muito especiais, tais como: elevada resistência à corrosão em meio alcalino e ácido, elevada dureza e resistência ao desgaste mesmo em altas temperaturas e ductilidade moderada para aplicabilidade em condições operacionais sob solitação mecânica²⁰. Assim, nos últimos cinco anos, tem sido crescente o interesse pelo estudo de ligas metálicas amorfas ternárias e quaternárias, tendo por base os sistemas Ni-P e Co-P e, dentre as propostas dessa nova geração de LMA, a literatura tem destacado os sistemas Ni-Cr-P e Ni-W-P como materiais muito promissores e com grandes potencialidades para substituir os revestimentos de cromo^{11,13,20}.

As publicações disponíveis abordando esse tema são divergentes em muitos aspectos e ainda muito obscuras, com poucos trabalhos envolvendo uma discussão mais detalhada sobre caracterização e estabilidade térmica e ausência de estudos de nucleação, crescimento, mecanismos de deposição destes materiais obtidos por eletrodeposição. Contudo, os resultados obtidos até o presente, apontam no sentido de que esta nova geração de ligas terá no futuro uma destacada importância tecnológica em muitas aplicações em substituição ao cromo^{11,21-23}. Sabe-se que, sob condições apropriadas de composição de eletrólito e de parâmetros operacionais de eletrodeposição, estas ligas podem ser obtidas com amplas faixas de composição e que, em grande parte, a aplicação destes materiais ainda é restrita, por não apresentarem o conjunto de propriedades requeridas. Desse modo, faz-se necessária a continuação do desenvolvimento de pesquisas capazes de fornecer resultados detalhados referentes aos métodos de obtenção, comportamento eletroquímico e mecânico dessas ligas, uma vez que estas têm grandes potencialidades de aplicação¹¹. Assim, este trabalho está inserido em uma linha de pesquisa que tenta contribuir para o desenvolvimento

desta nova geração de LMA, onde se busca, a partir de eletrólitos de baixa toxidez, a obtenção de LMA de Ni-Cr-P e Ni-W-P, com boa estabilidade térmica, mecânica e com elevada resistência à corrosão em meio aquoso, no intuito de substituir revestimentos de cromo duro industrial^{2,11-13,23-25}.

Assim, no Capítulo 2 é feito um posicionamento mais detalhado do problema e uma abordagem sobre o desenvolvimento das LMA por meio de uma revisão bibliográfica, a qual inclui os trabalhos que serviram de motivação ao desenvolvimento de uma tese envolvendo este tema.

No Capítulo 3 são descritos os materiais utilizados e a metodologia experimental adotada. Os resultados experimentais são apresentados e discutidos no Capítulo 4, e por último, no Capítulo 5 é feito um resumo das principais conclusões obtidas.

1.2. OBJETIVOS

Diante do exposto no ítem anterior, o presente trabalho tem os seguintes objetivos:

Obtenção e caracterização de ligas metálicas amorfas de Ni-Cr-P e Ni-W-P no intuito de investigar a estabilidade térmica, mecânica e estrutural das mesmas, bem como suas propriedades anticorrosivas em meio aquoso.

Realização de estudo comparativo das propriedades das ligas em relação aos revestimentos convencionais de cromo duro.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. DESENVOLVIMENTO HISTÓRICO DAS LIGAS METÁLICAS AMORFAS

O desenvolvimento de revestimentos metálicos cada vez mais resistentes à corrosão e ao desgaste mecânico, bem como a substituição de processos poluentes por processos menos agressivos ao meio ambiente, tem originado inúmeros estudos na área de eletrodeposição de metais e ligas^{9,13-15,23-27}. Dentre os vários materiais obtidos por esta técnica, as ligas metálicas amorfas vêm despertando interesse crescente.

Historicamente, quem primeiro desenvolveu um trabalho para obtenção de LMA foi KRAMER²⁸ em 1934, utilizando a técnica de deposição por resfriamento rápido de vapor metálico ou “sputtering”. BRENNER e colaboradores²⁹ desenvolveram o método eletroquímico para a obtenção de ligas de Ni-P e Co-P e realizaram os primeiros estudos com ligas amorfas. Estes pesquisadores observaram somente um pico largo difuso no difratograma de raios-X de ligas magnéticas com elevados teores de fósforo. Estas ligas têm sido utilizadas por muitos anos como recobrimentos devido à sua dureza, resistência ao desgaste e à corrosão. DUWEZ e colaboradores³⁰, na década de 60, desenvolveram um método de preparação de LMA por resfriamento rápido do material fundido. Esta técnica é conhecida pelos metalurgistas como “quenching”.

A partir de 1974, teve início o estudo de propriedades eletroquímicas dessas ligas, evidenciando-se em algumas LMA de ferro, alta resistência à corrosão em soluções ácidas contendo cloretos.³¹ Na década de 80, as técnicas de obtenção foram bastante difundidas, proporcionando um aumento significativo no número de estudos mais detalhados desses depósitos, visando principalmente proteção anticorrosiva. Contudo, até a última década havia apenas três classes de ligas amorfas com importância tecnológica: ligas de metal de transição-metalóide, metal de transição-terra rara e metal de transição-zircônio ou háfnio¹⁹. Dentre estas, as que têm sido mais estudadas são os sistemas Ni-P e Co-P, que encontram importantes aplicações em eletrônica, catálise e como materiais resistentes à corrosão¹⁶.

Nos últimos anos, principalmente a partir das crescentes restrições impostas ao uso do cromo, como mencionado no capítulo anterior, tem sido perseguida a obtenção de uma nova classe de LMA capazes de substituí-lo e até mesmo competir com as denominadas

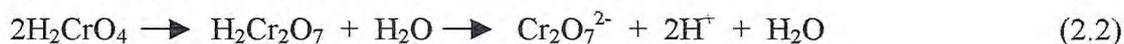
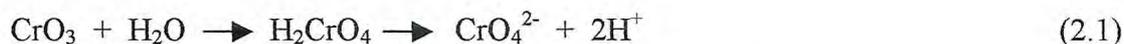
“superligas metalúrgicas”^{11,13-16,22,32,33}. Contudo, apesar das restrições, os depósitos de cromo continuam sendo largamente utilizados e, inclusive em paralelo ao desenvolvimento das LMA, tem sido perseguida a obtenção de revestimentos de cromo com maior estabilidade térmica e mecânica a partir de eletrólitos menos agressivos ao meio ambiente. Processos comerciais de deposição de cromo a partir de eletrólitos contendo cromo trivalente têm sido relatados na literatura; contudo, suas aplicações são ainda restritas a sistemas decorativos por impossibilidade de obtenção de camadas espessas^{1,9,12}. Depósitos de cromo amorfos têm sido discutidos por FURUYA e colaboradores³⁴. MORIKAWA e EGUCHI³⁵ também obtiveram depósitos de cromo amorfos a partir de soluções de ácido crômico contendo cromo trivalente e elevadas concentrações de compostos orgânicos; contudo, exibiram as mesmas limitações em relação a obtenção de camadas de alta espessura. Mais recentemente, CHIN e SONG⁹ estudaram a eficiência de corrente e os mecanismos envolvidos na formação das camadas de cromo em diferentes potenciais, a partir de uma solução contendo cromo trivalente, onde estudaram a influência comparativa da adição de agentes complexantes orgânicos sobre as propriedades das camadas. Contudo, os depósitos obtidos apresentaram limitações referentes à baixa eficiência de corrente catódica.

Apesar do processo industrial de eletrodeposição de cromo ser conhecido desde 1926, os mecanismos de eletrodeposição deste metal ainda não são compreendidos por completo³⁶. Várias teorias têm sido propostas para explicar os complexos mecanismos de eletrodeposição do cromo a partir de eletrólitos contendo cromo hexavalente; porém, existem entre elas várias divergências^{14,24,37}. Aqui serão apresentadas de uma forma simplificada, as múltiplas reações que podem ocorrer durante o processo de eletrodeposição do cromo^{3,9}, as quais têm sido amplamente mostradas em literaturas técnicas especializadas*.

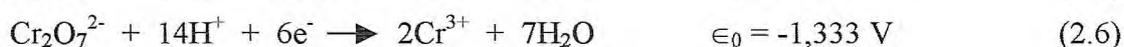
Os eletrodepósitos de cromo duro convencionais, em geral, são obtidos a partir de soluções contendo trióxido de cromo (CrO_3) como fonte do metal e íons sulfato (SO_4^{2-}) como catalisador, os quais são obtidos a partir de ácido sulfúrico (H_2SO_4) ou de sais de sulfato^{1,12,14}. Assim, o trióxido de cromo em solução aquosa pode formar os compostos mostrados nas equações 2.1 e 2.2. As equações 2.3 a 2.7 e 2.8 a 2.10 são as possíveis reações que ocorrem durante a eletrodeposição na superfície do cátodo e do ânodo, respectivamente.

* HEXAVALENT CHROMIUM PROCESSES. Hard Chromium Process SurTec® 875 and Decorative Chromium Process SurTec® 871, **Technical bulletins SurTec® GmbH**, 2000. Kerle, B., Opper, M., Volk, S.

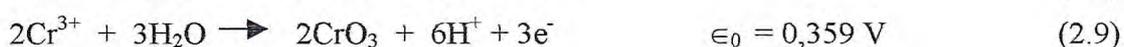
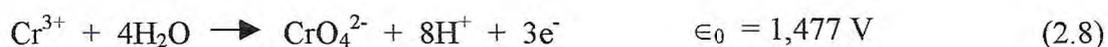
- Possíveis compostos formados pelo CrO₃ em água:



- Possíveis reações catódicas:



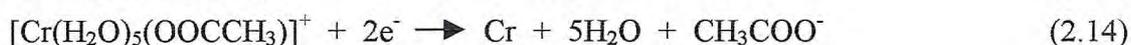
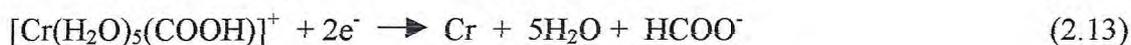
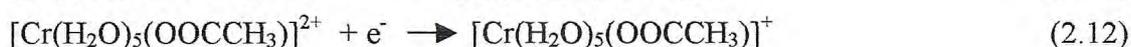
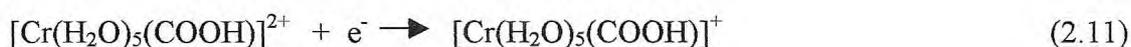
- Possíveis reações anódicas:



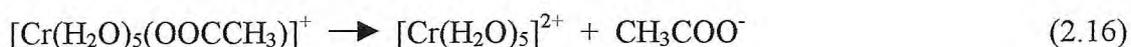
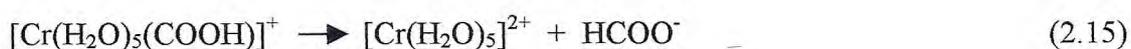
Por outro lado, os banhos de cromo trivalente^{3,9,13} utilizam principalmente o CrCl₃ ou Cr₂SO₄, como fonte de metal, e outros sais como o sulfato de potássio, cloreto de potássio, cloreto de amônia, dentre outros, para aumentar a condutividade do eletrólito, além de compostos orgânicos como acetatos, formiatos, uréia, entre outros, como agentes complexantes. A literatura tem descrito a adição destes complexantes como essencial para a obtenção destas camadas, sem os quais são obtidos depósitos escuros e pulverulentos. Assim, os mecanismos de eletrodeposição de cromo a partir destes eletrólitos são tão complexos, quanto os dos banhos contendo cromo hexavalente¹³. Adicionalmente, a eficiência de corrente catódica destes revestimentos é tão baixa quanto a daqueles^{9,13}. TU e colaboradores³⁸ propuseram que a redução de Cr⁶⁺ a Cr³⁺ é inibida durante a eletrodeposição, pela formação de um filme de Cr(OH)₃ ou Cr₂O₃ sobre a superfície do cátodo.

Também tem sido descrito que, em solução aquosa, os íons Cr³⁺ estão na forma de vários complexos, como: [Cr(H₂O)₆]³⁺; [(H₂O)₄Cr(OH)(OH)Cr(H₂O)₄]⁴⁺; [(H₂O)₅Cr(OH)Cr(H₂O)₅]⁵⁺; [Cr(H₂O)₅(OH)]²⁺; [Cr(H₂O)₅(Cl)]²⁺, dentre outros, e que a redução metálica ocorre em etapas, de Cr³⁺ a Cr²⁺ e deste a Cr⁰. Assim, tem sido sugerido

que a dificuldade de eletrodeposição do cromo, a partir de eletrólitos contendo Cr^{3+} , está associada à formação do complexo estável e inerte $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\text{OH})(\text{OH})\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$ em solução aquosa. CHIN e SONG⁹ propuseram um mecanismo de redução do cromo a partir de soluções contendo cromo trivalente (CrCl_3), com formiato ou acetato como complexantes, que está em concordância com vários trabalhos e é apresentado como uma síntese dos modelos mais discutidos na literatura. De acordo com estes autores, nas soluções contendo complexantes formiato ou acetato, os íons $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ são convertidos em $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{COOH})]^{2+}$ e $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OOCCH}_3)]^{2+}$ e a redução em etapas de Cr^{3+} a Cr^{2+} e deste a Cr , ocorre como descrito nas equações 2.11 a 2.14.



Vale salientar que neste modelo muitos detalhes referentes à complexidade das reações envolvidas não são considerados. Contudo, uma importante contribuição do trabalho destes pesquisadores é a simplicidade com que são previstas as reações de formação de complexos mais estáveis, como mostrado nas reações 2.15 e 2.16, que reduzem a eficiência de corrente da eletrodeposição.



Importantes trabalhos sobre a química dos íons Cr^{3+} foram publicados por MANDICH^{40,41}, onde as reações desta espécie química são analisadas em detalhes.

Resumidamente pode-se afirmar que os depósitos de cromo, a despeito dos prejuízos ambientais causados por sua utilização e das limitações técnicas para aplicações em temperaturas elevadas, são de grande importância tecnológica até o presente e o desenvolvimento de um material capaz de substituí-lo de forma ampla é uma tarefa bastante difícil. Pois, se por um lado o cromo sofre restrições quanto à elevada toxidez e à baixa estabilidade térmica, por outro, apresenta um conjunto de importantes propriedades tecnológicas. Vale salientar que em aplicações para proteção contra a corrosão, os próprios

produtos de corrosão do cromo são reconhecidamente excelentes inibidores de corrosão. Portanto, a substituição deste revestimento nestas aplicações, constitui-se um grande desafio. Neste sentido, as ligas metálicas amorfas, à base de Ni-P, com a adição de metais com boas propriedades mecânicas, térmicas e de elevada resistência à corrosão, têm despontado nos últimos anos como os materiais mais promissores para substituir estes revestimentos^{11,13,16,22}.

Dentre as várias ligas propostas, devem ser destacados os sistemas: Ni-Cr-P e Fe-Ni-Cr-P obtidos em geral a partir de eletrólitos ácidos, em que o cromo está presente em baixas concentrações nos eletrólitos e na forma trivalente^{20,24,25}. Nestas ligas a proposta não é eliminar o cromo, mas reduzi-lo a quantidades mínimas. A literatura relata que bons resultados, em termos de resistência à corrosão, têm sido conseguidos em ligas com teores de cromo acima de 8%²⁰.

Outros importantes sistemas de ligas desta nova classe são as ligas amorfas de tungstênio com metais do grupo do ferro^{2,11,16,22,32,33}. No caso dessas ligas, a proposta é eliminar completamente o cromo e substituí-lo pelo tungstênio (não poluente), o qual apresenta propriedades mecânicas incomuns e elevada resistência à corrosão, tanto em meio ácido como em meio alcalino.

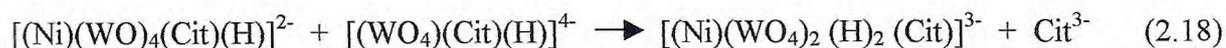
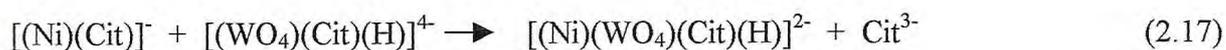
FENG e colaboradores⁴² estudaram a eletrodeposição de ligas metálicas amorfas de Fe-Ni-Cr-P a partir de dois tipos de eletrólitos: sulfato-hipofosfito e cloreto-hipofosfito, utilizando glicina e citrato trissódico como agente complexante para os íons ferro e níquel; contudo os depósitos produzidos eram de baixa qualidade. Estes pesquisadores verificaram que os potenciais de corrosão das ligas aumentavam com o aumento do teor de cromo nos depósitos. A literatura relata que a utilização de ácido fórmico como agente complexante melhora consideravelmente a qualidade das ligas. NAKA e colaboradores⁴³ estudaram a influência do cromo nestas ligas e observaram que somente a partir de 8% nos depósitos o cromo tem importância significativa em relação à corrosão.

LASHMORE e colaboradores⁴⁴ obtiveram LMA de Ni-Cr a partir de eletrólitos ácidos e conduziram os estudos preliminares para a determinação de condições operacionais apropriadas para a obtenção de ligas de Fe-Ni-Cr-P-C. KANG e LALVANI²³ estudaram os efeitos da densidade de corrente e da temperatura do eletrólito sobre a composição das ligas de Fe-Ni-Cr e concluíram que o conteúdo de cromo nas ligas aumenta com a densidade de corrente entre 50-100 mA dm⁻² e diminui com o aumento da temperatura. Estes pesquisadores afirmam que a resistência à corrosão destas ligas em HCl 0,5 mol L⁻¹ supera à dos depósitos de cromo convencionais. HASHMOTO e colaboradores²³ estudaram os mecanismos de proteção contra a corrosão e a formação de filmes passivos sobre revestimentos de Fe-Cr-P e

concluíram que os filmes de passivação consistiam principalmente de óxidos e hidróxidos de cromo hidratados.

Por outro lado, a eletrodeposição do tungstênio, em particular, oferece um considerável interesse em virtude das propriedades incomuns, características deste metal: de todos os metais, o tungstênio apresenta o mais elevado ponto de fusão (3410 °C), o menor coeficiente de dilatação térmica linear ($4,3 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$), é um dos metais mais densos ($19,3 \text{ g cm}^{-3}$), conserva sua elevada dureza mesmo em altas temperaturas e possui elevada resistência à corrosão²². Em função dessa combinação de propriedades, o tungstênio tem encontrado inúmeras aplicações na indústria e na engenharia, tais como: inserção em vidro Pyrex[®], filamentos de lâmpadas, contatos elétricos, ligas de alta dureza e de alta resistência à corrosão, dentre outros²⁶.

A literatura relata que a eletrodeposição do tungstênio no estado puro, seja a partir de soluções aquosas ou orgânicas, não tem sido conseguida com êxito. Mas a deposição conjunta com metais do grupo do ferro tem sido realizada com sucesso, tanto em meio alcalino como em meio ácido^{2,33}. Os eletrólitos usualmente contém o tungstênio na forma de tungstato, ao lado de metais do grupo do ferro e de agentes complexantes¹¹. Diferentes mecanismos têm sido propostos para explicar a codeposição induzida do tungstênio nestas ligas, sendo o mais aceito o que presume a formação de complexos mistos do tungstênio com metal do grupo do ferro como precursores para a codeposição. METZLER e colaboradores³³ estudaram a codeposição de tungstênio e níquel sobre eletrodo de disco rotatório, em meio de sulfato e utilizando citrato de sódio como complexante. Segundo estes autores, a velocidade de deposição do tungstênio é profundamente influenciada pelo transporte de massa, indicando que as espécies eletroativas em solução encontram-se realmente na forma de complexos precursores do tipo $[(\text{Ni})(\text{WO}_4)(\text{Cit})(\text{H})]^{2-}$ ou $[(\text{Ni})(\text{WO}_4)_2(\text{H})_2(\text{Cit})]^{3-}$ em baixas concentrações, tendo em vista a elevada repulsão eletrostática entre as cargas dos íons reagentes. Assim, a obtenção destas ligas requer um cuidadoso controle sobre o pH do eletrólito, uma vez que a estabilidade dos complexos em geral está associada a este parâmetro. As equações 2.17 e 2.18 mostram os mecanismos de formação dos complexos precursores mistos de Ni e W a partir de um eletrólito contendo citrato de sódio.



A maioria das publicações sobre ligas eletrodepositadas contendo tungstênio refere-se à otimização da composição química dos eletrólitos e dos parâmetros operacionais de eletrodeposição. Alguns estudos têm sido desenvolvidos, buscando uma melhor compreensão do efeito dos tratamentos térmicos sobre a microestrutura dos sistemas Co-W e Ni-W. Outros trabalhos sobre a influência dos tratamentos térmicos sobre as propriedades mecânicas e da resistência à corrosão de ligas obtidas principalmente por técnicas metalúrgicas e autocatalíticas também têm sido publicados. Contudo, ainda são poucas as publicações disponíveis abordando esse tema².

Concretamente, sabe-se que sob condições apropriadas de composição do eletrólito e dos parâmetros de operação, ligas amorfas podem ser obtidas por eletrodeposição em amplas faixas de composições. Principalmente em função desta característica, esta técnica de obtenção de LMA tem recebido grande atenção, uma vez que as demais técnicas são bastante restritivas em relação à composição das ligas. Contudo, em grande parte, a aplicação destes materiais ainda está restrita a poucos sistemas, considerando-se as potencialidades destes materiais. Assim as pesquisas atuais buscam a obtenção de LMA capazes de combinar propriedades como elevada dureza, resistência ao desgaste e à corrosão e ductilidade moderada.

2.2. ESTADO DA ARTE

Nas duas últimas décadas, a eletrodeposição de ligas metálicas amorfas tem sido extensamente estudada, sendo crescente o interesse neste campo. Este fato está associado às possibilidades de aplicações tecnológicas destes materiais em função da combinação de importantes propriedades que estes sistemas podem exibir^{15,45}.

Em termos gerais, a literatura mostra que as ligas amorfas formadas pela combinação de um metal ou metais de transição com um metalóide ou metalóides podem exibir resistência à corrosão muito superior à da forma cristalina da liga ou das ligas policristalinas dos metais de transição sem metalóide^{18,19}. e a Tem sido observado que ligas amorfas não sofrem corrosão por pite, mesmo quando submetidas à polarização anódica em soluções ácidas contendo cloreto e isto tem sido atribuído principalmente à natureza quimicamente homogênea e livre de flutuações de composições das ligas amorfas, sendo esta uma importante propriedade presente nestes materiais.

As LMA contendo cromo vêm ganhando importância a cada ano, principalmente por apresentarem considerável resistência ao desgaste, à abrasão e elevada dureza e resistência à corrosão. Vale ressaltar que, em grande parte, o interesse por estes sistemas consiste na habilidade destes em formar filmes de passivação, os quais influenciam significativamente a cinética de corrosão e contribuem para o aumento da resistência à corrosão das mesmas. Atualmente já existem na literatura indicações importantes sobre as condições operacionais e composições de eletrólitos para a obtenção dessas ligas^{14,27,36,46,47}.

Os trabalhos mais recentes apontam para a importância que as ligas amorfas contendo molibdênio ou tungstênio terão no futuro, em aplicações onde são requeridas elevada dureza, resistência ao desgaste mecânico, elevada estabilidade térmica e resistência à corrosão. A literatura tem dado ênfase à otimização de parâmetros operacionais e de eletrólitos para a obtenção, principalmente, das ligas de tungstênio de alta qualidade. Assim, a codeposição induzida de W com um ou mais metais do grupo do ferro tem sido conseguida com êxito e os sistemas amorfos, cristalinos e nanocristalinos de Co-W e Ni-W têm sido comentados na literatura. Também são citados os sistemas Co-W-B e Ni-W-B, os quais exibem elevada dureza superficial (entre 450 e 650 HV), podendo atingir valores muito mais elevados quando submetidos a tratamento térmico^{2,11,16,22}.

Como a técnica de eletrodeposição permite a obtenção de ligas com composições extensamente diferentes, dependendo da composição do eletrólito e dos parâmetros de operação, a literatura tem apontado a substituição dos revestimentos de cromo duro convencional como uma das grandes possibilidades de aplicação destes sistemas, bem como dos sistemas Ni-Cr-P.

2.3. TÉCNICAS DE OBTENÇÃO DAS LIGAS METÁLICAS AMORFAS

São conhecidos atualmente cinco métodos de obtenção de ligas amorfas:

- ✓ depósito obtido a partir do resfriamento rápido do vapor ou via “sputtering”;
- ✓ resfriamento rápido do material fundido ou “quenching”;
- ✓ deposição química, auto-catalítica ou “electroless”;
- ✓ interdifusão metálica por choque mecânico ou “mechanical alloying”;
- ✓ eletrodeposição.

2.4. CONDIÇÕES NECESSÁRIAS PARA A FORMAÇÃO DE LIGAS METÁLICAS AMORFAS

A literatura tem fornecido algumas observações empíricas e tem sugerido propostas teóricas acerca da possibilidade da deposição de metais puros no estado amorfo e de quais sistemas de ligas podem ser obtidas no estado amorfo¹⁹.

Qualquer metal pode, em princípio, ser obtido no estado amorfo, desde que certas condições sejam fornecidas. Examinando esta questão do ponto de vista cinético, pode-se concluir que é possível a obtenção de um material amorfo quando, a partir de um certo valor de temperatura, o material é submetido a um resfriamento suficientemente rápido ($\approx 10^6 \text{ K s}^{-1}$), de modo a impedir o início do processo de nucleação dos grãos. Nesse caso, o que ocorre de fato é um subresfriamento do líquido abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g), onde a velocidade de cristalização é muito baixa. Como admite-se que a velocidade máxima de cristalização ocorra entre a temperatura de fusão (T_m) e a T_g , resulta desse processo a condensação de uma fase metaestável preservando as características estruturais do estado líquido¹⁹.

Contudo, a técnica de obtenção de amorfos a partir do resfriamento rápido do fundido está restrita a uma faixa muito estreita de composição em relação aos outros métodos.

Não se tem ainda uma explicação plausível de como são formadas as LMA por via eletroquímica, mas quando a formação destas requer a presença de um metalóide que codeposita com alguns metais de transição, estes supostamente geram uma densidade extremamente elevada de defeitos capazes de provocar distorções no retículo cristalino, tornando-o amorfo. Mas pode-se obter ligas amorfas por eletrodeposição a partir de sais fundidos (Al-Mg), as quais não contêm metalóides, o que indica que, além das distorções de rede, a eletrodeposição promove o mesmo tipo de efeito de um “resfriamento ultra-rápido” da fase líquida para a sólida, proporcionando condições de estabilização da estrutura amorfa¹⁸. Estudos mais recentes indicam que ligas de Co-W e Ni-W obtidas por eletrodeposição apresentam amorficidade, mesmo sem a presença de metalóide. Contudo, as ligas contendo metalóide apresentam em geral maior resistência à corrosão.

2.5. PROPRIEDADES QUÍMICAS DAS LIGAS METÁLICAS AMORFAS

As LMA estão livres de defeitos associados com o estado cristalino, tais como grandes contornos, discordâncias e defeitos estruturais, de modo que os amorfos são considerados como quimicamente homogêneos. As ligas amorfas obtidas por resfriamento ultra-rápido são livres de defeitos como segregações, precipitados e fases secundárias, que são formadas por difusão no estado sólido em virtude das baixas velocidades de resfriamento nas ligas cristalinas¹⁹. Assim, o caráter amorfo da estrutura influencia efetivamente as propriedades da liga, contribuindo para que a mesma apresente um caráter químico mais inerte com relação aos defeitos de origem cristalina.

A obtenção de amorfos por eletrodeposição requer pelo menos dois componentes, sendo necessário em alguns casos, uma quantidade significativa de metalóide, o que implica em composições muito complexas e isto afeta grandemente as propriedades químicas das ligas²⁵.

O conhecimento de filmes passivos amorfos, bem como suas características de alta resistência à corrosão é anterior ao dos sólidos amorfos. OKAMOTO⁴⁸ verificou que a corrosão em aços inoxidáveis, tem como parâmetro cinético controlador a natureza amorfa do filme de passivação formado e KRUGER⁴⁹ sugere em seu trabalho que os filmes de passivação amorfos interagem de forma quase perfeita com superfícies amorfas, ou seja, as ligas amorfas formam filmes de passivação amorfos com maior eficácia e também proporcionam uma aderência maior na interface sólido-sólido, melhorando suas características de resistência à corrosão. Assim, a elevada resistência à corrosão, principalmente ao ataque localizado, muitas vezes pode ser explicada por sua homogeneidade química.

2.6. PROPRIEDADES DE RESISTÊNCIA À CORROSÃO DAS LIGAS METÁLICAS AMORFAS

Grande parte dos estudos de corrosão apresentados na literatura sobre LMA referem-se a ligas obtidas por processos de resfriamento rápido, tendo o cromo na composição como elemento passivador. Assim será apresentado um breve resumo dos processos eletroquímicos que ocorrem na corrosão metálica e será dada ênfase ao processo de polarização e principalmente ao fenômeno da passivação que ocorre nas superfícies metálicas,

uma vez que estes são necessários na explicação da resistência à corrosão que um determinado metal ou liga amorfa possui em um determinado meio⁵⁰.

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

Existem situações em que a velocidade de dissolução (corrosão) de um metal em determinado meio é cineticamente limitada, embora seja termodinamicamente possível; nestas situações, este caráter aparentemente inerte ocorre quando o potencial do metal está deslocado de seu valor reversível. Assim, quando o potencial excede aquele que corresponde ao equilíbrio entre o metal e seu óxido, forma-se óxido ou hidróxido na superfície do metal. Dessa maneira, filmes com características especiais podem formar-se na superfície metálica, diminuindo a velocidade de dissolução do metal. Nessa condição diz-se que o metal está passivado.

A resistência à corrosão de uma liga em uma dada situação é maior, quanto mais extensa for a região de passivação e menor a densidade de corrente da região ativo-passivo (de passivação). Os materiais que não formam filmes de passivação, nos quais a velocidade de oxidação decresce com o tempo, exibem em geral um crescimento da corrente com o potencial, ocorrendo desse modo a polarização.

NAKA e colaboradores³¹ em 1974 registraram os primeiros resultados de estudos de corrosão em LMA. Estes pesquisadores compararam a velocidade de corrosão da liga amorfa de $Fe_{70}Cr_{10}P_{13}C_{17}$ em relação a um material típico, como o aço inoxidável 18-8 (AISI 304). Neste estudo, as velocidades de corrosão foram estimadas por perda de massa após imersão durante 46 a 144 horas para o aço e 168 horas para a liga amorfa em ácido clorídrico a 30 °C. O aço inoxidável exibiu corrosão localizada (pite) em soluções contendo o íon cloreto e maior perda de massa. As ligas amorfas não exibiram corrosão localizada e menor perda de massa.

Em muitos casos pode acontecer que uma LMA do tipo metal-metalóide, contendo apenas um elemento metálico, apresente menor resistência à corrosão que o metal puro constituinte da liga. Isto pode ser verificado, principalmente, se comparada à situação em que o metal puro apresenta o fenômeno da passivação. Nestes casos é conseguida a diminuição da

velocidade de corrosão pelo acréscimo de um segundo elemento metálico à liga, que tenha a habilidade de formar um filme de passivação mais estável. De um modo geral a adição de cromo é bastante eficiente e aumenta a resistência à corrosão de ligas amorfas de ferro, níquel e cobalto contendo um ou mais metalóides^{18,19,51}.

A literatura relata que a adição de cromo a ligas binárias do tipo Ni-P aumenta sua resistência à corrosão por facilitar a formação do filme de passivação²⁰.

É importante assinalar que alguns metais, como por exemplo, os conhecidos metais válvula (Nb, V, Hf, Ti, W, dentre outros), nas representações de densidade de corrente vs. potencial não exibem um comportamento típico de um estado passivo; contudo, não exibem também regiões que possam ser classificadas como de dissolução ativa.

As LMA metal-metal não são usualmente resistentes à corrosão, como ocorre com as LMA metal-metalóide. A resistência à corrosão dessas ligas normalmente não excede àquelas dos componentes metálicos individuais. Portanto, nas LMA metal-metal, o comportamento corrosivo não é determinado preferencialmente pela estrutura amorfa, mas sim pela participação de um elemento capaz de formar um filme de passivação. Em uma LMA metal-metalóide quando ocorre passivação, o filme formado em geral é muito estável. Assim a elevada resistência à corrosão e a habilidade para a formação de filmes de passivação são atribuídas à elevada reatividade da superfície antes da formação dos filmes. De um modo geral, a velocidade de dissolução de LMA metal-metalóide sem um filme de passivação na superfície é menor que a velocidade de dissolução das superfícies dos metais cristalinos também sem filmes de passivação²⁰.

Ligas contendo cromo, sem a presença de filmes de passivação, apresentam rápida dissolução ativa da superfície. Entretanto, elevadas concentrações de íons cromo nos filmes de passivação em ligas amorfas conduzem normalmente a elevada resistência à corrosão.

HASHIMOTO e colaboradores³¹ afirmam que a resistência à corrosão dos materiais metálicos, em geral, depende da composição, estabilidade, uniformidade e cinética de formação do filme. Quando uma liga metálica apresenta uma rápida cinética de formação do filme de passivação e elevada concentração de espécies formadoras deste filme e com grande estabilidade química, a resistência à corrosão dependerá somente da uniformidade do filme formado e de sua aderência. A natureza homogênea da superfície das LMA pode produzir filmes de passivação altamente uniformes, aderentes e com elevada estabilidade química. Portanto, de um modo geral, esses materiais apresentam elevada resistência à corrosão.

A presença dos metalóides influencia significativamente as propriedades de resistência à corrosão das LMA, pois afetam tanto a cinética de passivação quanto a composição do filme formado. Os efeitos benéficos produzidos pelos metalóides sobre a habilidade da formação de filmes passivos diminuem na seguinte ordem: fósforo, carbono, silício e boro, e por afetarem a composição dos filmes de passivação é que estão diretamente relacionados com a qualidade do filme protetor. HASHIMOTO e colaboradores³¹ afirmam que o fósforo dissolve-se como P^{5+} em soluções aquosas e participa da cinética de formação do filme de passivação. DIEGLE e colaboradores^{50,52} estudaram a cinética de formação de filmes de passivação em LMA de Ni-P e Co-P em HCl utilizando a técnica de Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS) e concluíram que ocorre um aumento da concentração de fósforo elementar na superfície acompanhada pela formação de uma barreira de hipofosfito, impedindo dessa maneira a etapa inicial de dissolução, ou seja, a formação de espécies metálicas oxidadas na superfície. A proposição deste mecanismo objetiva explicar o controle cinético de dissolução dessas ligas em meio de íons cloretos. A explicação sugerida por estes autores para o comportamento do fósforo na dissolução das LMA que contenham este metalóide em sua composição difere da apresentada por HASHIMOTO e colaboradores³¹ e, segundo estes autores, isto é devido a um controle maior que foi realizado nas medidas de XPS estudadas por eles.

As ligas amorfas à base de níquel e ferro apresentam moderada resistência à corrosão em meio de cloretos e de sulfatos e esta característica depende distintamente do metalóide constituinte da liga. Quando o fósforo é substituído pelo boro, as ligas perdem suas habilidades de passivação e sua estabilidade.

A adição de elementos metálicos às ligas amorfas metal-metalóide pode produzir aumento da resistência à corrosão. O elemento adicionado pode ser classificado em três grupos, em função do seu papel no aumento da resistência à corrosão. Por exemplo, o cromo, acima de determinado percentual, forma seu próprio filme de passivação e é o elemento que pode conferir maior resistência à corrosão às LMA metal-metalóide. O segundo grupo consiste de metais mais ativos que o principal elemento metálico que compõe a liga, como, por exemplo, o ferro. A adição desses elementos em alguns casos específicos pode ser benéfico para a formação do filme de passivação da liga. O terceiro grupo é constituído de elementos metálicos mais nobres que o principal elemento metálico da liga; um bom exemplo para este caso, são as LMA de Ni-W-P e Co-W-P. Os mecanismos de proteção dessas ligas envolvem, além da formação dos filmes de passivação, o aumento da concentração de metais

nobres na superfície, como o tungstênio, o que diminui a oxidação e a velocidade de dissolução da liga ou ainda aumenta a atividade catódica.

2.7. PROPRIEDADES ELETROCATALÍTICAS DAS LIGAS METÁLICAS AMORFAS

As ligas metálicas amorfas apresentam elevada homogeneidade superficial e exibem, em muitos casos, maior resistência à corrosão que as ligas cristalinas de composições semelhantes. Assim, como uma tentativa de substituição dos catalisadores metálicos tradicionais como os metais nobres, os quais são muito caros, bem como de outras ligas, como os catalisadores Raney[®], cuja preparação promove a formação de elevadas quantidades de resíduos tóxicos, teve início o estudo das propriedades catalíticas das LMA.

SMITH e colaboradores⁵³ em 1981 realizaram um trabalho pioneiro sobre a utilização de ligas amorfas como catalisadores. A partir de então, as propriedades catalíticas destas ligas têm despertado mais e mais interesse. Muitas destas ligas atualmente são consideradas excelentes catalisadores tanto em eficiência como em seletividade. MOLNAR e colaboradores⁵⁴ realizaram estudos detalhados os quais conduziram à compreensão do efeito de vários pré-tratamentos sobre a atividade, seletividade e estabilidade de ligas amorfas de Cu-Zr utilizadas como catalisadores. KUDELSKI e colaboradores⁵⁵ conduziram um estudo semelhante sobre o efeito dos pré-tratamentos eletroquímicos na atividade catalítica destas ligas e fizeram proposições de mecanismos dos vários efeitos sobre a atividade de superfície. Por sua vez, as ligas de Ni-P e Co-P também têm apresentado interessantes aplicações em catálise¹⁹.

LI e colaboradores⁵⁶ realizaram um estudo das propriedades catalíticas de ligas metálicas amorfas de Ni-B, Co-B e Ni-Co-B. Eles verificaram que as ligas possuíam propriedades eletrocatalíticas para as reações de hidrogenação de compostos sulfonados. A literatura também tem relatado um crescente interesse na utilização de ligas amorfas de tungstênio em eletrocatalise. Assim, pode-se afirmar que as ligas amorfas representam uma nova classe de materiais catalíticos, e encontram importantes aplicações tecnológicas, em reações de desprendimento de hidrogênio e de cloro, na hidrogenação seletiva de compostos orgânicos e na indústria do petróleo, dentre outras, onde em muitos casos exibem desempenho muito superior aos catalisadores convencionais⁵³⁻⁵⁷.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. INTRODUÇÃO

Este capítulo trata dos detalhes experimentais e dos métodos utilizados para a obtenção dos dados relacionados com o presente trabalho.

3.1.1. MATERIAIS

3.1.2. ÁGUA UTILIZADA NOS EXPERIMENTOS

Em todas as etapas de obtenção e estudo das ligas, utilizou-se água destilada, desionizada e purificada por um sistema de purificação Millipore Milli-Q[®].

3.1.3. ELETRODOS DE TRABALHO

Os eletrodos utilizados como substratos para a eletrodeposição das ligas e do depósito de comparação (cromo) foram feitos a partir de barras cilíndricas de cobre 99,99 % cortadas a frio, com aproximadamente $1,0 \text{ cm}^2$ de área de seção transversal. Um fio de cobre com 2,0 mm de diâmetro foi conectado a uma das faces servindo como contato elétrico. Em seguida, o conjunto foi embutido em resina acrílica, expondo somente uma face circular. Os eletrodepósitos a serem tratados termicamente em forno com atmosfera inerte foram obtidos sobre eletrodos embutidos em um suporte de Teflon[®], que também permitia a exposição de uma única face circular e após a eletrodeposição eram removidos e o suporte reutilizado em outros experimentos. Após a montagem, a face exposta dos eletrodos era submetida a um polimento mecânico simples com lixas de carvão de silício em granulação decrescente de 240 a 600. As Figuras 2.1 e 2.2 mostram os desenhos esquemáticos dos eletrodos de trabalho montados.

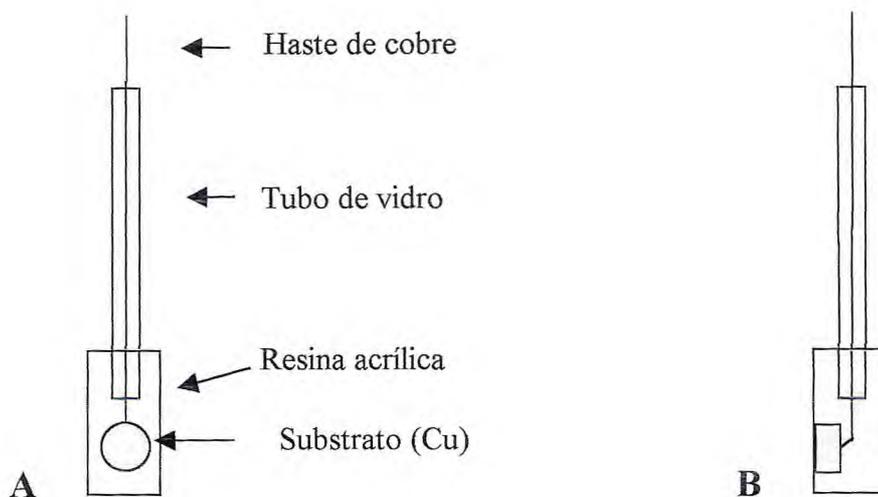


Figura 3.1. Eletrodos de trabalho de face circular: A – vista frontal, B - vista lateral.

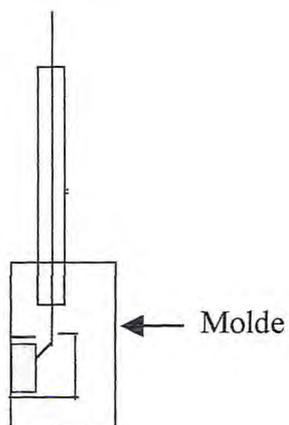


Figura 3.2. Eletrodos de trabalho acoplados em molde de Teflon® (vista lateral em corte).

3.1.4. ELETRODO AUXILIAR

Para a eletrodeposição de todas as ligas e do depósito de comparação utilizou-se como eletrodo auxiliar uma lâmina de platina de formato quadrangular com área de $1,0 \text{ cm}^2$, como mostrado esquematicamente na **Figura 3.3**.

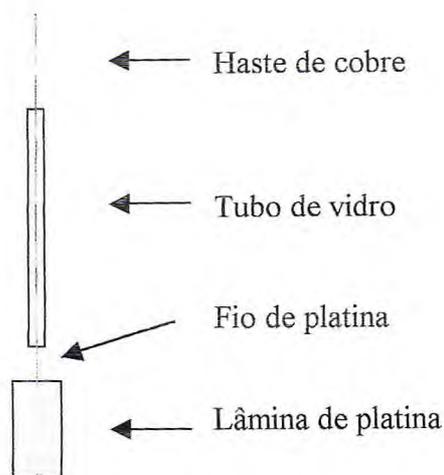


Figura 3.3. Eletrodo auxiliar (ânodo) de platina.

3.1.5. ELETRODO DE REFERÊNCIA

Como eletrodo de referência em todos os experimentos foi utilizado o de calomelano saturado (ECS). Periodicamente, o potencial deste era comparado com o de um outro ECS, sendo admissível diferenças de potencial de até 5 mV.

3.1.6. CÉLULA ELETROLÍTICA

A eletrodeposição das ligas de Ni-Cr-P e Ni-W-P, bem como do revestimento de comparação (cromo), foi executada em uma célula de vidro Pyrex[®] de formato cilíndrico, de um compartimento, com capacidade para 120 mL, possuindo apenas dois eletrodos (auxiliar e trabalho). Um desenho esquemático da célula de eletrodeposição é mostrado na **Figura 3.4**.

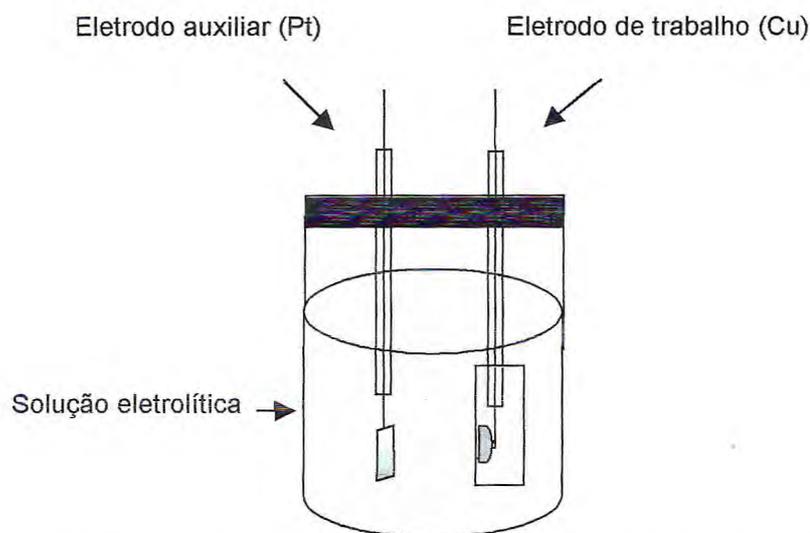


Figura 3.4. Representação esquemática da célula eletrolítica utilizada na eletrodeposição das ligas.

3.1.7. SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS DE ELETRODEPOSIÇÃO

As soluções utilizadas para a obtenção das ligas foram preparadas com reagentes de alta pureza (P.A.) e posteriormente filtrados e acondicionados em frascos de vidro âmbar. Os depósitos de cromo foram obtidos a partir de um banho convencional, utilizado industrialmente na produção de revestimentos de cromo duro*, formulado e operacionalizado conforme a **Tabela 3.1.** As ligas de Ni-Cr-P e Ni-W-P foram obtidas de eletrólitos bastante complexos, formulados a partir de informações da literatura^{2,10,24,26-28,58,59} e de dados obtidos por experimentos e análises de laboratório. As ligas de Ni-Cr-P foram obtidas a partir de soluções com relação de concentração entre níquel e cromo, em g L^{-1} , de 1:2 e buscou-se ainda baixas concentrações de cromo em solução (20 g L^{-1}) e este na forma trivalente. Na definição dos parâmetros operacionais de obtenção dos melhores depósitos também investigou-se em laboratório a influência da densidade de corrente de deposição entre 50 e 400 mA cm^{-2} e da concentração de fósforo no eletrólito entre 5 e 20 g L^{-1} sobre a composição das ligas. Para a definição dos parâmetros operacionais de obtenção dos melhores depósitos de Ni-W-P investigou-se em laboratório a influência da densidade de corrente de deposição

entre 50 e 200 mA cm⁻² e da relação de concentração entre níquel e tungstênio nos eletrólitos respectivamente de 1:45; 2:45 e 3:45 em g L⁻¹ sobre a composição das ligas.**

As Tabelas 3.2 e 3.3 mostram as composições e as funções dos componentes dos eletrólitos utilizados na obtenção das ligas amorfas estudadas.

Tabela 3.1. Composição da solução eletrolítica industrial e condições operacionais de eletrodeposição dos revestimentos de cromo duro.

Componentes	Concentração	Função
CrO ₃	250,0 g L ⁻¹	Fonte de Cr
H ₂ SO ₄	2,5 g L ⁻¹	Catalisador

- Temperatura de deposição: 55 °C
- Densidade de corrente 350: mA cm⁻²
- Sem agitação
- Cátodo: eletrodo de trabalho (cobre)
- Ânodo: eletrodo auxiliar de platina
- Carga: 500 e 1600 C

** HEXAVALENT CHROMIUM PROCESSES. Hard Chromium Process SurTec® 875 and Decorative Chromium Process SurTec® 871, *Technical bulletins SurTec® GmbH*, 2000. Kerle, B., Opper, M., Volk, S.

Tabela 3.2. Composição das soluções eletrolíticas e condições operacionais de eletrodeposição das ligas de Ni-Cr-P^{10, 24,47}.

Componentes	Concentração g L ⁻¹	Função
NiCl ₂ .6H ₂ O	40,48	Fonte de Ni
CrCl ₃ .6H ₂ O	102,45	Fonte de Cr
NaPH ₂ O ₂	0,0-56,80	Fonte de P
H ₃ BO ₃	30,00	Ajuste de pH
NH ₄ Cl	50,00	Ajuste de pH
NaBr	15,00	Antioxidante
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ .2H ₂ O	80,00	Complexante
HCOOH	48,80	Complexante

- pH = 2
- Temperatura de deposição: 60 °C
- Densidade de corrente: 50-400 mA cm⁻²
- Sem agitação
- Cátodo: eletrodo de trabalho (cobre)
- Ânodo: eletrodo auxiliar de platina
- Carga: 500 e 1600 C

Tabela 3.3. Composição das soluções eletrolíticas para deposição das ligas de Ni-W-P^{2,26,58,59}.

Componentes	Concentração g L ⁻¹	Função
Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O	80,72	Fonte de W
NiSO ₄ .6H ₂ O	4,04 -20,20	Fonte de Ni
NaPH ₂ O ₂	14,20	Fonte de P
H ₃ BO ₃	11,43	Ajuste de pH
(NH ₄) ₂ SO ₄	9,00	Ajuste de pH
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ .2H ₂ O	60,00	Complexante
CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₂ OSO ₃ Na	0,03	Redutor de tensão superficial

- pH = 8,5
 - Temperatura: 70 °C
 - Densidade de corrente: 50-200 mA cm⁻²
 - Sem agitação
 - Catodo: eletrodo de trabalho (cobre)
 - Anodo: eletrodo auxiliar de platina
 - Carga: 500 e 2800 C

3.1.8. SOLUÇÕES UTILIZADAS NOS ENSAIOS DE CORROSÃO, MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E CALORIMETRIA DIFERENCIAL EXPLORATÓRIA

Para os experimentos relacionados aos estudos de corrosão foram utilizadas soluções aquosas de NaCl 0,1 mol L⁻¹ e Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹.

As películas (ligas e depósito de cromo) para análise por DSC (traduzido do inglês como Calorimetria Diferencial Exploratória) foram removidas dos eletrodos de trabalho mediante a corrosão do substrato de cobre com solução de cloreto férrico 38% m/v, que corrói seletivamente o substrato.

Na obtenção das imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em seções transversais das ligas e dos revestimentos de cromo utilizou-se como solução de ataque o nital (solução de ácido nítrico em álcool a 3% v/v).

3.2. MÉTODOS EXPERIMENTAIS

3.2.1. TIPOS DE DEPÓSITOS OBTIDOS

Os depósitos foram obtidos galvanostaticamente e o tempo de eletrodeposição foi estimado pela lei de Faraday, apresentada na equação 3.1. Foi mantida uma carga constante de 500 C para todos os experimentos, com exceção dos depósitos utilizados para análise térmica por DSC e para medidas de microdureza, nos quais desejava-se camadas superiores a 20 µm. Estas espessuras mais elevadas eram necessárias porque nas análises de DSC eram requeridos 10 mg de amostra para cada experimento e para as medidas de microdureza, para impedir a influência do substrato nos resultados das medidas. Assim, ligas de Ni-Cr-P e os depósitos de cromo foram obtidos com carga aplicada de 1600 C e as ligas de Ni-W-P com 2800 C.

$$m = Iet / F \quad (3.1)$$

onde m é a massa em gramas, I é a corrente em Ampères, t é o tempo em segundos, e é o equivalente químico e F é a constante de Faraday.

Os equivalentes químicos das ligas foram calculados utilizando-se a equação 3.2.

$$N_{eq} = \sum (f_i n_i / a_i) \quad (3.2)$$

onde N_{EQ} é o número total de equivalentes, f_i é a fração em massa de cada elemento, n_i o número de elétrons envolvidos no processo de eletrodeposição de cada elemento e a_i é a massa atômica de cada elemento.

3.2.2. PROCEDIMENTO PARA ELETRODEPOSIÇÃO

Previamente à eletrodeposição, os eletrodos de trabalho foram submetidos à seguinte seqüência de tratamento superficial:

- ✓ polimento da superfície exposta do eletrodo de trabalho em carvão de silício até granulação 600;
- ✓ desengraxe em solução de NaOH 10% m/v à temperatura ambiente por 1 minuto;
- ✓ lavagem dupla em água;

- ✓ ativação em solução de HCl 10% v/v à temperatura ambiente (imersão rápida);
- ✓ lavagem dupla em água;
- ✓ imersão na solução eletrolítica aquecida e execução do processo eletroquímico de deposição;
- ✓ lavagem dupla em água;
- ✓ imersão em álcool etílico absoluto;
- ✓ secagem em fluxo de ar quente ($T < 60\text{ }^{\circ}\text{C}$).

3.2.3. ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS LIGAS

A composição química das ligas foi determinada por Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) utilizando um espectrômetro digital Link Analytical, modelo QX-2000, acoplado a um microscópio PHILIPS modelo XL-30. Todas as análises foram feitas em quintuplicata, com potência aplicada de 20 kV, com ampliação da área de interesse de 100 vezes e contagem de fotoelétrons por segundo (CPS) mantida em aproximadamente 3000.

3.2.4. ANÁLISES MORFOLÓGICAS SUPERFICIAIS E EM SEÇÃO TRANSVERSAL DOS DEPÓSITOS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A morfologia superficial e em seção transversal dos revestimentos foi verificada por MEV utilizando microscópio PHILIPS modelo XL-30. As micrografias superficiais foram feitas sem que as amostras sofressem qualquer tipo de tratamento anterior, como polimento ou ataque químico superficial. Entretanto, a obtenção das micrografias em seção transversal envolveu, além do corte transversal, polimento em papel de carvão de silício em granulação decrescente de 400 a 2000, complementado com alumina $0,1\text{ }\mu\text{m}$. Em seguida, fazia-se um ataque químico das amostras com solução de nital por 3 segundos para melhor visualização das características físicas e de possíveis defeitos. Por esta técnica, também foram obtidas as medidas de espessura de camada dos revestimentos.

3.2.5. AVALIAÇÃO DA PRESENÇA OU AUSÊNCIA DE CRISTALINIDADE DOS DEPÓSITOS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A avaliação da presença ou ausência de estrutura cristalina nos eletrodepósitos, bem como a caracterização das fases formadas após os tratamentos térmicos, foi feita por Difração de Raios-X (DRX). Nestes experimentos foi utilizado um difratômetro de raios-X da marca PHILIPS, modelo X'Pert pro, operando com uma radiação de cobre ($\text{CuK}\alpha$; $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) em 40 kV e 40 mA. Os padrões foram obtidos no modo contínuo na região de 2θ compreendida entre $20 - 80^\circ$, com passo de $0,02^\circ$, velocidade de $0,5^\circ/\text{min}$, com ângulo de incidência de 3° . Os ângulos de difração relativos aos picos do substrato (cobre) e as caracterizações dos parâmetros cristalográficos das fases foram obtidos a partir de informações do banco de dados JCPDS # 85-1326, do International Center for Diffraction Data e o programa utilizado foi o X'Pert High Score.

3.2.6. AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DOS DEPÓSITOS POR POLARIZAÇÃO LINEAR POTENCIODINÂMICA

Por meio de Polarização Linear Potenciodinâmica (PLP), foram obtidas curvas de polarização com o propósito de avaliar a resistência à corrosão dos eletrodepósitos. Nestes experimentos determinou-se os coeficientes de Tafel anódicos (b_a) e catódicos (b_c), os potenciais de corrosão e as resistências de polarização das ligas de Ni-Cr-P, Ni-W-P e do cromo em meio de cloreto e de sulfato. Os coeficientes de Tafel foram obtidos pelo método de extrapolação da reta de Tafel e correspondem às tangentes dos ângulos de inclinação das retas de polarização das reações anódicas e catódicas, respectivamente. A **Figura 3.5** ilustra esquematicamente este método, o qual é uma consequência da aplicação da equação de Wagner-Traud (equação 3.3), que é válida somente quando os intervalos que definem o potencial de corrosão (E^*) e a corrente de corrosão (i^*) no diagrama de potencial (E) vs $\log |i|$ são retas. Todos os experimentos foram feitos em modo potenciodinâmico a 1 mV s^{-1} à temperatura ambiente ($\approx 27^\circ\text{C}$), com varredura de potencial entre 300 mV acima e 300 mV abaixo em relação ao potencial de circuito aberto. Foi utilizado nestes experimentos um sistema potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT 30, conectado a um computador pelo programa GPES-4, que permite a aquisição e o tratamento dos dados experimentais.

Também foi utilizada uma célula eletroquímica de um compartimento, similar à da **Figura 3.4**, com capacidade máxima de 0,2 L, dotada de tampa em Teflon[®] com orifícios para três eletrodos: trabalho, referência e auxiliar. O procedimento adotado constituiu em imergir as amostras em volumes de 100 mL de soluções de NaCl 0,1 mol L⁻¹ ou de Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ com um tempo de espera de 30 min para estabilização, antes do início da varredura de potencial. Os dados foram obtidos para cada liga a partir de experimentos em quintuplicata e apresentaram ótima reprodutibilidade.

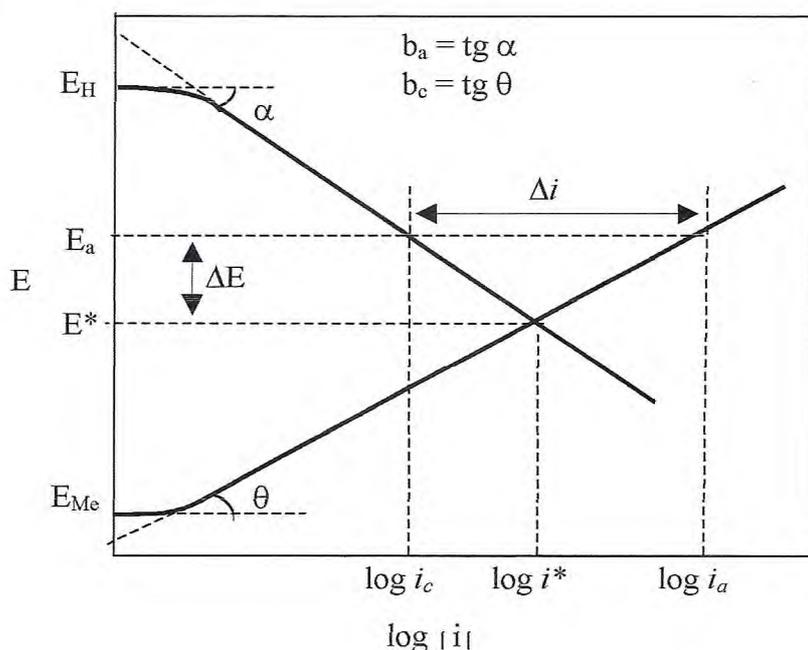


Figura 3.5. Ilustração esquemática da corrosão de um metal Me cujas reações (anódicas e catódicas) são controladas pela polarização de ativação na região de Tafel. E^* = potencial de corrosão; i^* = densidade de corrente de corrosão; E_{Me} = potencial de equilíbrio do eletrodo Me/Me^{z+} ; E_H^+ = potencial de equilíbrio do eletrodo H^+/H_2 .

$$\Delta i = i^* [\exp(2,303 \Delta E / b_a) - \exp(2,303 \Delta E / b_c)] \quad (3.3)$$

onde Δi é a diferença entre a densidade de corrente anódica (i_a) e a densidade de corrente catódica (i_b), ΔE é a diferença de potencial entre um potencial de interesse (E) e o potencial de corrosão (E^*) e b_a e b_c são os declives de Tafel das retas de polarização das reações anódicas e catódicas.

3.2.7. AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DOS DEPÓSITOS POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA SOB POLARIZAÇÃO

Parte da caracterização eletroquímica dos revestimentos foi feita por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), a qual é uma técnica que trabalha com sinais alternados de corrente e tensão, de acordo com a frequência, e é particularmente sensível a pequenas variações no sistema, tais como espessura de camada, porosidade, cristalinidade, entre outras. Para as medidas de EIE foi utilizado um potenciostato/galvanostato AUTOLAB, modelo PGSTAT 30, conectado a um computador pelo programa FRA. Os ensaios sob polarização foram feitos com amplitude de 5 mV, de 10 KHz a 4 MHz em NaCl 0,1 mol L⁻¹, para as ligas selecionadas e para o cromo, em quatro potenciais previamente selecionados a partir das curvas de polarização potenciodinâmicas dos revestimentos. Estes potenciais correspondiam respectivamente aos potenciais de corrosão das ligas selecionadas de Ni-Cr-P e de Ni-W-P e do cromo, possíveis regiões de passivação (- 0,2 V), final da possível região de passivação e início da região de dissolução (0,0 V) e dissolução (0,3 V). O procedimento adotado consistiu na imersão das amostras em volumes de 0,1 L de solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ por 30 minutos para estabilização, sob o efeito da polarização no potencial previamente selecionado e, em seguida, eram obtidos os registros da medida propriamente dita.

3.2.8. ANÁLISE QUÍMICA DOS FILMES FORMADOS SOBRE AS LIGAS APÓS ENSAIOS DE POLARIZAÇÃO, PARA DETERMINAÇÃO DOS ESTADOS DE OXIDAÇÃO DOS COMPONENTES POR ESPECTROSCOPIA FOTOELETRÔNICA DE RAIOS-X

Análises químicas qualitativas por Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS) foram feitas nas ligas submetidas a ensaios de polarização em - 0,2 V e 0,0 V, no intuito de identificar a composição dos filmes superficiais formados durante o processo de dissolução (corrosão) das ligas e os estados químicos de oxidação dos componentes das mesmas. Nestes experimentos foi utilizado um espectrômetro modelo ESCA 3000-VG da Microtec, operando com filamento de tungstênio em 15 kV e corrente de emissão de 20 mA, sob um vácuo de 2x10⁻⁹ bar e como cátodo foi utilizado o AlK α . Em todos os experimentos o ângulo de incidência do feixe sobre a amostra foi de 70°.

3.2.9. ANÁLISE TÉRMICA DOS DEPÓSITOS POR CALORIMETRIA DIFERENCIAL EXPLORATÓRIA

Parte da avaliação da estabilidade térmica da ligas selecionadas de Ni-Cr-P, Ni-W-P e do cromo foi feita por DSC. Utilizou-se o sistema de análise térmica SHIMADZU-DSC-50. Vale salientar que nas curvas calorimétricas obtidas neste equipamento os picos ascendentes e descendentes correspondem aos eventos exotérmicos e endotérmicos, respectivamente. Todos os ensaios foram feitos com 10 mg de amostra, em atmosfera inerte de nitrogênio com fluxo de 50,0 mL min⁻¹, taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, entre 30 e 600 °C e um cadinho de alumínio foi utilizado como porta-amostra. Os ensaios foram feitos em duplicata e não ocorreu nenhuma discrepância de resultados.

A preparação das amostras a serem analisadas envolveu a produção de filmes com espessuras superiores a 20 µm, os quais eram removidos mediante a corrosão do substrato com uma solução de cloreto férrico 38% m/V. Em seguida, estas películas individualmente eram lavadas, secas, pesadas e enviadas para análise.

3.3. TRATAMENTOS TÉRMICOS DOS DEPÓSITOS EM ATMOSFERA INERTE

Tratamentos térmicos foram feitos com as ligas selecionadas de Ni-Cr-P e Ni-W-P e com o revestimento de cromo duro nas temperaturas de 100, 200, 400 e 600 °C, com o objetivo de avaliar a influência da temperatura sobre as propriedades dos mesmos. Estes tratamentos foram feitos em um forno do tipo túnel, com câmara interna de vidro, dotado de controlador programável de temperatura, da marca EDG, modelo EDGCON-5P. Após a introdução das amostras na câmara, passava-se um fluxo contínuo de nitrogênio por um intervalo de duas horas antes de iniciar o aquecimento, para minimizar as modificações superficiais causadas por oxidação, sendo este mantido durante todo o processo de aquecimento e resfriamento. A taxa de aquecimento foi de 10 °C min⁻¹ com tempo de permanência em temperatura de patamar de 50 minutos. Os revestimentos utilizados nestes experimentos foram obtidos em eletrodos embutidos em molde de Teflon[®] e somente o substrato de cobre com uma das faces circulares revestida era levado ao forno.

3.3.1. MEDIDAS DE MICRODUREZA DOS DEPÓSITOS

As medidas de microdureza foram feitas nas ligas selecionadas e no revestimento de cromo duro à temperatura ambiente, antes e após os tratamentos térmicos das amostras. Utilizou-se nestas medidas, um microdurômetro da marca SHIMADZU, modelo HMV-2-SERIES – MICRO HARDNESS TESTER e foi seguida a norma JIS Z2244 de 1992. A carga aplicada foi de 10 g (98,07 mN), com um tempo de carregamento de 30 segundos. As amostras utilizadas apresentavam espessura de camada superiores a 20 µm para impedir qualquer influência do substrato de cobre sobre os resultados das medidas e cada medida foi repetida 10 vezes, em diferentes regiões dos eletrodos. Vale salientar que após estes ensaios as amostras eram levadas ao microscópio eletrônico de varredura para visualização e constatação de que as impressões (identações) não afetavam o substrato, ou seja, não havia fratura da película nas proximidades das mesmas.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. INTRODUÇÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos inicialmente os resultados experimentais referentes às etapas de obtenção, caracterização e estudos de corrosão de vários sistemas de ligas de Ni-Cr-P e de Ni-W-P. A avaliação dos resultados obtidos nestes experimentos, juntamente com as informações da literatura, se constituíram nos critérios empregados para a seleção de uma liga de cada sistema, cujas propriedades foram comparadas às do cromo duro.

A literatura tem relatado que a densidade de corrente é um parâmetro tão importante na síntese das LMA quanto à composição dos eletrólitos, visto que são necessários elevados valores de densidade de corrente para que seja possível obter uma estrutura amorfa de ligas do tipo metal ou metais-metalóides^{13,18,19,23,47}. A composição destas está relacionada diretamente a este parâmetro e o conteúdo do metalóide pode variar significativamente em função deste. Assim, as ligas foram obtidas a partir de diferentes composições de eletrólitos e densidades de corrente e, para caracterizar a síntese eletroquímica, a ausência de cristalinidade e a morfologia das LMA de Ni-Cr-P e de Ni-W-P, foram feitas análises de composição, estrutural e morfológica das camadas por EDX, DRX e MEV, respectivamente.

Posteriormente são mostrados os resultados dos ensaios comparativos entre as ligas de Ni-Cr-P e entre as de Ni-W-P, incluindo: análise de composição, análise morfológica superficial, espessura de camada, rendimento catódico e ensaios eletroquímicos de corrosão por PLP. A partir dos resultados obtidos nestes ensaios, foi selecionada uma liga de cada sistema para análise comparativa com o revestimento de cromo duro. Esta análise comparativa incluiu as seguintes análises: ensaios eletroquímicos de corrosão por PLP e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, análise da estabilidade térmica por DSC, influência de tratamentos térmicos sobre a estrutura, morfologia superficial e interna, dureza e resistência à corrosão.

4.2. ANÁLISE VISUAL DAS LIGAS DE Ni-Cr-P E Ni-W-P

Um exame visual nos eletrodepósitos de Ni-Cr-P e Ni-W-P mostrou que os mesmos apresentavam uma superfície semibrilhante, uniforme e que havia uma redução progressiva de brilho nas amostras obtidas em densidades de corrente mais elevadas. Todas as ligas eram aderentes e não foi observada na superfície a presença de quaisquer defeitos.

4.3. AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS DE OBTENÇÃO DAS LIGAS DE Ni-Cr-P

A otimização dos parâmetros operacionais de obtenção das ligas de Ni-Cr-P envolveu o estudo da influência da concentração de fósforo no eletrólito de 5 a 20 g L⁻¹, fixando a densidade de corrente em 100 mA cm⁻². A influência da densidade de corrente foi estudada entre 50 e 400 mA cm⁻² fixando-se a concentração de fósforo no eletrólito em 5 g L⁻¹. Nestes experimentos, foram mantidos os demais parâmetros operacionais, conforme o item 3.1.7. Buscou-se assim, a obtenção de ligas com diferentes percentuais de cromo para avaliação da influência do mesmo sobre as propriedades anticorrosivas das LMA em meio aquoso.

A **Figura 4.1** é um espectro de EDX típico que mostra os picos referentes a cada elemento, comprovando que a eletrodeposição conjunta dos elementos Ni, Cr e P foi bem sucedida. A dependência da composição das ligas em função da concentração de fósforo no eletrólito e da densidade de corrente aplicada é mostrada nas **Figuras 4.2 e 4.3**, respectivamente. O erro máximo em todos os resultados das análises de composição não excedeu a 1%.

Os resultados da **Figura 4.2** mostram que o teor de fósforo na camada é superior a 20 % em átomos em todas as ligas obtidas e aumenta com o aumento de sua concentração em solução. Também pode ser observado que o aumento do teor de fósforo nas ligas não afeta significativamente os teores de níquel, mas conduz a uma redução no teor de cromo. Assim, a partir destes resultados, a concentração de fósforo no eletrólito foi definida em 5 g L⁻¹, uma vez que, já a partir desta concentração, são obtidos teores de fósforo nas ligas dentro das faixas sugeridas para as ligas amorfas^{20,24}. A **Figura 4.3** mostra que a 50 mA cm⁻² não ocorre a codeposição de cromo e que, dentro das condições operacionais estudadas, este metal só é codepositado a densidades de corrente igual ou superior a 100 mA cm⁻². Adicionalmente,

pode ser observado que o teor de cromo na camada atinge um valor máximo aproximado de 12% em átomos a 100 mA cm^{-2} e diminui com o aumento da densidade de corrente no intervalo de 100 a 400 mA cm^{-2} . Esta dificuldade de codeposição de cromo nas ligas de Ni-Cr-P está em conformidade com as informações da literatura. WATANABE e colaboradores¹⁴, em seu trabalho sobre eletrodeposição e caracterização de ligas de Fe-Cr utilizando diferentes agentes complexantes, afirmam que isto é basicamente uma decorrência da complexidade química e eletroquímica da natureza do cromo e, em especial, do cromo trivalente em soluções aquosas. Este ponto de vista tem sido também enfatizado no trabalho de FEDRIZZE e colaboradores¹ sobre mecanismos de corrosão e desgaste de revestimentos de cromo duro. Vários estudos têm associado à dificuldade de redução do Cr^{3+} a Cr^0 à formação de um complexo estável e inerte de Cr^{3+} em solução aquosa $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\text{OH})(\text{OH})\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$ ³⁹, como mencionado no item 2.1.

A diminuição do teor de cromo nas ligas com o aumento da densidade de corrente aplicada não está em concordância com os trabalhos apresentados por KANG e LALVANI²³ para eletrodépósitos de Fe-Cr-P-C obtidos utilizando uma membrana seletiva catiônica Nafion[®] para separação entre o ânodo e o cátodo²⁵. Estes autores observaram um aumento do teor de cromo nas ligas com a densidade de corrente entre 50 e 400 mA cm^{-2} . Por outro lado, SOUZA e colaboradores⁴⁷ observaram em eletrodépósitos de Fe-Cr-P-Co, obtidos utilizando também membranas Nafion[®], um aumento no teor de cromo entre 50 a 300 mA cm^{-2} , diminuindo em densidades de corrente mais elevadas. De acordo com estes autores, o decréscimo do teor de cromo com a densidade de corrente aplicada pode ser explicado pelo aumento da evolução de hidrogênio durante a eletrodeposição, a qual promove um aumento do pH na interface metal-solução, conduzindo a uma provável hidratação dos íons cromo e, em consequência, diminuindo a eficiência da deposição do mesmo. De um modo geral, pode-se concluir que as razões da dificuldade de redução do Cr^{3+} a Cr^0 ainda não são completamente compreendidas.

Os dados da **Figura 4.3** mostram sistemas de liga com teores de cromo mais elevados que os da **Figura 4.2**. Assim, as ligas obtidas em densidades de corrente de 100, 200, 300 e 400 mA cm^{-2} (**Figura 4.3**) foram escolhidas para comparação entre si, pela avaliação da presença ou ausência de estrutura cristalina, análise morfológica superficial, determinação dos potenciais de corrosão e resistências de polarização e, após a análise dos resultados destes experimentos, foi selecionada a liga a ser comparada ao cromo.

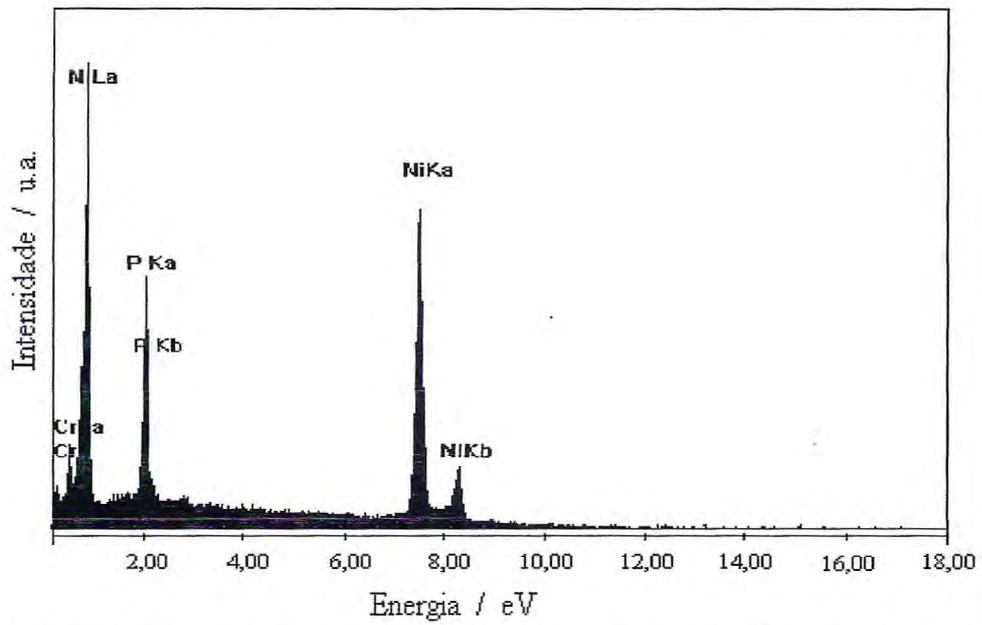


Figura 4.1. Espectro de energia dispersiva de raios-X típico das ligas de Ni-Cr-P obtidas sobre substrato de cobre.

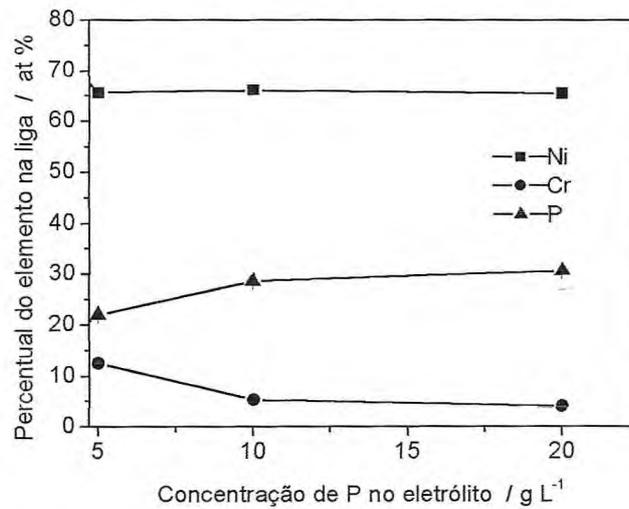


Figura 4.2. Influência da concentração de fósforo sobre a composição das ligas de Ni-Cr-P obtidas em densidade de corrente de 100 mA cm^{-2} e 500 C .

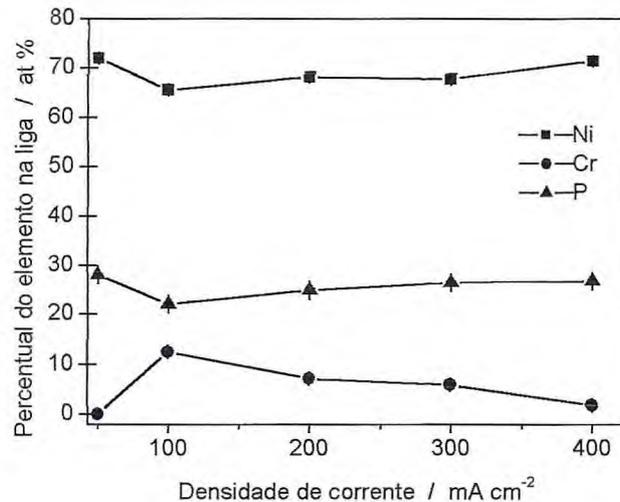


Figura. 4.3. Influência da densidade de corrente sobre a composição das ligas de Ni-Cr-P obtidas com a concentração de fósforo em solução de 5,0 g L⁻¹ e carga de 500 C.

4.4. AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS DE OBTENÇÃO DAS LIGAS DE Ni-W-P

A determinação dos parâmetros operacionais de obtenção destas ligas foi feita a partir de informações da literatura^{2,26,58,59} e também por meio de ensaios prévios em laboratório. Buscou-se a obtenção de sistemas de liga de Ni-W-P com altos teores de tungstênio, mas sem a pretensão de atingir valores muito elevados, como 30% em átomos, uma vez que isto implicaria em proporções em massa muito elevadas, da ordem de 70%, o que não seria interessante do ponto de vista econômico no caso de futuras aplicações industriais. Assim, foi investigada a influência da densidade de corrente de deposição entre 50 e 200 mA cm⁻² e das concentrações de Ni²⁺ nos eletrólitos entre 1 e 5 g L⁻¹ sobre a composição das ligas, mantendo-se os demais parâmetros operacionais conforme o item 3.1.7. As análises de composição das ligas obtidas foram feitas por EDX e o erro máximo em todos os resultados não excedeu a 1%. A **Figura 4.4** é um espectro de EDX típico, que mostra os picos característicos de cada elemento e confirma que a codeposição destes elementos foi bem sucedida. Os resultados das análises de EDX estão dispostos nas **Figuras 4.5 e 4.6**.

A **Figura 4.5** mostra que um aumento de concentração de níquel em solução promove um aumento do teor deste nos depósitos e uma redução do teor de tungstênio. A partir deste resultado foi estabelecida a concentração de Ni²⁺ em solução em 1 g L⁻¹, uma vez que almejava-se obter elevadas concentrações de W nas ligas. Este resultado está em

concordância com o trabalho de METZLER e colaboradores, sobre a codeposição de W na presença de Ni, onde observou-se que um aumento do teor de Ni^{2+} no eletrólito promove um aumento do teor deste na liga. A **Figura 4.6** mostra que mantendo-se esta concentração de Ni^{2+} em solução, ocorre um aumento do teor de tungstênio e de fósforo nas ligas com o aumento da densidade de corrente entre 50 e 100 mA cm^{-2} e que entre 100 e 200 mA cm^{-2} a composição das ligas não varia significativamente. Este resultado está em conformidade com o trabalho de HAMID¹¹ sobre eletrodeposição de ligas de Co-W a partir de banhos ácidos contendo surfactantes catiônicos.

Nestes experimentos, todas as ligas obtidas apresentaram teores de fósforo acima de 12% e deve exibir em caráter amorfo. Assim, as ligas obtidas no segundo experimento (**Figura 4.6**), do ponto de vista da composição química, apresentaram as características perseguidas neste estudo e foram escolhidas para análise comparativa entre si para a seleção de uma delas para comparação com o cromo. A seleção da liga de Ni-W-P a ser comparada ao cromo foi feita empregando os mesmos critérios utilizados na seleção da liga de Ni-Cr-P, citado no item 4.3.

Poucas publicações têm abordado uma discussão sobre a influência de parâmetros operacionais de eletrodeposição sobre a composição de ligas amorfas contendo tungstênio e os poucos trabalhos envolvendo este tema são muito divergentes. HAMID¹¹ afirma que, mantendo-se as concentrações de íons metálicos em solução nos valores estabelecidos no referido trabalho, um aumento de densidade de corrente entre 250 e 300 mA cm^{-2} conduz a um aumento de tungstênio na liga. Segundo este autor, isto está correlacionado a um aumento da eficiência de corrente catódica do processo. Mas a hipótese de que o tungstênio codeposita com metais do grupo do ferro a partir da formação de um complexo precursor do tipo $[(X)(\text{WO}_4)(\text{cit})(\text{H})]^{2-}$ ou $[(X)(\text{WO}_4)_2(\text{H})_2(\text{cit})]^{3-}$, onde X é um metal do grupo do ferro e (cit) é um ligante citrato, tem levado alguns pesquisadores a concluir que as relações de concentração entre os constituintes metálicos do banho e a adição de compostos que favorecem a formação destes complexos são os fatores de maior influência na composição química destas ligas. Neste sentido, os resultados obtidos no presente trabalho estão em concordância com este ponto de vista.

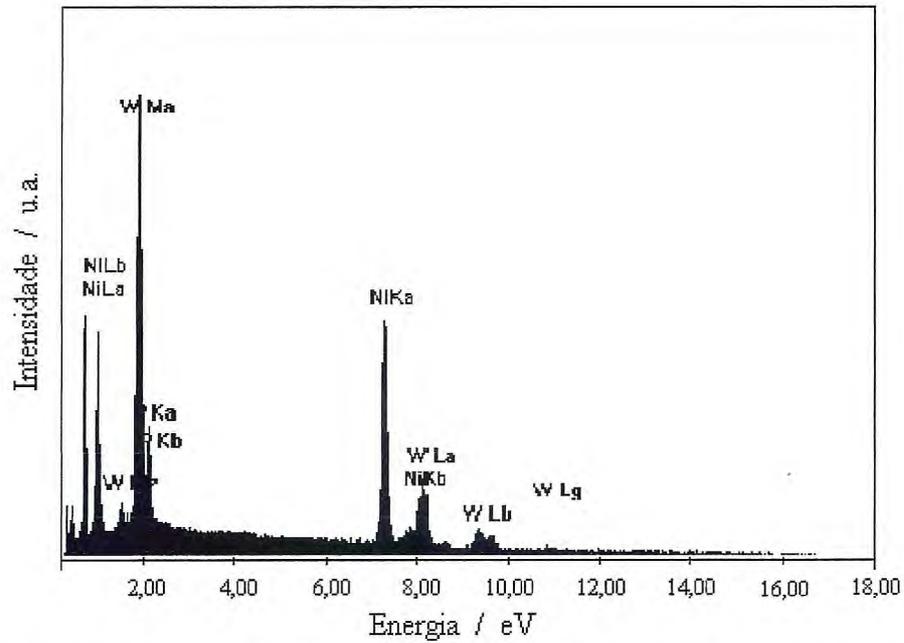


Figura 4.4. Espectro de EDX típico das ligas de Ni-W-P obtidas sobre substrato de cobre.

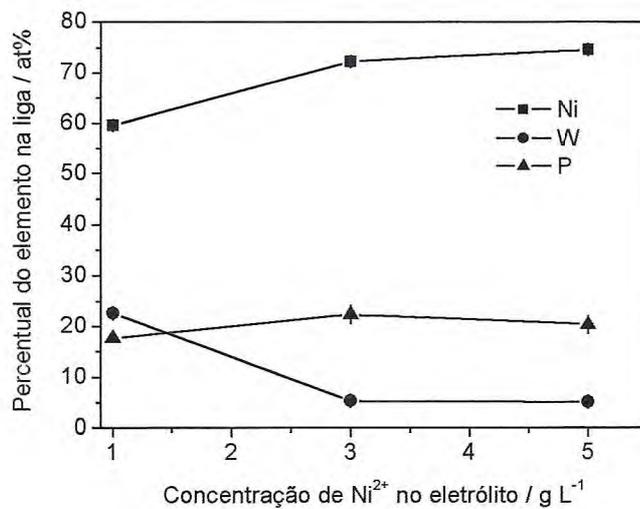


Figura 4.5. Influência da concentração de níquel no eletrólito sobre a composição das ligas de Ni-W-P obtidas em densidade de corrente de 100 mA cm^{-2} e carga de 500 C.

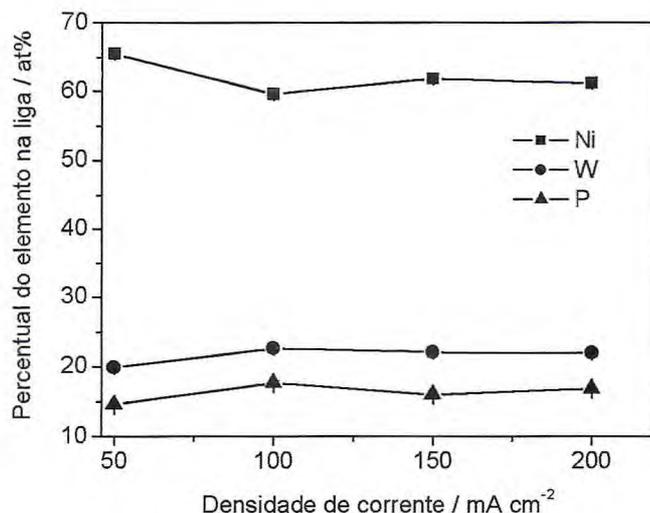


Figura. 4.6. Influência da densidade de corrente sobre a composição das ligas de Ni-W-P obtidas com a concentração de níquel em solução de 1,0 g L⁻¹ e carga de 500 C.

4.5. DETERMINAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE CORRENTE CATÓDICA DAS LIGAS DE Ni-Cr-P E Ni-W-P

A eficiência de corrente catódica da eletrodeposição das ligas de Ni-Cr-P e Ni-W-P foi calculada a partir de medidas de espessura de camadas obtidas por MEV e das análises de composição obtidas por EDX, com os dados obtidos sendo mostrados na **Tabela 4.1** e **4.2**, respectivamente. A análise destas tabelas revela que as espessuras das camadas, bem como as eficiências, diminuem significativamente com o aumento da densidade de corrente e que os valores de eficiências obtidos são muito baixos quando comparados com revestimentos convencionais; por exemplo, eletrodepósitos de zinco e cobre que podem atingir quase 100% de eficiência. Por outro lado, estes resultados já são esperados para este tipo de material, pois as ligas metálicas amorfas são sempre obtidas com elevadas densidades de corrente e simultaneamente à eletrodeposição, ocorre desprendimento de hidrogênio na superfície, reduzindo assim sua eficiência. Valores semelhantes são apresentados por KANG e LALVANI²³, que em seu trabalho sobre eletrodeposição e caracterização de ligas amorfas de Fe-Cr-P-C obtidas em células separadas por membrana catiônica Nafion[®], mostram que com o aumento da densidade de corrente de 200 para 300 mA cm⁻² ocorre uma redução nas espessuras das camadas de 6 para 4 μm e na eficiência de corrente de 2% para 1%, respectivamente. Por sua vez, TSAI e WU²⁷ em seu trabalho sobre preparação e caracterização de ligas amorfas e cristalinas de Cr-Ni-C obtiveram espessuras de camadas de

11,7; 10,6; 10,6 e 8,7 μm com eficiência de corrente de 3,85; 2,82; 2,54; 1,95% em densidades de corrente de 300, 400, 500 e 600 mA cm^{-2} , respectivamente. Em última análise, a intensa evolução de hidrogênio durante a eletrodeposição destas ligas, associada a complexos mecanismos de deposição de seus constituintes, ocasionam baixas velocidades de deposição, reduzindo sensivelmente a eficiência catódica.

Dentre as ligas mostradas nas **Tabelas 4.1 e 4.2**, destacam-se as ligas $\text{Ni}_{66}\text{Cr}_{12}\text{P}_{22}$ e a $\text{Ni}_{65}\text{W}_{20}\text{P}_{15}$, por apresentarem as maiores espessuras de camada e os maiores rendimentos de corrente nos seus respectivos sistemas. Contudo, vale salientar, que para estes tipos de eletrodepósitos destinados a aplicações tão específicas, a baixa eficiência de corrente de eletrodeposição não se constitui uma limitação à sua utilização. Assim, na prática industrial é bastante comum, por exemplo, a aplicação de cargas muito elevadas para a obtenção de revestimentos espessos de cromo duro, com tempo de eletrodeposição de até 100 horas.

Tabela 4.1. Eficiência de corrente catódica das ligas de Ni-Cr-P obtidas com carga de 500 C.

Densidade de corrente / mA cm^{-2}	Composição das ligas / at%	Espessura da camada / μm	Eficiência de corrente / %
100	$\text{Ni}_{66}\text{Cr}_{12}\text{P}_{22}$	6,5	4,0
200	$\text{Ni}_{68}\text{Cr}_7\text{P}_{25}$	3,0	1,5
300	$\text{Ni}_{68}\text{Cr}_6\text{P}_{26}$	2,5	1,2
400	$\text{Ni}_{71}\text{Cr}_2\text{P}_{27}$	2,3	1,0

Tabela 4.2. Eficiência de corrente catódica das ligas de Ni-W-P obtidas com carga de 500 C.

Densidade de corrente / mA cm^{-2}	Composição das ligas / at%	Espessura da camada / μm	Eficiência de corrente / %
50	$\text{Ni}_{65}\text{W}_{20}\text{P}_{15}$	3,8	3,0
100	$\text{Ni}_{60}\text{W}_{23}\text{P}_{17}$	3,0	2,0
150	$\text{Ni}_{62}\text{W}_{22}\text{P}_{16}$	2,2	1,4
200	$\text{Ni}_{61}\text{W}_{22}\text{P}_{17}$	2,0	1,2

4.6. ANÁLISE MORFOLÓGICA SUPERFICIAL DAS LIGAS DE Ni-Cr-P E Ni-W-P

A análise morfológica superficial das ligas metálicas fornece informações importantes que podem ser utilizadas como critério de seleção das mesmas. As características morfológicas das ligas metálicas eletrodepositadas podem ser definidas pelas condições operacionais de deposição e, em geral, estão intimamente relacionadas com seu desempenho contra a corrosão. Assim, utilizando a técnica da Microscopia Eletrônica de Varredura, obteve-se as micrografias superficiais das ligas de Ni-Cr-P e Ni-W-P. A **Figura 4.7** mostra que a morfologia superficial das camadas de Ni-Cr-P é composta por nódulos esféricos em toda a extensão da superfície. Observa-se uma maior uniformidade em termos de tamanho de nódulos e maior compactação nas ligas obtidas em menores densidades de corrente (100 e 200 mA cm⁻²) e superposição de camadas com tendência à formação de micro-trincas nas ligas obtidas com densidade de corrente de 300 a 400 mA cm⁻².

A análise das micrografias referentes às ligas de Ni-W-P mostradas na **Figura 4.8** revela também a presença de nódulos esféricos distribuídos ao longo de toda a extensão das ligas. A liga obtida com densidade de corrente de 50 mA cm⁻² exibe uma morfologia nodular mais compacta e homogênea que as demais, não sendo observados defeitos superficiais como falhas, micro-trincas ou superposição de camadas. Nas ligas obtidas em densidades de corrente a partir de 100 mA cm⁻² observa-se a presença de muitos defeitos, incluindo superposição de camadas, micro-trincas e eclosões. Assim, verifica-se que todos os fenômenos observados neste experimento podem ser atribuídos às condições operacionais de obtenção e/ou à composição das ligas, pois, de acordo com a literatura, este aspecto morfológico nodular é característico dos revestimentos obtidos a elevadas densidades de corrente, devido ao grande desprendimento gasoso que ocorre simultaneamente à eletrodeposição⁴. Por sua vez, DOLATI e colaboradores¹³ afirmam em seu trabalho sobre eletrodeposição de ligas quaternárias de Fe-Cr-Ni-Mo, que a diminuição da homogeneidade em termos de tamanho dos nódulos e, em especial, a ocorrência de nódulos maiores é consequência do fenômeno conhecido como coalescência ou fusão de nódulos menores e isto ocorre como consequência do aumento na velocidade de deposição. Já a tendência à superposição de camadas e formação de micro-trincas é observada sempre em densidades de corrente mais altas e é atribuída ao aumento das tensões internas provocadas pelo aumento das distorções estruturais internas que podem ser causadas pelo aumento da evolução de hidrogênio durante a eletrodeposição, pelo aumento do teor de um dos constituintes metálicos da liga ou ainda pelo aumento do teor de metalóide nas mesmas.

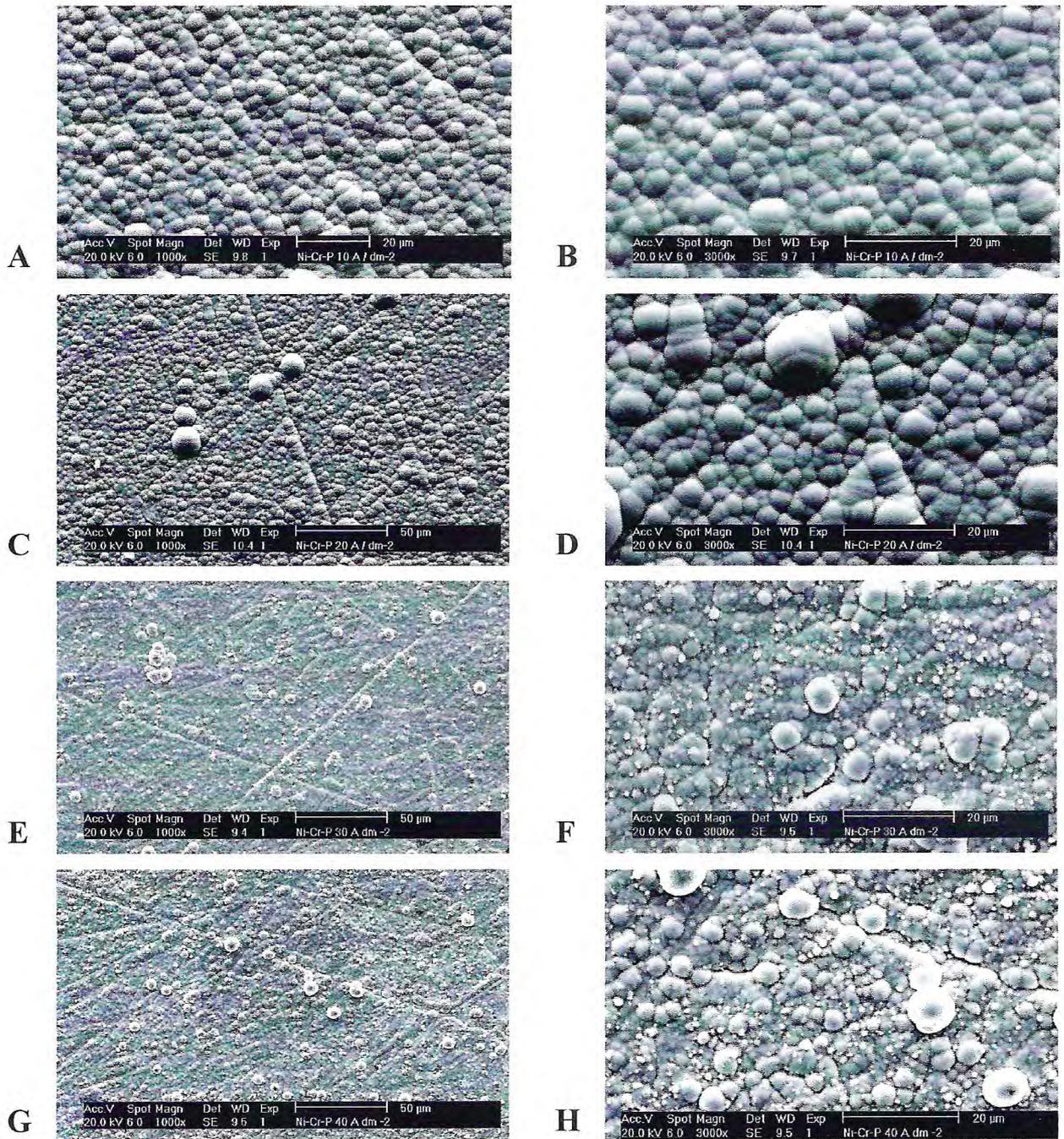


Figura 4.7. Micrografias superficiais das ligas obtidas por microscopia eletrônica de varredura em duplicata com aumentos de 1000 e 3000x. (A) e (B) - $Ni_{68}Cr_{12}P_{22}$ obtida com 100 mA cm^{-2} ; (C) e (D) - $Ni_{68}Cr_7P_{25}$ obtida com 200 mA cm^{-2} ; (E) e (F) - $Ni_{68}Cr_6P_{26}$ obtida com 300 mA cm^{-2} ; (G) e (H) - $Ni_{71}Cr_2P_{27}$ obtida com 400 mA cm^{-2} .

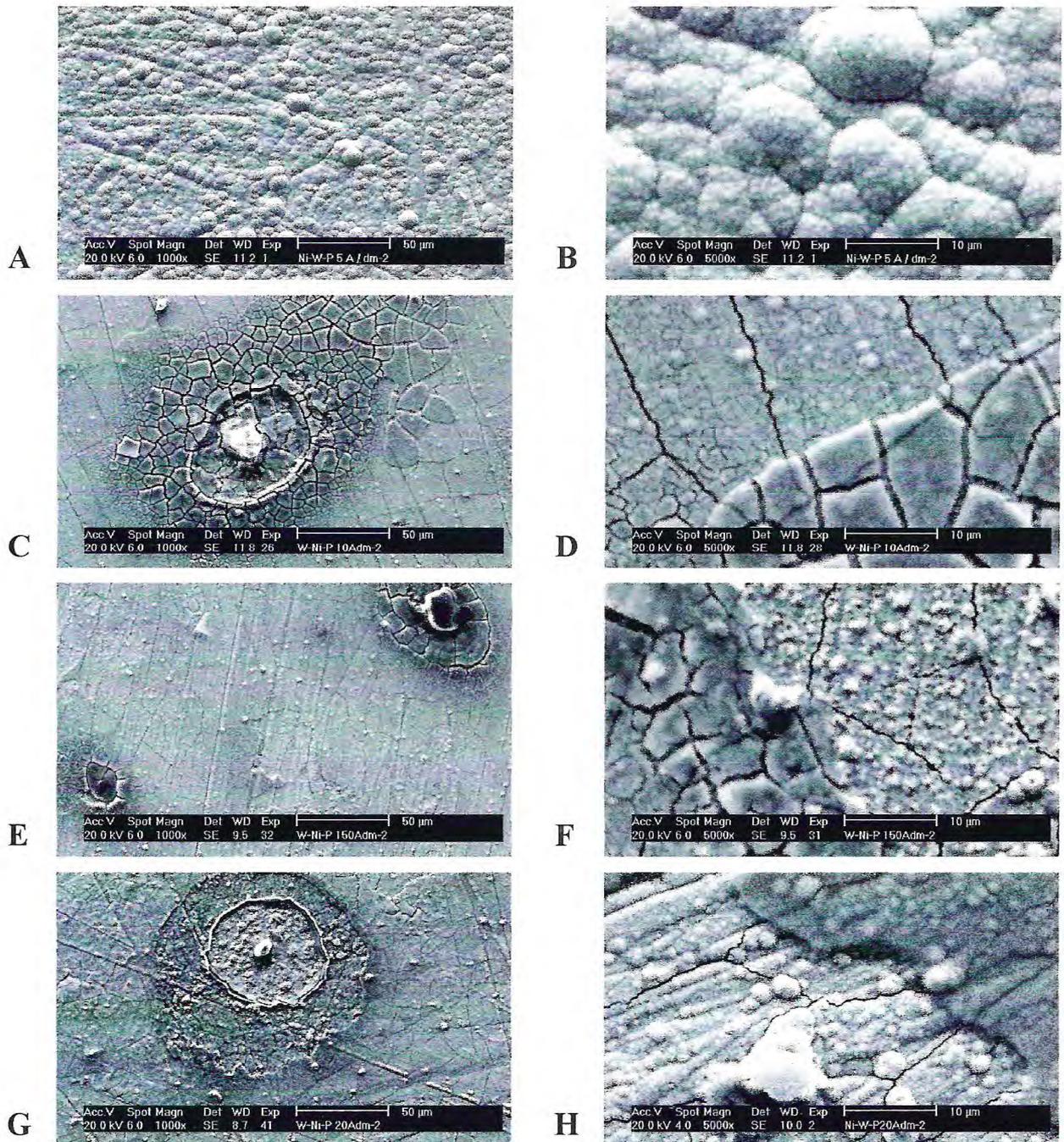


Figura 4.8. Micrografias superficiais das ligas obtidas por microscopia eletrônica de varredura em *duplicata* com aumentos de 1000 e 5000x. (A) e (B) - $Ni_{65}W_{20}P_{15}$ obtida com 50 mA cm^{-2} ; (C) e (D) - $Ni_{60}W_{23}P_{17}$ obtida com 100 mA cm^{-2} ; (E) e (F) - $Ni_{62}W_{22}P_{16}$ obtida com 150 mA cm^{-2} ; (G) e (H) - $Ni_{61}W_{22}P_{17}$ obtida com 200 mA cm^{-2} .

4.7. AVALIAÇÃO DA PRESENÇA OU AUSÊNCIA DE ESTRUTURA CRISTALINA NAS LIGAS DE Ni-Cr-P E Ni-W-P

A análise estrutural das ligas foi feita por Difração de Raios-X e teve como finalidade confirmar a amorficidade das mesmas. Como as ligas foram obtidas sobre um substrato de cobre, fez-se necessário identificar os ângulos de difração no difratograma do cobre na faixa de 2θ estudada, para que se pudesse identificar nos difratogramas das ligas a interferência do substrato. As **Figuras 4.9** e **4.10** mostram os difratogramas obtidos das ligas de Ni-Cr-P e de Ni-W-P, respectivamente, e os três ângulos de difração do cobre, obtidos do banco de dados (item 3.2.5). Os difratogramas das ligas não apresentaram nenhum pico que possa ser atribuído às mesmas, sendo observado para os sistemas Ni-Cr-P somente a ocorrência de um pico largo entre 40 e 50 graus e para os sistemas Ni-W-P a ocorrência de três picos referentes ao substrato. A presença destes picos do substrato nos difratogramas das ligas de Ni-W-P foi atribuída às baixas espessuras de camadas destas ligas, conforme mostrado na **Tabela 4.2**. Estes resultados demonstram que todas as ligas em estudo são caracterizadas pela ausência de cristalinidade. Esta ausência de cristalinidade foi atribuída aos elevados teores de fósforo nas mesmas e está em concordância com os dados da literatura, onde são previstos que teores de metalóides acima de 12% em átomos são suficientes para promover a amorfização das mesmas²⁴.

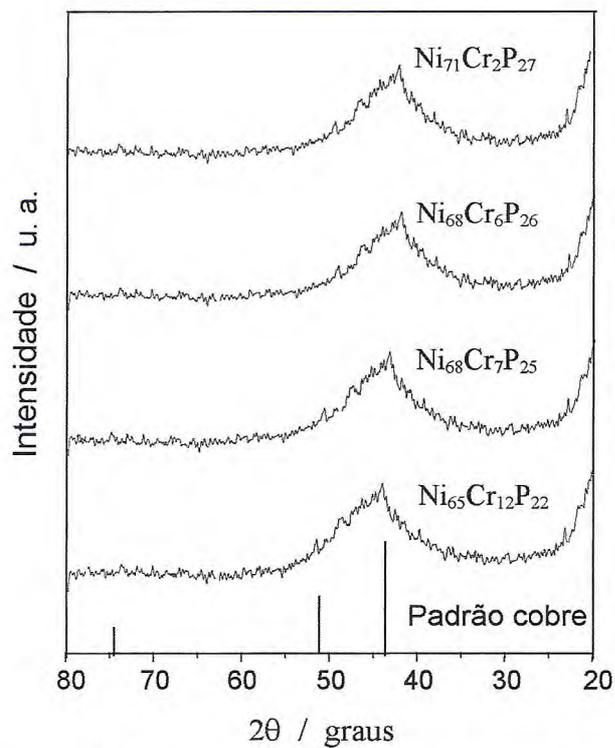


Figura 4.9. Difratomogramas obtidos para as ligas de Ni-Cr-P obtidas eletroquimicamente com diferentes composições químicas.

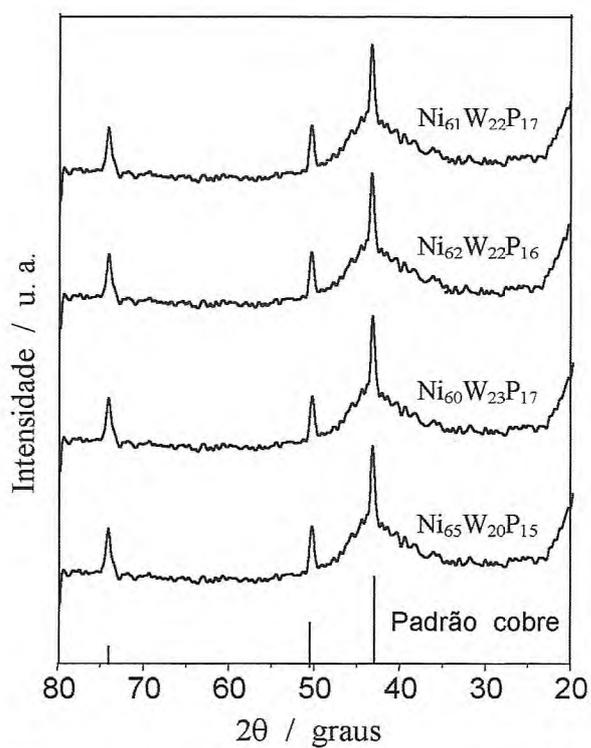


Figura 4.10. Difratomogramas obtidos para as ligas de Ni-W-P obtidas eletroquimicamente com diferentes composições químicas.

4.8. ESTUDO DE CORROSÃO DAS LIGAS DE Ni-Cr-P E Ni-W-P POR POLARIZAÇÃO LINEAR POTENCIODINÂMICA

Curvas de polarização potenciodinâmicas foram obtidas em meio de NaCl 0,1 mol L⁻¹ e Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ com a finalidade de avaliar a resistência à corrosão das ligas de Ni-Cr-P e Ni-W-P em meio aquoso, simulando ambientes marinhos e industriais, respectivamente. Estes experimentos permitiram a obtenção dos coeficientes de Tafel anódicos e catódicos, potenciais de corrosão e resistências de polarização das mesmas. As **Figuras 4.11 e 4.12** mostram curvas de polarização típicas das ligas de Ni-Cr-P obtidas em meio de cloreto e de sulfato, respectivamente^{23,24}.

Verifica-se, de um modo geral, um comportamento semelhante exibido pelas ligas em ambos os meios, com um deslocamento gradual nos potenciais de corrosão para valores mais positivos para as ligas com maiores teores de cromo em sua composição, indicando, assim, que a incorporação deste elemento à camada, acentua o caráter nobre das mesmas. Observa-se ainda, nos ramos anódicos, que estas ligas apresentam um comportamento típico de dissolução ativa em ambos os meios. Contudo, após a realização dos ensaios, nenhuma alteração visual foi observada nas soluções eletrolíticas utilizadas ou nas superfícies das camadas, indicando baixa dissolução na faixa de potencial estudadas.

O aumento dos potenciais de corrosão com o aumento do teor de cromo nas ligas está de acordo com os relatos da literatura²³. Contudo, vale salientar que além da composição química, a microestrutura das ligas também pode influenciar significativamente estes resultados. Assim, não se pode afirmar que os resultados acima estão relacionados apenas à composição, pois as ligas com menores teores de cromo foram obtidas a densidades de corrente mais elevadas e apresentam maiores teores de níquel e de fósforo e, como consequência, uma maior densidade de defeitos, como foi demonstrado pela análise morfológica das mesmas. A literatura tem relatado que o comportamento anódico mais comum observado para as ligas amorfas é o do tipo “quase-passivo”, onde imediatamente após os potenciais de corrosão as curvas exibem características de dissolução ativa e logo em seguida tendem a manter a corrente constante em um intervalo de potencial. Mas este comportamento não foi observado para as ligas de Ni-Cr-P, nestes experimentos^{45,50}.

As **Tabelas 4.3 e 4.4** mostram os coeficientes de Tafel anódicos e catódicos das ligas de Ni-Cr-P nos meios estudados. Estes coeficientes apresentaram valores muito semelhantes nos ramos anódicos (≈ -300 mV dec⁻¹) e nos catódicos (≈ 300 mV dec⁻¹) e portanto, sugerem que, apesar das diferenças morfológicas e de composição das ligas, não há

mudança de mecanismo da reação catódica de redução de oxigênio no ramo catódico e no mecanismo das reações anódicas.

As **Figuras 4.13 e 4.14** mostram, respectivamente, a variação dos potenciais de corrosão e resistências de polarização das ligas de Ni-Cr-P em função do teor de cromo nas mesmas. Observa-se valores muito semelhantes de resistências de polarização em ambos os meios estudados, ocorrendo o mesmo em relação aos potenciais de corrosão. Contudo, um aumento do teor de cromo nas ligas promove simultaneamente um aumento gradual, ainda que pequeno, das resistências de polarização e dos potenciais de corrosão, confirmando mais uma vez o aumento do caráter nobre com o aumento do percentual de cromo na camada.

As **Figuras 4.15 e 4.16** mostram as curvas de polarização potenciodinâmica das ligas de Ni-W-P, obtidas em meio de cloreto ($\text{NaCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e de sulfato ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$), respectivamente. Observa-se nestas figuras, um comportamento semelhante exibido pelas ligas em ambos os meios, onde as ligas com menores teores de tungstênio apresentaram potenciais de corrosão mais positivos. Os ramos anódicos das curvas, e de forma mais acentuada as obtidas em meio de cloreto, apresentam características típicas de um estado “quase-passivo”, o que de acordo com a literatura é o comportamento mais comum exibido pelas LMA, como citado acima. Após a realização dos ensaios, também não foram observadas alterações visuais nas soluções eletrolíticas utilizadas ou nas ligas, indicando baixa dissolução nas faixas de potencial estudadas, como ocorreu com os sistemas Ni-Cr-P.

A literatura tem relatado que ligas metalúrgicas e autocatalíticas, com teores mais elevados de tungstênio, tendem a exibir um caráter mais nobre, o que não ocorreu com as ligas em estudo^{33,60}. Entretanto, este fato não deve ser associado somente à composição química, pois as ligas mais ricas em tungstênio foram obtidas em densidades de corrente mais elevadas e a análise morfológica (item 4.6) mostrou que estas apresentavam sérios defeitos estruturais, com superposição de camadas e micro-trincas. Assim, os resultados obtidos nestes ensaios possivelmente estão relacionados à presença destes defeitos na liga.

As **Tabelas 4.5 e 4.6** mostram os coeficientes de Tafel catódicos das ligas de Ni-W-P obtidos a partir das curvas de polarização nos meios estudados. Os coeficientes de Tafel anódicos não foram determinados porque o comportamento das curvas nos ramos anódicos (“quase-passivo”), conduziria a uma imprecisão nas medidas, uma vez que o método utilizado neste estudo foi o da extrapolação da reta de Tafel. Os resultados revelam que estas ligas apresentam valores médios de coeficiente de Tafel muito semelhantes nos ramos catódicos ($\approx -430 \text{ mV dec}^{-1}$) em ambos os meios estudados, sugerindo a ocorrência dos

mesmos mecanismos das reações de redução de oxigênio nos ramos catódicos, em meio de cloreto e de sulfato.

As Figuras 4.17 e 4.18 mostram, respectivamente, as variações dos potenciais de corrosão e das resistências de polarização das ligas de Ni-W-P em função do teor de tungstênio nas mesmas. A análise dos resultados revela que a liga $\text{Ni}_{65}\text{W}_{20}\text{P}_{15}$ apresenta valores de potenciais de corrosão mais positivos que os das demais, o mesmo ocorrendo em relação às resistências de polarização. Estes resultados sugerem que o caráter mais nobre desta liga está correlacionado à morfologia, enquanto que o caráter menos nobre exibido pelas demais está associado aos defeitos estruturais (microtrincas) das mesmas.

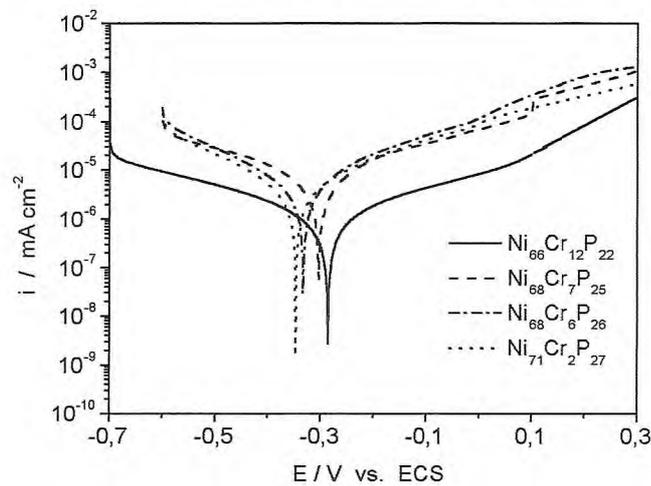


Figura 4.11. Curvas de polarização comparativas dos potenciais de corrosão das ligas de Ni-Cr-P em função do teor de cromo em meio de cloreto (NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$).

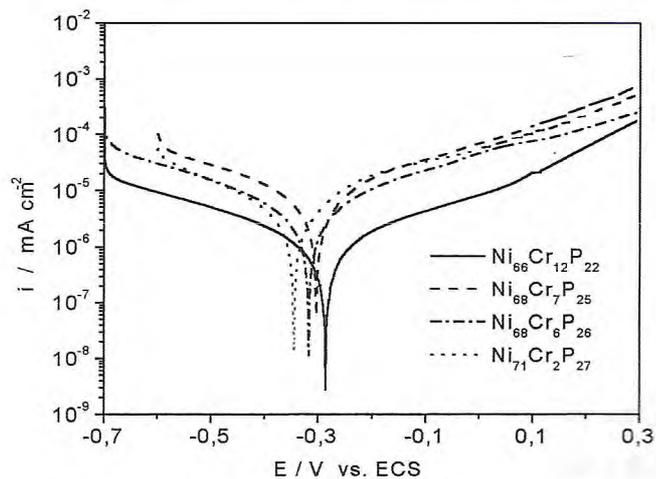


Figura 4.12. Curvas de polarização comparativas dos potenciais de corrosão das ligas de Ni-Cr-P em função do teor de cromo em meio de sulfato (Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$).

Tabela 4.3. Coeficientes de Tafel anódicos e catódicos derivados das curvas de polarização das ligas de Ni-Cr-P obtidas em meio de NaCl 0,1 mol L⁻¹.

Liga	Tafel anódico / mV dec ⁻¹	Tafel catódico / mV dec ⁻¹
Ni ₆₆ Cr ₁₂ P ₂₂	-310	301
Ni ₆₈ Cr ₇ P ₂₅	-330	318
Ni ₆₈ Cr ₆ P ₂₆	-350	330
Ni ₇₁ Cr ₂ P ₂₇	-320	302

Tabela 4.4. Coeficientes de Tafel anódicos e catódicos derivados das curvas de polarização das ligas de Ni-Cr-P obtidas em meio de Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹.

Liga	Tafel anódico / mV dec ⁻¹	Tafel catódico / mV dec ⁻¹
Ni ₆₆ Cr ₁₂ P ₂₂	-270	287
Ni ₆₈ Cr ₇ P ₂₅	-297	289
Ni ₆₈ Cr ₆ P ₂₆	-286	292
Ni ₇₁ Cr ₂ P ₂₇	-301	274

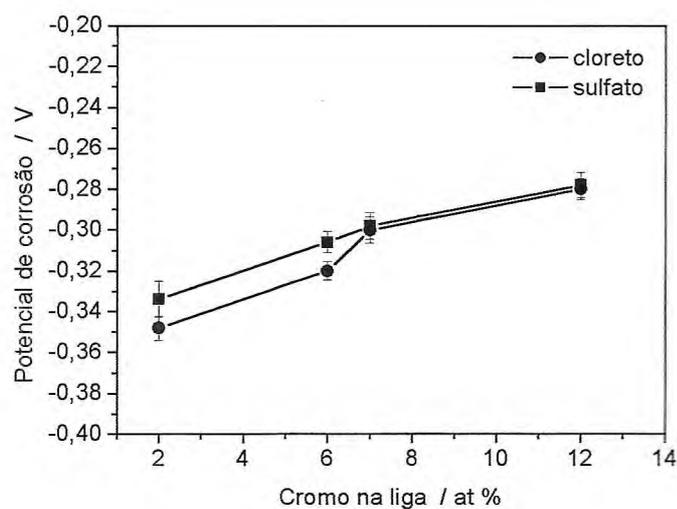


Figura 4.13. Curvas comparativas dos potenciais de corrosão em função do percentual de cromo nas ligas de Ni-Cr-P obtidas em meio de cloreto (NaCl 0,1 mol L⁻¹) e de sulfato (Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹).

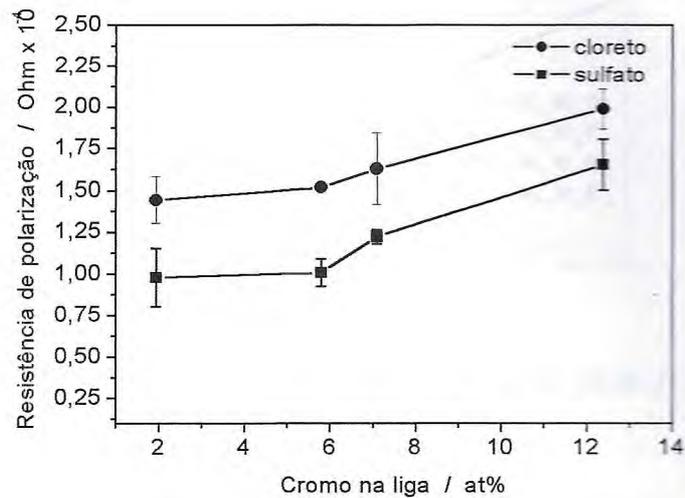


Figura 4.14. Curvas comparativas das resistências de polarização em função do percentual de cromo nas ligas de Ni-Cr-P obtidas em meio de cloreto ($\text{NaCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e de sulfato ($\text{Na}_2\text{SO}_4 0,1 \text{ mol L}^{-1}$).

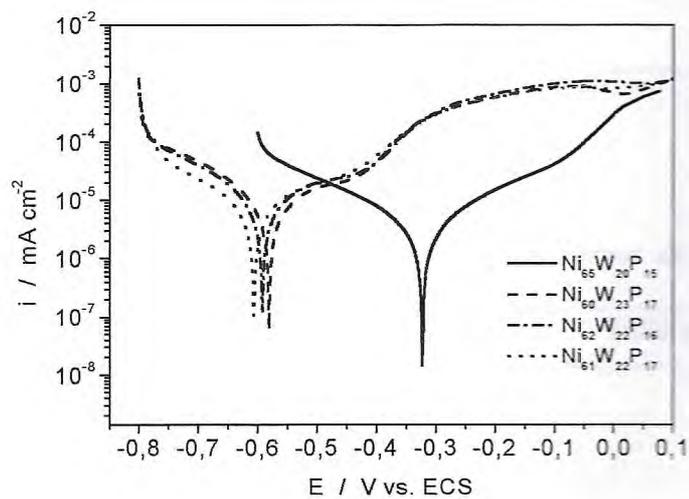


Figura 4.15. Curvas de polarização comparativas das ligas de Ni-W-P em meio de cloreto ($\text{NaCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$).

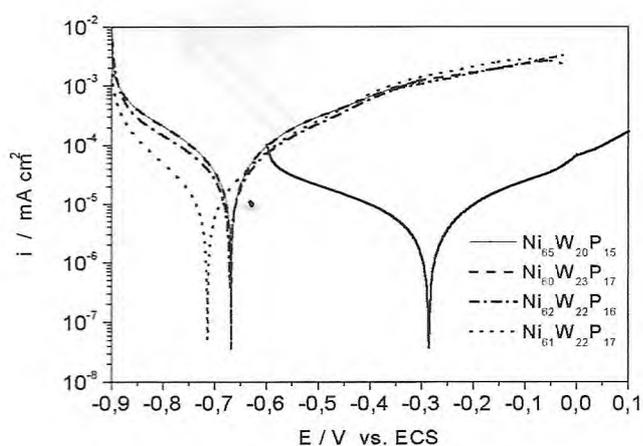


Figura 4.16. Curvas de polarização comparativas das ligas de Ni-W-P em meio de sulfato (Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$).

Tabela 4.5. Coeficientes de Tafel catódicos derivados das curvas de polarização para as ligas de Ni-W-P obtidas em meio de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Liga	Tafel catódico / mV dec^{-1}	Tafel anódico / mV dec^{-1}
$\text{Ni}_{65}\text{W}_{20}\text{P}_{15}$	-436	-
$\text{Ni}_{60}\text{W}_{23}\text{P}_{17}$	-431	-
$\text{Ni}_{62}\text{W}_{22}\text{P}_{16}$	-438	-
$\text{Ni}_{61}\text{W}_{22}\text{P}_{17}$	-454	-

Tabela 4.6. Coeficientes de Tafel catódicos derivados das curvas de polarização para as ligas de Ni-W-P obtidas em meio de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Liga	Tafel catódico / mV dec^{-1}	Tafel anódico / mV dec^{-1}
$\text{Ni}_{65}\text{W}_{20}\text{P}_{15}$	-406	-
$\text{Ni}_{60}\text{W}_{23}\text{P}_{17}$	-422	-
$\text{Ni}_{62}\text{W}_{22}\text{P}_{16}$	-419	-
$\text{Ni}_{61}\text{W}_{22}\text{P}_{17}$	-460	-

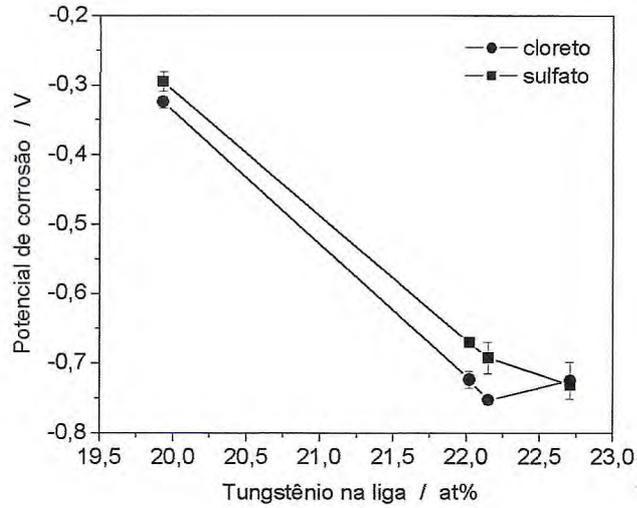


Figura 4.17. Curvas comparativas dos potenciais de corrosão em função do percentual de tungstênio nas ligas de Ni-W-P obtidas em meio de cloreto ($\text{NaCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e de sulfato ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$).

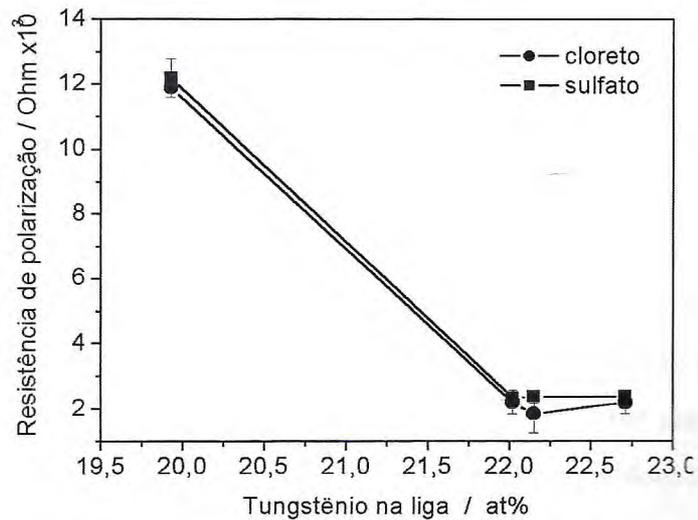


Figura 4.18. Curvas comparativas das resistências de polarização em função do percentual de tungstênio nas ligas de Ni-W-P obtidas em meio de cloreto ($\text{NaCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e de sulfato ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$).

4.9. SELEÇÃO DAS LIGAS DE Ni-Cr-P E DE Ni-W-P PARA ANÁLISES COMPARATIVAS COM O REVESTIMENTO DE CROMO DURO

A avaliação dos resultados obtidos nos experimentos realizados até o presente conduziu à seleção das ligas $Ni_{66}Cr_{12}P_{22}$ e $Ni_{65}W_{20}P_{15}$, pois dentre as ligas avaliadas de cada sistema e obtidas com a mesma carga aplicada, estas apresentaram as maiores espessuras de camada e eficiências de corrente catódica. Já as análises morfológicas superficiais mostraram que estas apresentaram as melhores características, em relação à uniformidade e ausência de defeitos. Os dados obtidos nos ensaios eletroquímicos mostraram que estas ligas, comparativamente às demais de seus respectivos sistemas, exibem um caráter mais nobre, pois apresentaram valores de potenciais de corrosão mais positivos e resistências de polarização mais elevadas, sendo, portanto, as mais resistentes a corrosão nos meios estudados. Assim, a partir deste estágio, serão apresentados os resultados experimentais das análises comparativas entre estas ligas e o cromo duro industrial.

4.10. ANÁLISE VISUAL DOS DEPÓSITOS DE CROMO DURO

Os revestimentos de cromo apresentaram uma superfície semi-brilhante, aderente, uniforme e também não foram observados visualmente quaisquer defeitos.

4.11. ESPECTRO DE EDX CARACTERÍSTICO DO CROMO DURO

A **Figura 4.19** mostra um espectro de EDX característico dos depósitos de cromo duro com os picos referentes ao mesmo. Este espectro mostra o elevado grau de pureza da camada obtida, pois não foi observado nenhum pico referente a outro elemento metálico. O pico de oxigênio observado provavelmente está associado à oxidação da camada pela exposição natural ao ar.

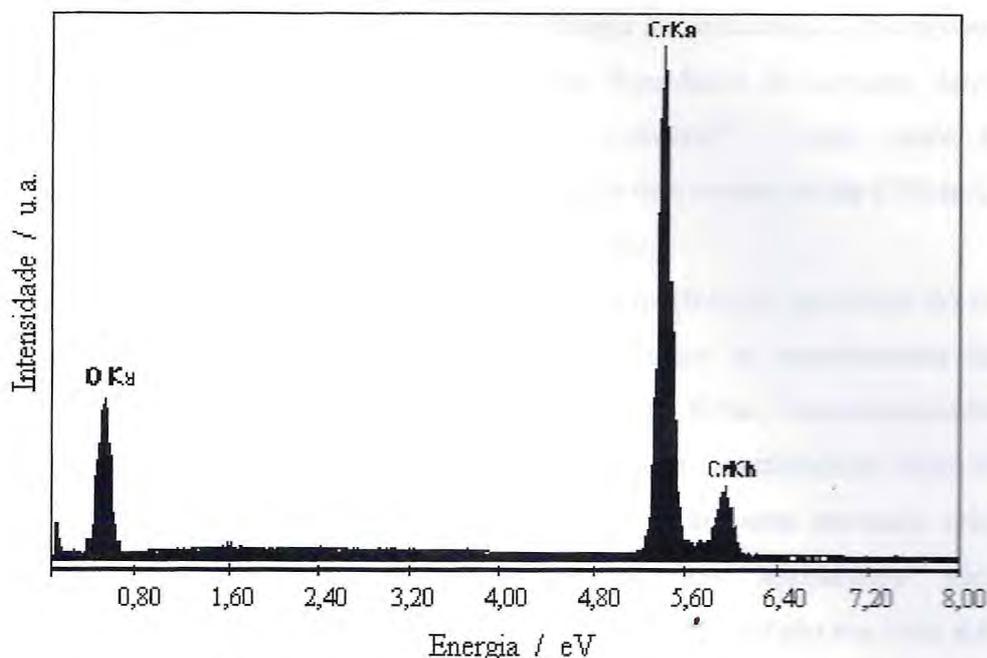


Figura 4.19. Espectro de energia dispersiva de raios-X típico do cromo, obtido sobre substrato de cobre.

4.12. ANÁLISE COMPARATIVA DA MORFOLOGIA SUPERFICIAL E DA SEÇÃO TRANSVERSAL DO CROMO DURO E DAS LIGAS $\text{Ni}_{66}\text{Cr}_{12}\text{P}_{22}$ E $\text{Ni}_{65}\text{W}_{20}\text{P}_{15}$

A **Figura 4.20** mostra as micrografias superficiais em duplicata dos revestimentos de cromo duro. Estas micrografias mostram uma estrutura predominantemente dendrítica ou micro-fibrilar com pequenos nódulos dispersos em toda a extensão do depósito.

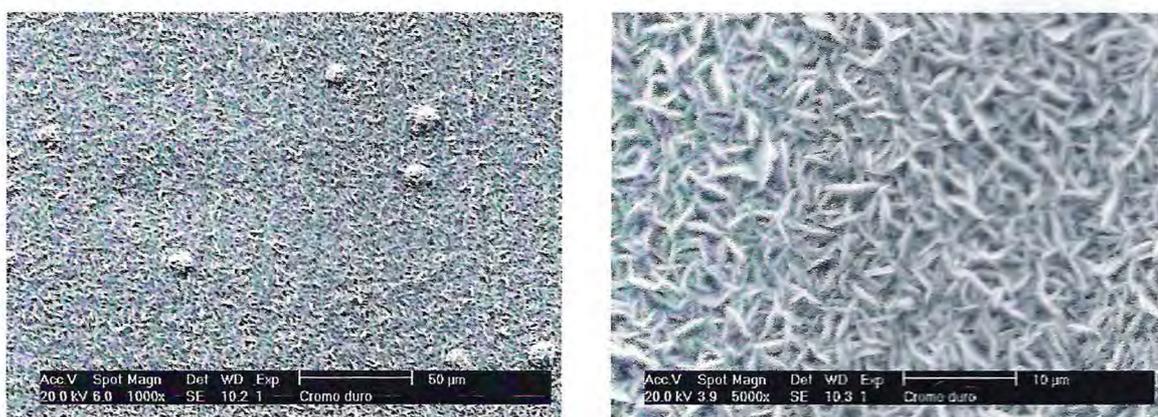


Figura 4.20. Micrografias superficiais dos revestimentos de cromo duro obtidas por microscopia eletrônica de varredura com aumentos de 1000 e 5000x.

De acordo com a literatura, esta morfologia é característica dos revestimentos de cromo duro obtidos em valores de baixas a médias densidades de corrente, dentro da faixa operacional dos revestimentos de cromo duro industrial⁶¹. Como, neste trabalho, a eletrodeposição do cromo duro foi feita com densidade de corrente média (350 mA cm^{-2}), este resultado está de acordo com as informações da literatura.

Relativamente à análise comparativa entre a morfologia superficial do cromo e das ligas $\text{Ni}_{66}\text{Cr}_{12}\text{P}_{22}$ e $\text{Ni}_{65}\text{W}_{20}\text{P}_{15}$, pode-se afirmar que todos os revestimentos são bastante uniformes e compactos e não apresentam defeitos como falhas, descontinuidades e microfissuras. Contudo, o revestimento de cromo duro apresenta características muito distintas em relação às ligas selecionadas, pois, enquanto este apresenta uma estrutura cristalina bem definida e predominantemente micro-fibrilar, as ligas apresentam microestrutura predominantemente nodular e caráter amorfo, como ficou demonstrado nos itens 4.6 e 4.7.

As micrografias das seções transversais do cromo duro e das ligas $\text{Ni}_{66}\text{Cr}_{12}\text{P}_{22}$ e $\text{Ni}_{65}\text{W}_{20}\text{P}_{15}$ são mostradas nas Figuras 4.21, 4.22 e 4.23, respectivamente. Estas micrografias revelam que ambas as ligas e o revestimento de cromo duro são muito compactos e não exibem defeitos internos como descontinuidades, vazios e micro-trincas. Adicionalmente, exibem boa uniformidade de espessura ao longo da superfície do substrato. Estas características são determinantes por estarem relacionadas às propriedades mecânicas e de resistência à corrosão destes eletrodépósitos e, neste sentido, as ligas amorfas equiparam-se ao revestimento de cromo duro.



Figura 4.21. Micrografia da seção transversal do revestimento de cromo obtida por microscopia eletrônica de varredura.

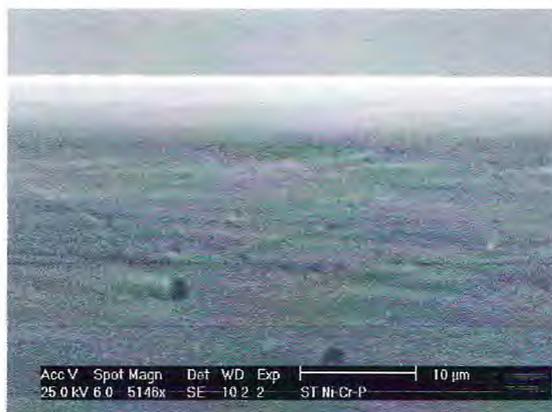


Figura 4.22. Micrografia da seção transversal da liga $Ni_{66}Cr_{12}P_{22}$ obtida por microscopia eletrônica de varredura.



Figura 4.23. Micrografia da seção transversal da liga $Ni_{65}W_{20}P_{15}$ obtida por microscopia eletrônica de varredura.

4.13. ANÁLISE COMPARATIVA DA EFICIÊNCIA DE CORRENTE CATÓDICA DO CROMO DURO COM AS LIGAS $Ni_{66}Cr_{12}P_{22}$ E $Ni_{65}W_{20}P_{15}$

A eficiência de corrente catódica do revestimento de cromo duro foi calculada a partir de medidas de espessura de camadas obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura. Os resultados mostraram que este exibe uma eficiência de corrente catódica de 10,5% e espessura de camada de 7,0 μm . Este resultado está em concordância com o recente trabalho de SHIPWAY e colaboradores², onde são comparadas as propriedades de resistência ao desgaste das ligas de Co-W e Co-W-Fe com as do cromo duro. Estes autores encontraram que a eficiência de corrente do cromo não ultrapassa 15%. As informações da literatura sobre os fatores que contribuem para estes baixos valores de eficiência de corrente catódica já foram mencionados anteriormente.

Comparando os valores de eficiências de corrente e de espessuras de camada das ligas selecionadas (**Tabelas 4.1 e 4.2**) com os do cromo duro, verifica-se que, embora a eficiência de corrente do cromo seja muito baixa, supera a das ligas. A espessura de camada deste também é significativamente maior que a da liga $\text{Ni}_{65}\text{W}_{20}\text{P}_{15}$, sendo da mesma ordem de grandeza que a da liga $\text{Ni}_{66}\text{Cr}_{12}\text{P}_{22}$.

Estes resultados sugerem que, nas condições estabelecidas neste trabalho, são obtidas ligas $\text{Ni}_{66}\text{Cr}_{12}\text{P}_{22}$ com espessuras de camadas equivalentes às dos revestimentos de cromo duro a partir da mesma carga aplicada. Por outro lado, a obtenção de ligas $\text{Ni}_{65}\text{W}_{20}\text{P}_{15}$ com espessuras de camada equivalentes aos eletrodepósitos de cromo duro, requerem a aplicação de uma carga maior, ou seja, maior tempo de eletrodeposição.

4.14. ESTUDO DE CORROSÃO COMPARATIVO ENTRE O CROMO DURO E AS LIGAS $\text{Ni}_{66}\text{Cr}_{12}\text{P}_{22}$ E $\text{Ni}_{65}\text{W}_{20}\text{P}_{15}$ POR CURVAS DE POLARIZAÇÃO

As **Figuras 4.24 e 4.25** mostram as curvas de polarização potenciodinâmica do cromo duro e das ligas $\text{Ni}_{66}\text{Cr}_{12}\text{P}_{22}$ e $\text{Ni}_{65}\text{W}_{20}\text{P}_{15}$ obtidas em meio de cloreto e de sulfato, respectivamente. Já a **Tabela 4.7** mostra os valores de potenciais de corrosão e de resistências de polarização do cromo duro e das ligas em ambos os meios. Os valores de potencial de corrosão encontrados para o cromo estão em conformidade com os apresentados na literatura¹. As considerações a respeito do comportamento das ligas mostrado nas curvas em ambos os meios já foram feitas no item 4.8. As curvas referentes ao revestimento de cromo mostram que o mesmo exibe um comportamento semelhante em meio de cloreto e de sulfato, inclusive exibindo o mesmo potencial, e neste sentido assemelha-se ao comportamento da liga $\text{Ni}_{66}\text{Cr}_{12}\text{P}_{22}$. Contudo, as ligas apresentam potenciais de corrosão mais positivos do que o cromo tanto em meio de cloreto como em meio de sulfato, indicando um caráter ligeiramente mais nobre das mesmas. Os valores de resistência de polarização das ligas e do cromo são da mesma ordem de grandeza.

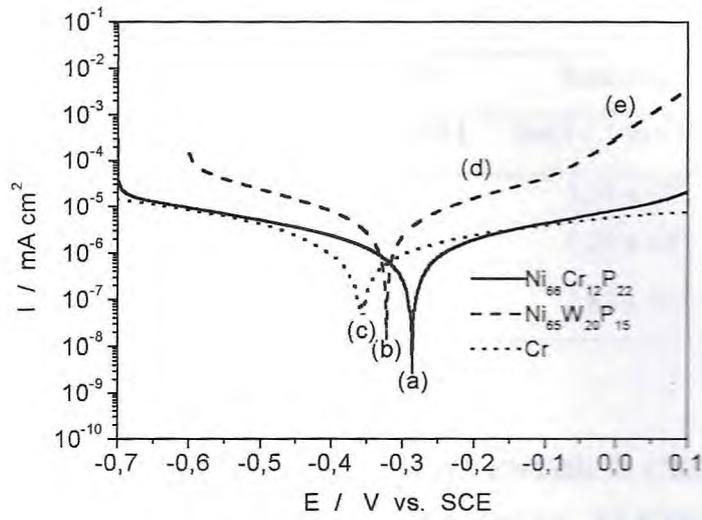


Figura 4.24. Curvas de polarização comparativas da liga selecionada $Ni_{66}Cr_{12}P_{22}$ e $Ni_{65}W_{20}P_{15}$ e do cromo duro, obtidas em meio de cloreto ($NaCl\ 0,1\ mol\ L^{-1}$).

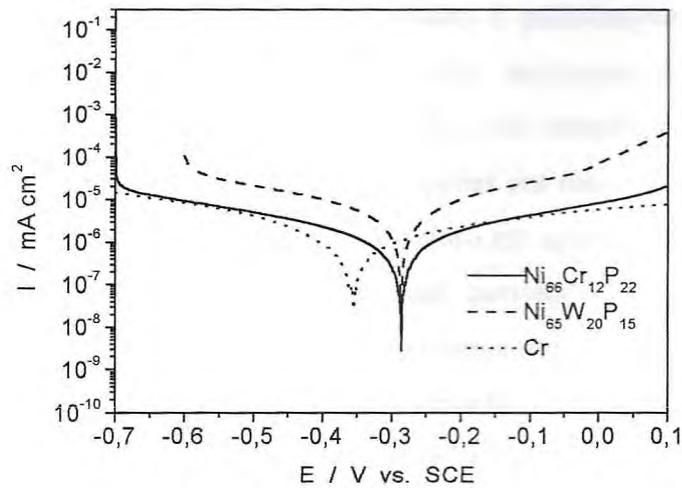


Figura 4.25. Curvas de polarização das ligas $Ni_{66}Cr_{12}P_{22}$ e $Ni_{65}W_{20}P_{15}$ e do cromo duro, obtidas em meio de sulfato ($Na_2SO_4\ 0,1\ mol\ L^{-1}$).

Tabela 4.7. Valores de Potenciais de corrosão e resistências de polarização das ligas Ni₆₆Cr₁₂P₂₂ e Ni₆₅W₂₀P₁₅ e do cromo duro, obtidos das curvas de polarização em meio de cloreto e de sulfato.

Revestimento	Potenciais de corrosão / V		Resistências de polarização / Ω	
	NaCl 0,1 mol L ⁻¹	Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹	NaCl 0,1 mol L ⁻¹	Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹
Ni ₆₆ Cr ₁₂ P ₂₂	-0,28	-0,28	1,74 x 10 ⁴	1,97 x 10 ⁴
Ni ₆₅ W ₂₀ P ₁₅	-0,32	0,29	1,22 x 10 ⁴	1,18 x 10 ⁴
Cromo	-0,35	0,35	1,83 x 10 ⁴	1,97 x 10 ⁴

4.15. ESTUDO DE CORROSÃO COMPARATIVO ENTRE O CROMO DURO E AS LIGAS Ni₆₆Cr₁₂P₂₂ E Ni₆₅W₂₀P₁₅ POR IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA SOB POLARIZAÇÃO

Os ensaios de impedância eletroquímica sob polarização foram feitos com as ligas amorfas Ni₆₆Cr₁₂P₂₂ e Ni₆₅W₂₀P₁₅ e com o depósito de cromo duro no intuito de avaliar a resistência à corrosão e obter informações mais detalhadas sobre a formação de possíveis produtos de corrosão superficiais quando submetidos a polarizações anódicas. Como os resultados obtidos a partir das curvas de polarização mostraram que o comportamento eletroquímico das ligas e do revestimento de cromo duro são semelhantes em ambos os meios estudados, os ensaios de impedância foram feitos apenas em meio de NaCl 0,1 mol L⁻¹. As medidas foram feitas para cada liga e para o cromo duro em quatro potenciais selecionados a partir das curvas de polarização. Estes potenciais correspondem, respectivamente, aos potenciais de circuito aberto das ligas amorfas e do cromo, indicadas na **Figura 4.24** por “a”, “b” e “c”, possíveis regiões de quase-passivação indicada por “d”, final da zona de quase-passivação e início da transpassivação indicado por “e” e dissolução correspondendo a 0,3 V, em uma região não mostrada na **Figura 4.24**.

As **Figuras 4.26 e 4.27** mostram os diagramas de impedância obtidos a partir das ligas e do cromo duro, nos quatro potenciais aplicados.

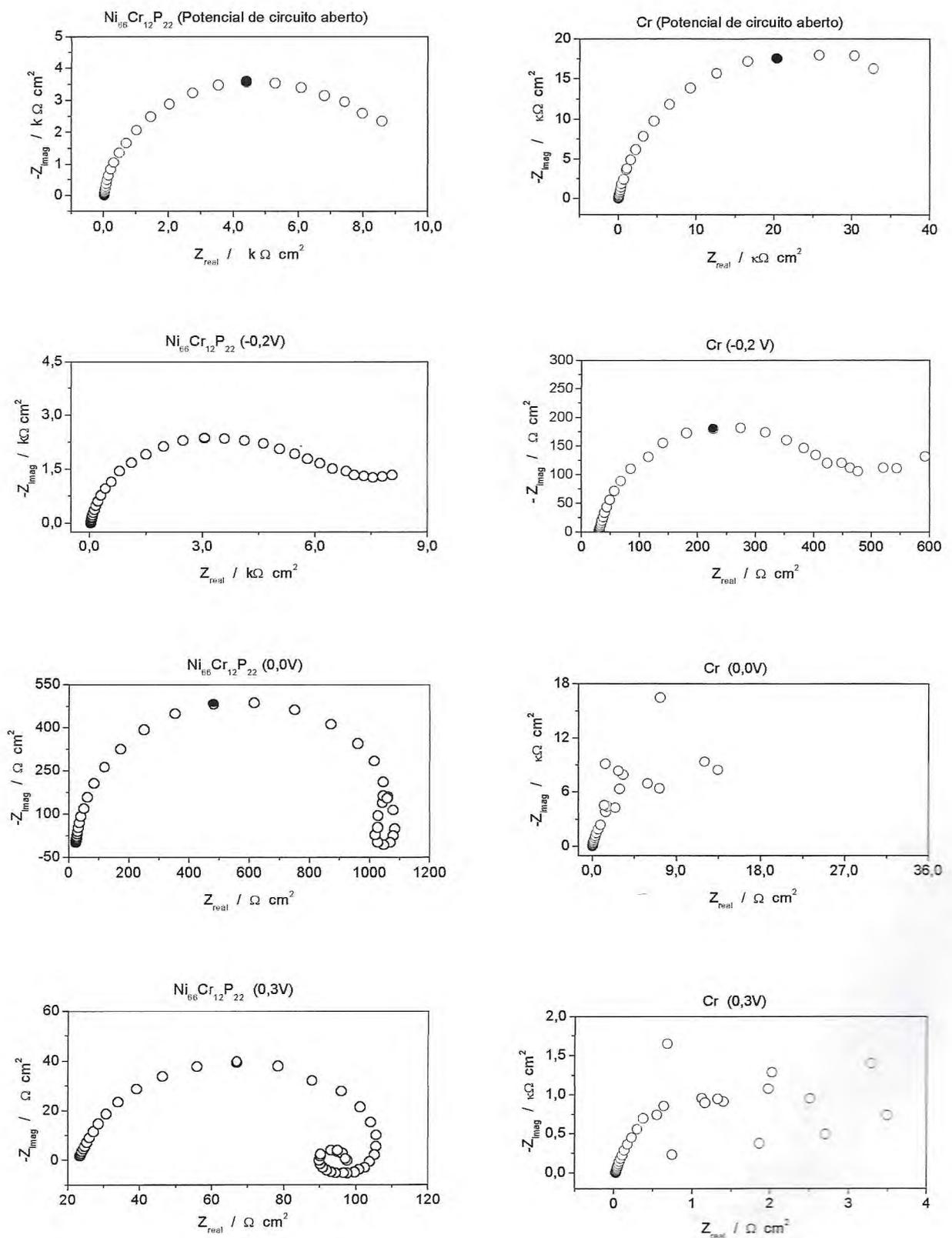


Figura 4.26. Diagramas de impedância eletroquímica obtidos a partir da liga amorfa $Ni_{66}Cr_{12}P_{22}$ e do cromo, sob polarização em potencial de circuito aberto, -0,2 V; 0,0 V e 0,3 V obtidas em meio de cloreto ($NaCl$ 0,1 mol L^{-1}).

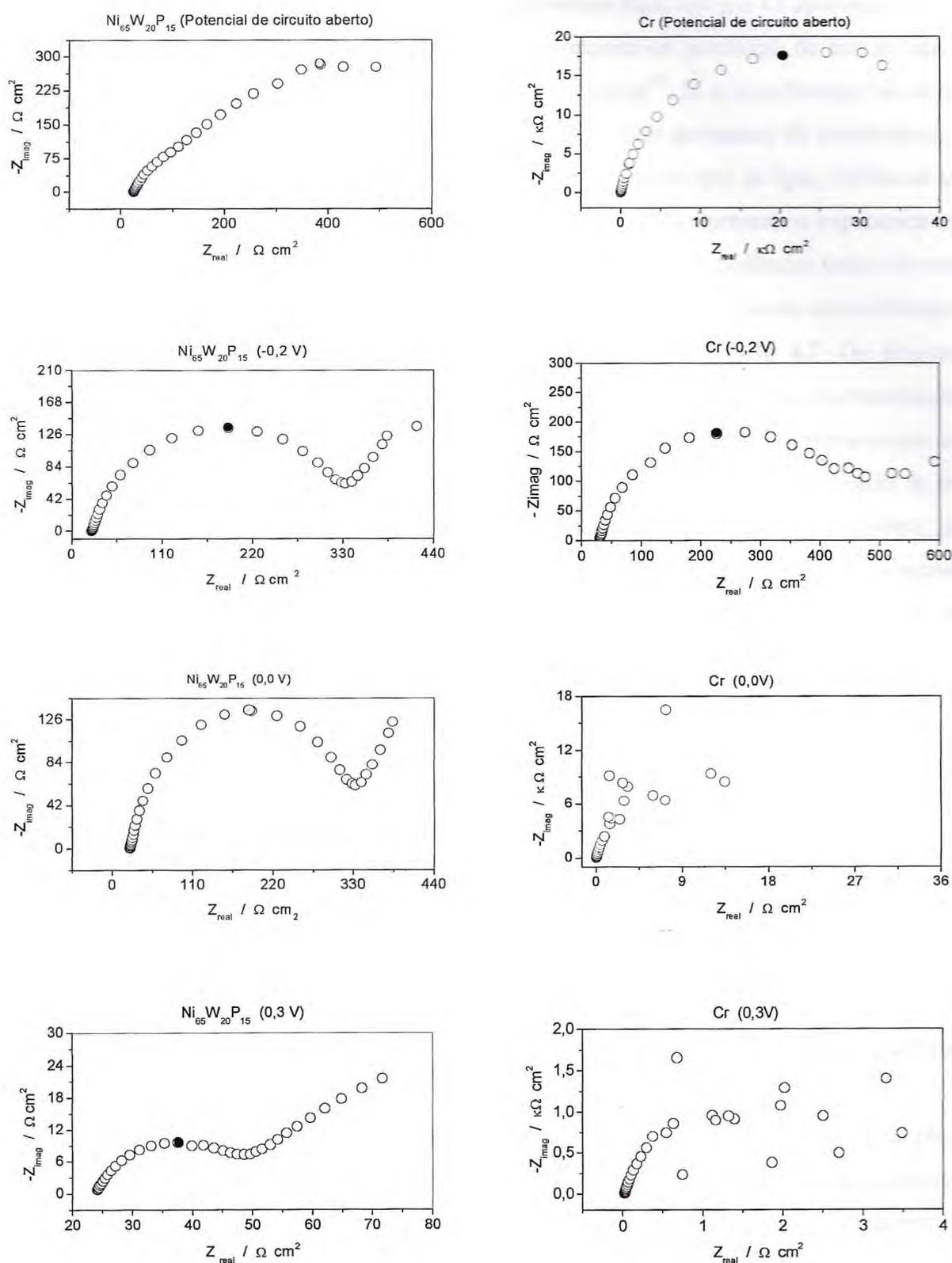


Figura 4.27. Diagramas de impedância eletroquímica obtidos a partir da liga amorfa e $Ni_{65}W_{20}P_{15}$ e do cromo, sob polarização em potencial de circuito aberto, -0,2 V; 0,0 V e 0,3 V obtidas em meio de cloreto ($NaCl$ 0,1 mol L^{-1}).

Estes diagramas mostram que os revestimentos $\text{Ni}_{66}\text{Cr}_{12}\text{P}_{22}$ e Cr apresentam apenas um único arco capacitivo quando obtidos nos seus respectivos potenciais de circuito aberto, caracterizando apenas um processo de transferência de carga¹⁵. Já o revestimento $\text{Ni}_{65}\text{W}_{20}\text{P}_{15}$ apresenta dois arcos capacitivos sobrepostos, indicando dois processos de transferência de carga. O cromo apresentou um valor de impedância total maior que as ligas, indicando uma menor tendência à dissolução nesta condição. A liga $\text{Ni}_{66}\text{Cr}_{12}\text{P}_{22}$ apresentou impedância total maior que a liga $\text{Ni}_{65}\text{W}_{20}\text{P}_{15}$ nesta mesma condição. Contudo, as impedâncias totais do cromo duro e das ligas são da mesma ordem de grandeza, estando em concordância as resistências de polarização obtidas nas curvas de polarização e mostradas na **Tabela 4.7**. Os diagramas obtidos a $-0,2$ V para o cromo duro e para a liga $\text{Ni}_{66}\text{Cr}_{12}\text{P}_{22}$ mais uma vez mostraram a formação de um único arco capacitivo. Já no caso da liga $\text{Ni}_{65}\text{W}_{20}\text{P}_{15}$, observa-se um arco bem definido na região de alta frequência e diminuição do arco observado na região de mais baixas frequências. Os valores de impedância total obtidos neste segundo experimento, para todos os revestimentos, não variaram significativamente em relação ao primeiro, indicando que, sob a influência do potencial aplicado de $-0,2$ V, os revestimentos ainda oferecem uma elevada resistência à corrosão.

Os diagramas referentes ao cromo, obtidos sob polarização de $0,0$ V e $0,3$ V, caracterizam-se por uma grande dispersão de pontos e uma queda substancial nos valores de impedância total, indicando uma forte dissolução da camada nestes potenciais. Já o espectro de impedância da liga $\text{Ni}_{66}\text{Cr}_{12}\text{P}_{22}$ obtido sob polarização de $0,0$ V é típico de dissolução de filmes superficiais e sugere que houve a formação destes na superfície das liga^{26, 35}. Verifica-se também, que sob a influência deste potencial, ocorre uma significativa redução da impedância total, indicando uma diminuição da resistência à corrosão e permitindo a dissolução da camada. Este processo de dissolução torna-se ainda mais evidente nos diagramas obtido em $0,3\text{V}$, onde mais uma vez o valor da impedância total diminui ainda mais acentuadamente.

O espectro de impedância da liga $\text{Ni}_{65}\text{W}_{20}\text{P}_{15}$ a $0,0$ V, é muito semelhante ao obtido sob polarização de $-0,2$ V, indicando que a resistência à corrosão da mesma permaneceu praticamente estável neste intervalo de potenciais. O espectro obtido a $0,3$ V, mostra uma redução da impedância total, possivelmente relacionada à dissolução da mesma.

Os resultados destes experimentos revelam que em meio de cloreto, inicialmente o cromo e as ligas exibem resistência semelhante à corrosão. Contudo, sob efeito de polarização, as ligas apresentam uma maior proteção à corrosão. Verifica-se ainda que a liga

liga $\text{Ni}_{65}\text{W}_{20}\text{P}_{15}$ apresenta elevada resistência à corrosão em um maior intervalo de potencial do que a liga $\text{Ni}_{66}\text{Cr}_{12}\text{P}_{22}$.

4.16. IDENTIFICAÇÃO DOS ESTADOS QUÍMICOS DE OXIDAÇÃO DOS CONSTITUINTES DAS LIGAS $\text{Ni}_{66}\text{Cr}_{12}\text{P}_{22}$ E $\text{Ni}_{65}\text{W}_{20}\text{P}_{15}$ POR ESPECTROSCOPIA FOTOELETRÔNICA DE RAIOS-X

As análises de XPS foram feitas com o objetivo de determinar qualitativamente o filme superficial formado sobre as ligas após os ensaios de corrosão e procurar obter uma melhor compreensão da formação destes em meio de cloreto. Assim, as ligas utilizadas neste estudo, foram previamente submetidas a ensaios de polarização potencioestática em $-0,2\text{ V}$ e $0,0\text{ V}$ conforme descrito no item 3.2.8.

A **Figura 4.28** mostra os espectros de XPS para a liga $\text{Ni}_{66}\text{Cr}_{12}\text{P}_{22}$ submetida a polarizações de $-0,2\text{ V}$ e $0,0\text{ V}$, referentes ao níquel. Os resultados mostram que quando a liga é submetida à polarização de $-0,2\text{ V}$, o mesmo apresenta-se como níquel metálico (Ni^0) e $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e quando a liga é submetida a um potencial de $0,0\text{ V}$, como níquel metálico (Ni^0) e Ni_2O_3 . Assim, verifica-se que este exibe estados de oxidação 0 e 2+ quando a liga é polarizada em potencial mais negativo e 0 e 3+ quando a liga é polarizada em um potencial mais positivo. As **Tabelas 4.8** e **4.9** mostram os parâmetros relacionados ao Ni e seus possíveis compostos na superfície da liga $\text{Ni}_{66}\text{Cr}_{12}\text{P}_{22}$.

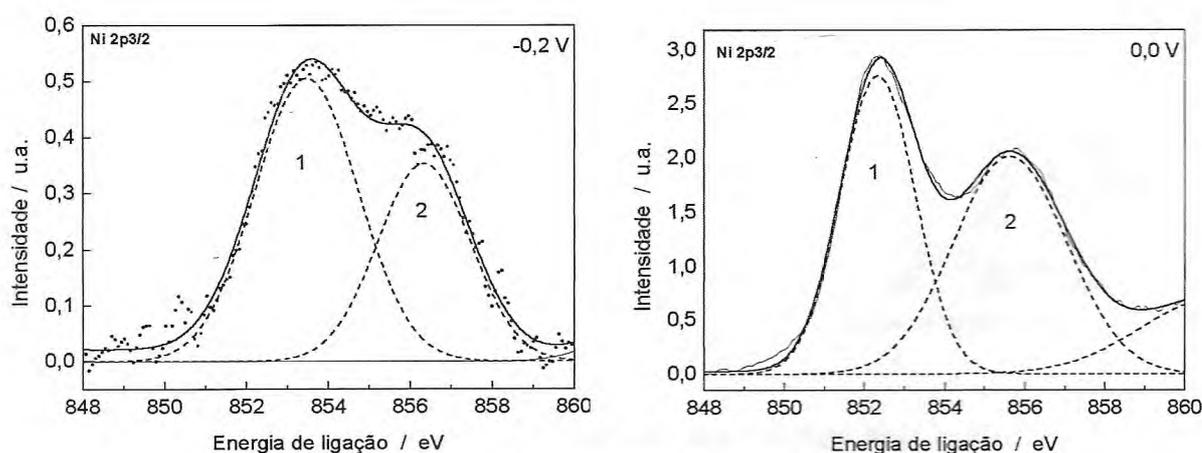


Figura 4.28. Espectros de XPS obtidos para a liga $\text{Ni}_{66}\text{Cr}_{12}\text{P}_{22}$, mostrando os possíveis estados químicos de oxidação do Ni na liga polarizada em $-0,2\text{ V}$ e $0,0\text{ V}$.

Tabela 4.8. Identificação dos estados de oxidação do Ni na superfície da liga $Ni_{66}Cr_{12}P_{22}$ submetida à polarização de $-0,2$ V.

Pico	Espectro	Energia / eV	Espécies
1	2p3/2	852,9	Ni
2	2p3/2	856,4	Ni(OH) ₂

Tabela 4.9. Identificação dos estados de oxidação do Ni na superfície da liga $Ni_{66}Cr_{12}P_{22}$ submetida à polarização de $0,0$ V.

Pico	Espectro	Energia / eV	Espécies
1	2p3/2	852,3	Ni
2	2p3/2	855,6	Ni ₂ O ₃

A **Figura 4.29** mostra os espectros de XPS para a liga $Ni_{66}Cr_{12}P_{22}$ submetida a polarizações de $-0,2$ V e $0,0$ V, referentes ao cromo. Observa-se que o cromo apresenta-se como Cr_2O_3 quando a liga é submetida a $-0,2$ V e a $0,0$ V e, portanto, em ambos os casos, exibe o mesmo estado de oxidação $3+$. Os parâmetros relacionados ao Cr e seus possíveis compostos na superfície da liga $Ni_{66}Cr_{12}P_{22}$ são mostrados nas **Tabelas 4.10 e 4.11**.

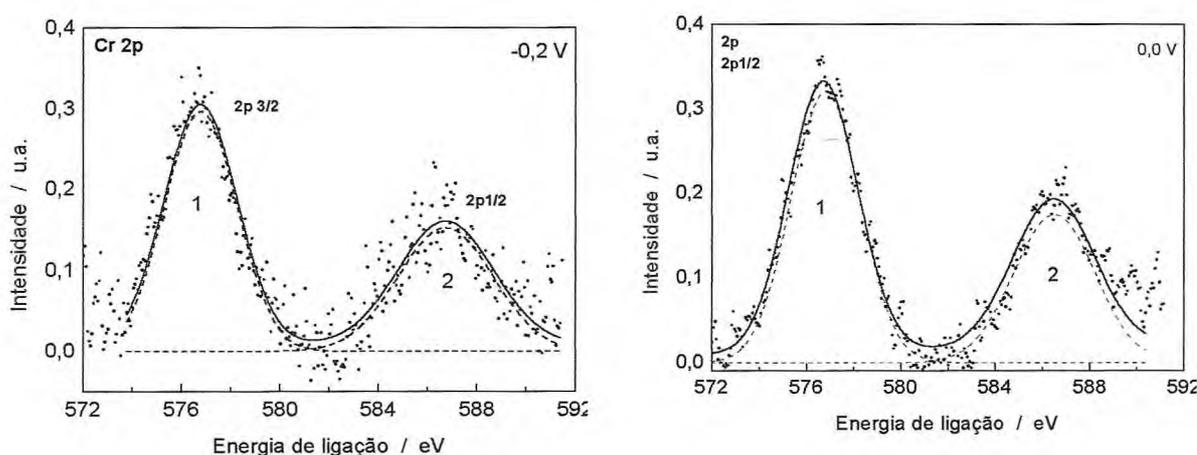


Figura 4.29. Espectros de XPS obtidos para a liga $Ni_{66}Cr_{12}P_{22}$, mostrando os possíveis estados químicos de oxidação do Cr na liga polarizada em $-0,2$ V e $0,0$ V.

Tabela 4.10. Identificação dos estados de oxidação do Cr na superfície da liga $Ni_{66}Cr_{12}P_{22}$ submetida à polarização de $-0,2$ V.

Pico	Espectro	Energia / eV	Espécies
1	2p	576,7	Cr_2O_3
2	2p1/2	586,2	Cr_2O_3

Tabela 4.11. Identificação dos estados de oxidação do Cr na superfície da liga $Ni_{66}Cr_{12}P_{22}$ submetida à polarização de $0,0$ V.

Pico	Espectro	Energia / eV	Espécies
1	2p	576,7	Cr_2O_3
2	2p1/2	586,2	Cr_2O_3

Em relação ao fósforo os resultados mostram que quando a liga é submetida à polarização de $-0,2$ V, este pode apresentar-se como fósforo elementar (P^0), NaH_2PO_4 , Na_3PO_3 e H_3PO_3 e quando a liga é polarizada a $0,0$ V, como P, NaH_2PO_4 e H_3PO_3 . Assim, em ambos os casos o fósforo possivelmente apresenta-se com estados de oxidações 0, 3+ e 5+.

As **Tabelas 4.12 e 4.13** mostram os parâmetros referentes ao P e seus possíveis compostos na superfície da liga $Ni_{66}Cr_{12}P_{22}$.

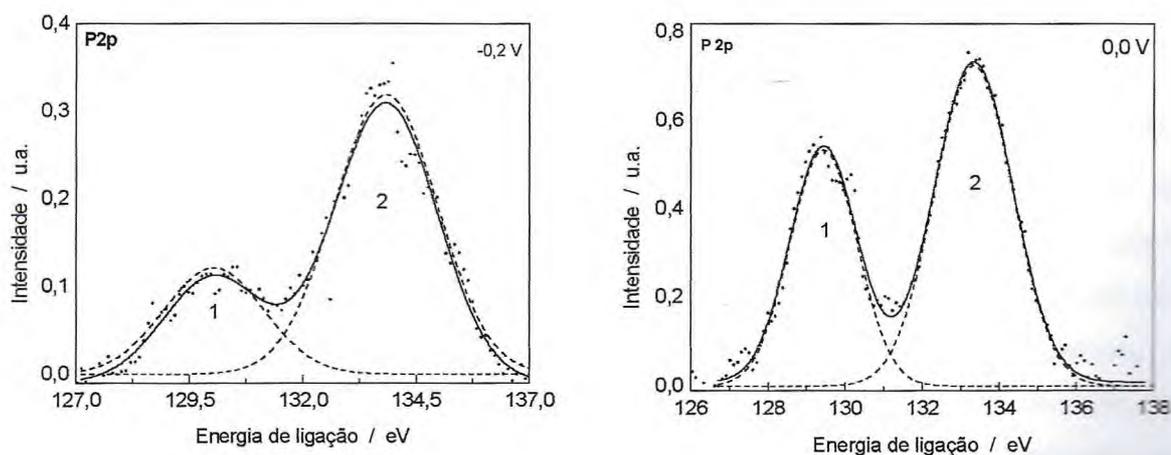


Figura 4.30. Espectros de XPS obtidos para a liga $Ni_{66}Cr_{12}P_{22}$, mostrando os possíveis estados químicos de oxidação do P na liga polarizada em $-0,2$ V e $0,0$ V.

Tabela 4.12. Identificação dos estados de oxidação do P na superfície da liga $Ni_{66}Cr_{12}P_{22}$ submetida à polarização de $-0,2 V$.

Pico	Espectro	Energia / eV	Espécies
1	P2p	129,8	P
2	2p1/2	134,2	NaH_2PO_4
2	2p1/2	134,2	Na_3PO_3
2	P2p	134,2	H_3PO_3

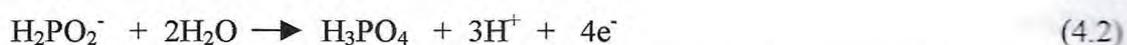
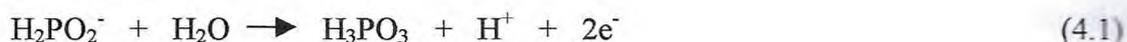
Tabela 4.13. Identificação dos estados de oxidação do P na superfície da liga $Ni_{66}Cr_{12}P_{22}$ submetida à polarização de $0,0 V$.

Pico	Espectro	Energia / eV	Espécies
1	P2p	129,3	P
2	P2p	133,3	Na_2HPO_4
2	P2p	133,3	H_3PO_3

A análise destes resultados revela que o níquel tende a atingir estados de oxidação mais elevados com o aumento do potencial aplicado, enquanto o cromo e o fósforo tendem a manter os mesmos estados de oxidação em ambos os potenciais. RABELO e colaboradores¹⁹ em seu trabalho sobre caracterização e estudos de corrosão em ligas amorfas de Co-P e Co-Ni-P verificaram, por estudos de XPS, que o filme existente na superfície das ligas após polarização anódica em estado estacionário em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, nos intervalos de potencial de $-0,4 V$ e $0,2 V$, é constituído pelo óxido do metal, fósforo elementar e fosfato. Segundo estes pesquisadores, a ausência do elemento metálico no seu estado elementar na superfície destas ligas, após polarizações anódicas, promove um enriquecimento de fósforo elementar na superfície, indicando que a velocidade de dissolução do fósforo é mais lenta que a velocidade de dissolução dos elementos metálicos. Assim, segundo estes autores, a presença do fósforo elementar no filme superficial é uma consequência da formação de óxidos e fosfatos dos metais componentes da liga. Entretanto, estudos de XPS realizados em ligas amorfas de NiP obtidas por resfriamento rápido do líquido, têm apresentado controvérsias. KAWASHIMA e colaboradores⁶² realizaram análises de XPS do filme formado na superfície da liga NiP_{18} por polarização potencioestática em HCl 1 mol L^{-1} , H_2SO_4 e H_3PO_4 $1 N$, onde as amostras foram transferidas em contato com o ar para o equipamento de XPS após a polarização e encontraram um filme composto por fosfato de níquel e fósforo

elementar. DIEGLE e colaboradores^{50,52} realizaram medidas de XPS na liga amorfa Ni₆₆P₂₂ obtida por solidificação rápida do estado líquido, transferindo-a para o equipamento de XPS em argônio após a polarização em HCl 0,2 N e H₂SO₄ 0,2 N. Estes pesquisadores encontraram uma elevada concentração de fósforo elementar, íons hipofosfito e fosfato na superfície da liga após a polarização a 0,0 V. Porém, quando a amostra foi polarizada a potenciais mais positivos, foi encontrado na superfície da liga, fósforo elementar e íon fosfato. Assim, eles afirmaram que o enriquecimento de fósforo elementar na superfície dificulta a dissolução do níquel bloqueando os sítios de dissolução. Porém o fósforo elementar também foi encontrado em uma região de transpassivação, o que levou-os a concluir que apenas o fósforo na superfície não seria o responsável pelo controle cinético na dissolução das ligas amorfas Ni-P em meio ácido. Assim, eles propuseram um modelo, onde o íon hipofosfito seria o responsável pelo bloqueio dos sítios ativos de dissolução e o fósforo elementar seria uma barreira adicional interposta entre a liga e a camada de hipofosfito. Neste modelo, o níquel oxidado na superfície aparece somente na região transpassiva.

A dissolução transpassiva das ligas amorfas Ni-P é explicada por DIEGLE e colaboradores como acompanhada pela oxidação do ânion hipofosfito a fosfito e, conseqüentemente, a fosfato, provavelmente por reação direta com a água, conforme as equações 4.1 e 4.2.



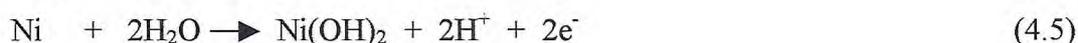
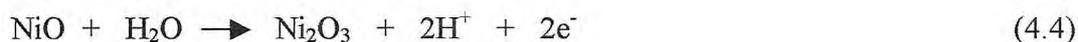
Um diagrama esquemático para o modelo de DIEGLE é mostrado nas Figuras 4.31 e 4.32. Vale salientar que a diferença entre os resultados de KAWASHIMA e colaboradores e os de DIEGLE e colaboradores reside primeiramente na forma em que os experimentos foram executados (exposição das amostras ou não ao ar durante o transporte) e, em conseqüência disto, a caracterização de um novo estado de oxidação do fósforo no filme superficial.

No presente trabalho, os resultados de XPS obtidos para a liga Ni₆₆Cr₁₂P₂₂ apresentaram concordância com o modelo de KAWASHIMA, em relação a forma do experimento (contato das amostras com o ar) e presença de fósforo elementar e fosfato na superfície.

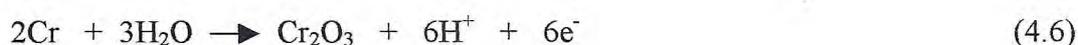
Assim as equações 4.3, 4.4 e 4.5 mostram as possíveis reações que ocorrem com Ni na superfície da liga Ni₆₆Cr₁₂P₂₂ submetida à polarização. Já a equação 4.6 refere-se ao Cr

As reações referentes ao P incluem a equação 4.7 e as equações 4.1 e 4.2 mostradas anteriormente⁶⁵.

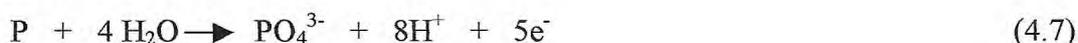
- Níquel



- Cromo



- Fósforo



Vale ressaltar que DIEGLE e colaboradores e KAWASHIMA e colaboradores não detectaram óxidos metálicos no filme superficial formado. Além disto, os ensaios citados na literatura utilizaram ensaios potencioestáticos para estudar o filme superficial, enquanto neste trabalho foram feitos ensaios de polarização anódica de estado estacionário. No entanto, DIEGLE e colaboradores encontraram na região de transpassivação a presença de óxido de níquel. Desse modo, dada a forma de realização dos ensaios e dos resultados encontrados, tanto o modelo de KAWASHIMA como o de DIEGLE podem ser aplicados neste trabalho.

Em relação ao cromo, a literatura tem relatado a importância dos filmes de óxidos e hidróxidos de cromo que atuam como barreira na proteção contra a corrosão de vários sistemas de liga⁴⁷. Entretanto, tem sido dada maior ênfase à ocorrência do fósforo elementar em regiões de potenciais de dissolução dessas ligas.

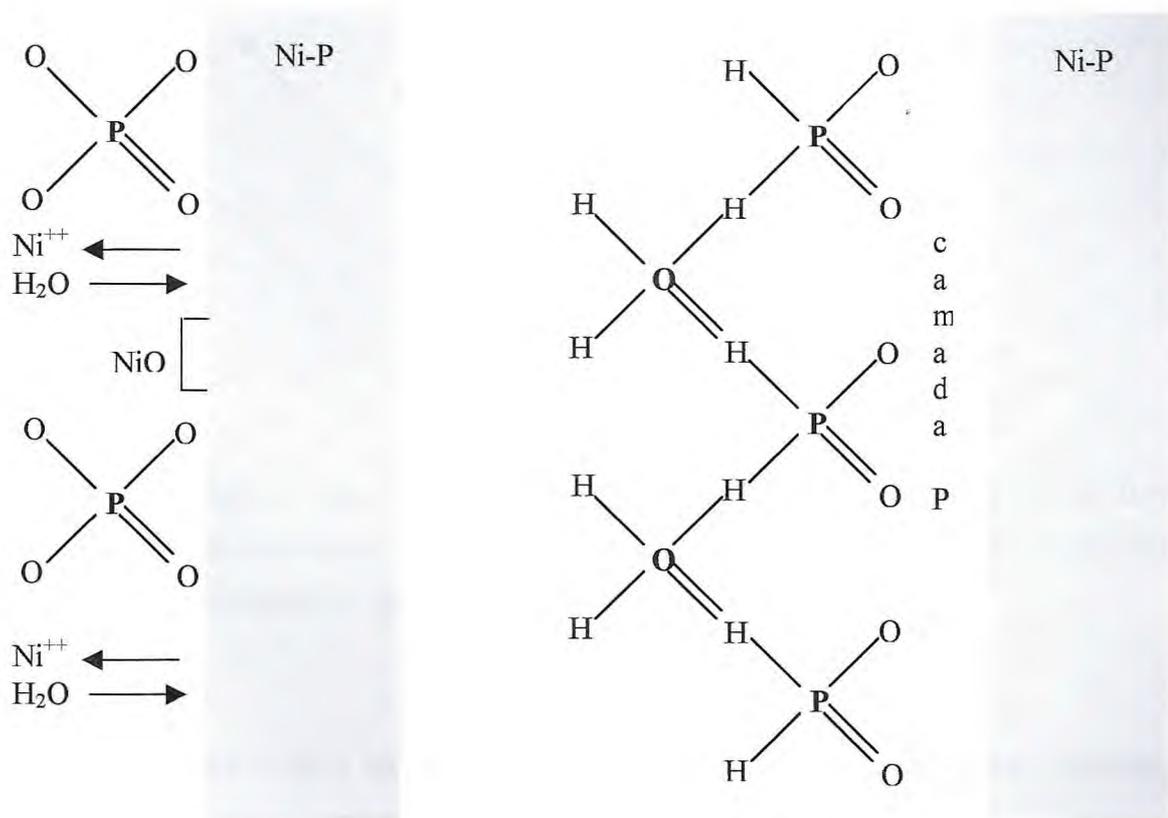


Figura 4.31. Diagrama esquemático para o modelo de Diegle para a dissolução da liga amorfa $Ni_{80}P_{20}$ em meio ácido. À esquerda é mostrado o início da polarização com a adsorção inicial de $H_2PO_2^-$, a dissolução de Ni através da camada e a formação do filme residual pelo contato com o ar (NiO). À direita é mostrada a camada de P elementar e a camada de $H_2PO_2^-$ adsorvido.

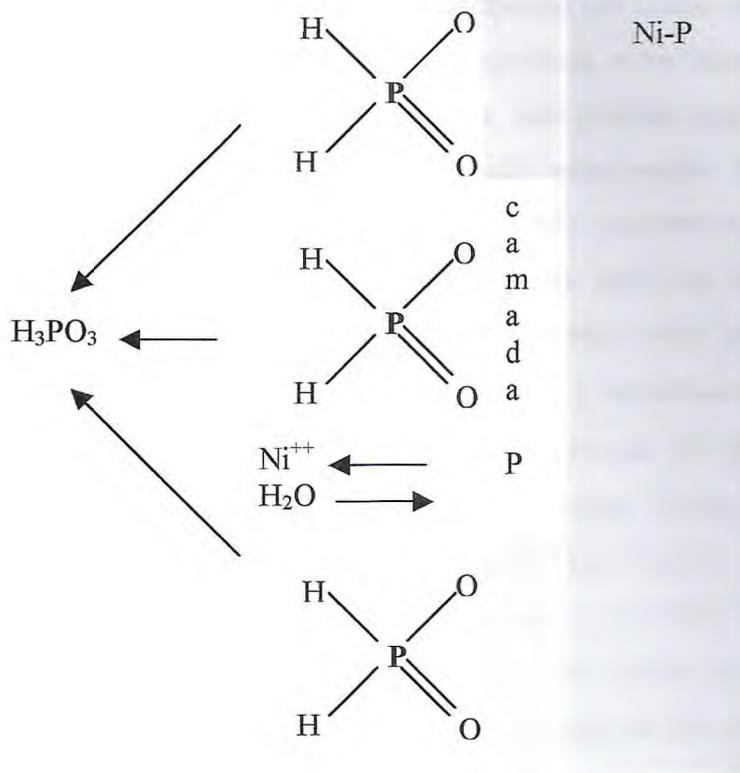


Figura 4.32. Diagrama esquemático para o modelo de Diegle para a dissolução da liga amorfa $\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$ em meio ácido, mostrando camada de P elementar, a oxidação da camada de H_2PO_2^- e a dissolução da liga.

4.17. ESTUDOS FÍSICOS E QUÍMICOS DA ESTABILIDADE TÉRMICA DO CROMO DURO E DAS LIGAS $\text{Ni}_{66}\text{Cr}_{12}\text{P}_{22}$ E $\text{Ni}_{65}\text{W}_{20}\text{P}_{15}$

4.17.1. AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DO CROMO DURO E DAS LIGAS $\text{Ni}_{66}\text{Cr}_{12}\text{P}_{22}$ E $\text{Ni}_{65}\text{W}_{20}\text{P}_{15}$ POR CALORIMETRIA DIFERENCIAL EXPLORATÓRIA

As análises térmicas por DSC foram feitas no intuito de investigar a ocorrência de possíveis alterações sofridas pelos materiais pelo efeito da temperatura. O ensaio foi realizado no intervalo de 30 a 550 °C, uma vez que a grande maioria das aplicações destes materiais situa-se nesta faixa de temperatura. Assim, a ocorrência de qualquer fenômeno identificável neste experimento e registrado como um evento endotérmico ou exotérmico é de grande interesse neste estudo, principalmente quando é possível correlacionar as

modificações sofridas pelos materiais por uma confirmação por outras técnicas de análises ou por medidas de propriedades mecânicas, elétricas, magnéticas, entre outras, dos materiais.

No caso específico dos materiais amorfos, vale salientar que as transições vítreas são ocorrências de grande interesse, porque estão relacionadas às propriedades dos mesmos^{25,34}. Estas transições vítreas, por sua vez, não ocorrem efetivamente em uma temperatura específica, mas em uma faixa de temperatura que varia muito de um material para outro, podendo iniciar-se em temperaturas consideradas muito baixas em tratamentos térmicos de ligas metálicas (≈ 100 °C) e terminar somente a temperaturas relativamente altas (≈ 600 °C)³⁹. De um modo geral, esta técnica deve ser aplicada em conjunto com outra(s) capaz(es) de detectar a ocorrência gradual das transições vítreas, movimentações ou rearranjos atômicos, formação de fases e transições de fases. Assim, pela importância que representa a estabilidade térmica dos materiais, a técnica de DSC constitui-se em uma importante ferramenta no estudo destes. Neste trabalho, esta técnica foi associada à Difração de Raios-X (para identificação das transições vítreas e formação das fases) e a medidas de microdureza. As Figuras 4.33, 4.34 e 4.35 mostram, respectivamente, as curvas calorimétricas obtidas para o cromo e para as ligas amorfas $\text{Ni}_{66}\text{Cr}_{12}\text{P}_{22}$ e $\text{Ni}_{65}\text{W}_{20}\text{P}_{15}$. As Tabelas 4.14, 4.15 e 4.16 mostram as temperaturas dos picos e de início e final de cada um deles com as correspondentes variações de entalpia.

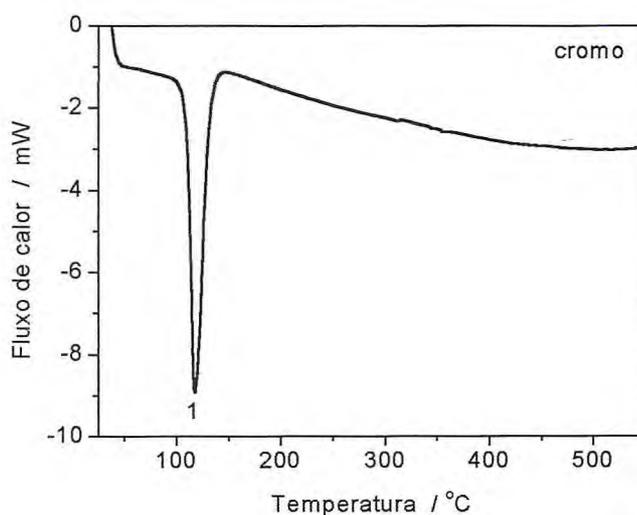


Figura 4.33. Curva calorimétrica obtida por DSC para o revestimento de cromo.

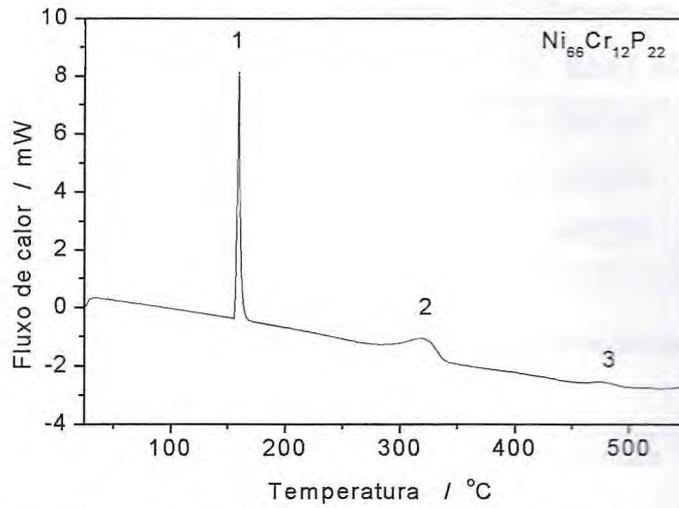


Figura 4.34. Curva calorimétrica obtida por DSC para a liga $Ni_{66}Cr_{12}P_{22}$.

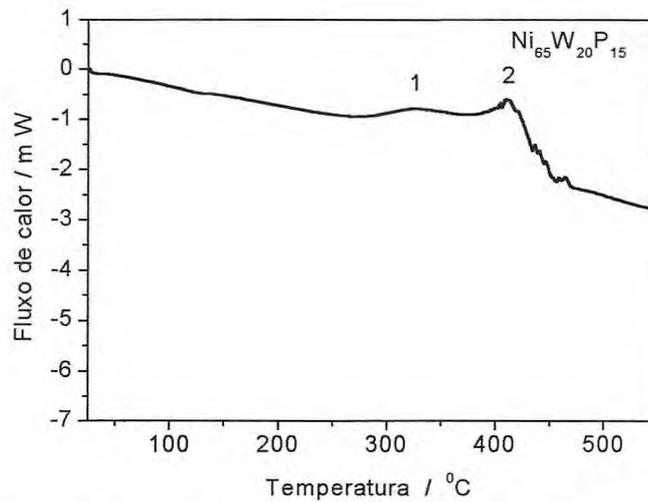


Figura 4.35. Curva calorimétrica obtida por DSC para a liga $Ni_{65}W_{20}P_{15}$.

Tabela 4.14. Identificação do pico referente a curva calorimétrica de DSC para o cromo.

Evento	Temperatura do pico / °C	Temperatura inicial do pico / °C	Temperatura final do pico / °C	$\Delta H / J g^{-1}$
1	117,76	91,28	140,57	-129,94

Evento	Temperatura do evento / °C	Temperatura inicial / °C	Temperatura final / °C	$\Delta H / J g^{-1}$
1	159,44	147,68	167,69	32,85
2	325,50	313,86	320,32	12,73
3	477,04	465,57	487,76	4,46

Tabela 4.16. Identificação dos eventos, referentes à curva calorimétrica de DSC para a liga $Ni_{65}W_{20}P_{15}$.

Evento	Temperatura do evento / °C	Temperatura inicial / °C	Temperatura final / °C	$\Delta H / J g^{-1}$
1	324,5	291,48	350,60	4,96
2	411,00	400,91	425,49	14,89

Na curva calorimétrica referente ao cromo observa-se a ocorrência de um único pico endotérmico em 117,76 °C. É possível que este pico esteja associado à perda de umidade, pois a literatura tem relatado sobre a presença de óxidos de cromo hidratados, formados pela penetração de umidade no filme durante a eletrodeposição. Adicionalmente, na **Figura 4.36**, que mostra os difratogramas obtidos para o cromo duro antes e após os tratamentos térmicos, verifica-se a ocorrência de um único pico em todas as temperaturas estudadas, indicando apenas a ocorrência de uma única fase cristalina.

A análise da curva calorimétrica da liga $Ni_{66}Cr_{12}P_{22}$ mostra a ocorrência de três eventos exotérmicos, em 159,44 °C, 325,50 °C e 477,04 °C. O primeiro possivelmente está associado à relaxação estrutural ou a alívios de tensões internas da liga amorfa, pois os difratogramas referentes ao estudo da evolução da cristalinidade da mesma, após os tratamentos térmicos entre 100 e 200 °C (**Figura 4.37**), exibem apenas um pico largo, sugerindo que não ocorreram mudanças estruturais, mas apenas acomodações dos átomos na liga²⁵. O segundo evento foi associado à cristalização da liga e este resultado está em concordância com os resultados mostrados nos difratogramas da **Figura 4.37**, onde a cristalização da liga é confirmada pela ocorrência de picos característicos de fases cristalinas após tratamentos térmicos acima de 300 °C. O terceiro evento exotérmico foi associado à relaxação da estrutura cristalina, pois a análise da **Figura 4.37** revela que entre 400 e 600 °C não ocorre formação de nenhuma nova fase cristalina e nem de mudanças de fases, indicando que ocorreu apenas acomodação das fases cristalinas já formadas.

A curva calorimétrica referente à liga amorfa $\text{Ni}_{65}\text{W}_{20}\text{P}_{15}$ (**Figura 4.35**) exibe dois eventos exotérmicos, um em $324,5\text{ }^\circ\text{C}$ e outro em $411\text{ }^\circ\text{C}$. O primeiro foi associado à relaxação da estrutura amorfa, uma vez que os difratogramas referentes à evolução da cristalinidade da liga (**Figura 4.38**) não mostram picos bem definidos entre 200 e $400\text{ }^\circ\text{C}$, que possam ser associados a fases cristalinas²⁵. O segundo evento foi associado à transição vítrea da liga, pois os difratogramas referentes à evolução da cristalinidade desta liga (**Figura 4.38**), mostram que após tratamento térmico a $600\text{ }^\circ\text{C}$ é verificada a ocorrência de picos bem definidos, confirmando a formação de fases cristalinas.

A temperatura de cristalização da liga $\text{Ni}_{66}\text{Cr}_{12}\text{P}_{22}$ observada nestes experimentos, está em conformidade com várias citações da literatura com respeito às temperaturas de cristalização das ligas Ni-Fe-P, Ni-Cr-P e Cr-Ni-C e suas semelhanças com os sistemas binários Ni-P, que cristalizam em aproximadamente $350\text{ }^\circ\text{C}$ ^{16,22}. Por outro lado, a liga $\text{Ni}_{65}\text{W}_{20}\text{P}_{15}$ apresenta comparativamente uma maior estabilidade térmica, uma vez que sua transição vítrea ocorre em um intervalo de temperatura superior. Vários autores têm sugerido que este fato está relacionado à baixa velocidade de difusão dos elementos da liga pela incorporação de um elemento de elevado ponto de fusão (W) e, ainda, pela formação da fase sólida Ni-W que dificulta a formação das fases cristalinas de Ni_3P e Ni ^{16,22}.

CHEN e colaboradores²⁵, em um trabalho sobre comportamento de cristalização e microdureza de ligas de Ni-W-P obtidas por “sputtering”, verificaram por DSC que a cristalização destas ligas ocorre em aproximadamente $420\text{ }^\circ\text{C}$. TSAI e colaboradores²², em seu trabalho sobre avaliação da microestrutura e mecanismos de endurecimento da liga $\text{Ni}_{76,7}\text{W}_{7,4}\text{P}_{15,9}$ obtida também por “sputtering”, verificaram por DSC que a cristalização desta ocorre em $410\text{ }^\circ\text{C}$. Pelo exposto, fica evidente que os resultados obtidos para a liga $\text{Ni}_{65}\text{W}_{20}\text{P}_{15}$ também estão em concordância com as informações da literatura.

4.17.2. AVALIAÇÃO ESTRUTURAL E QUÍMICA DO REVESTIMENTO DE CROMO DURO E DAS LIGAS $\text{Ni}_{66}\text{Cr}_{12}\text{P}_{22}$ E $\text{Ni}_{65}\text{W}_{20}\text{P}_{15}$ ANTES E APÓS TRATAMENTOS TÉRMICOS, POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

Com a finalidade de obter informações mais detalhadas sobre as modificações sofridas pelas ligas amorfas e pelo cromo duro pelo efeito da temperatura, selecionou-se, a partir das curvas de DSC, as temperaturas de 100 , 200 , 400 e $600\text{ }^\circ\text{C}$ para tratamento térmico destes revestimentos, uma vez que as modificações observadas nas curvas calorimétricas

situam-se nestes intervalos de temperatura e após os tratamentos térmicos estes foram submetidos à análise de DRX. As Figuras 4.36, 4.37 e 4.38 mostram, respectivamente, os difratogramas obtidos para o cromo duro e para as ligas.

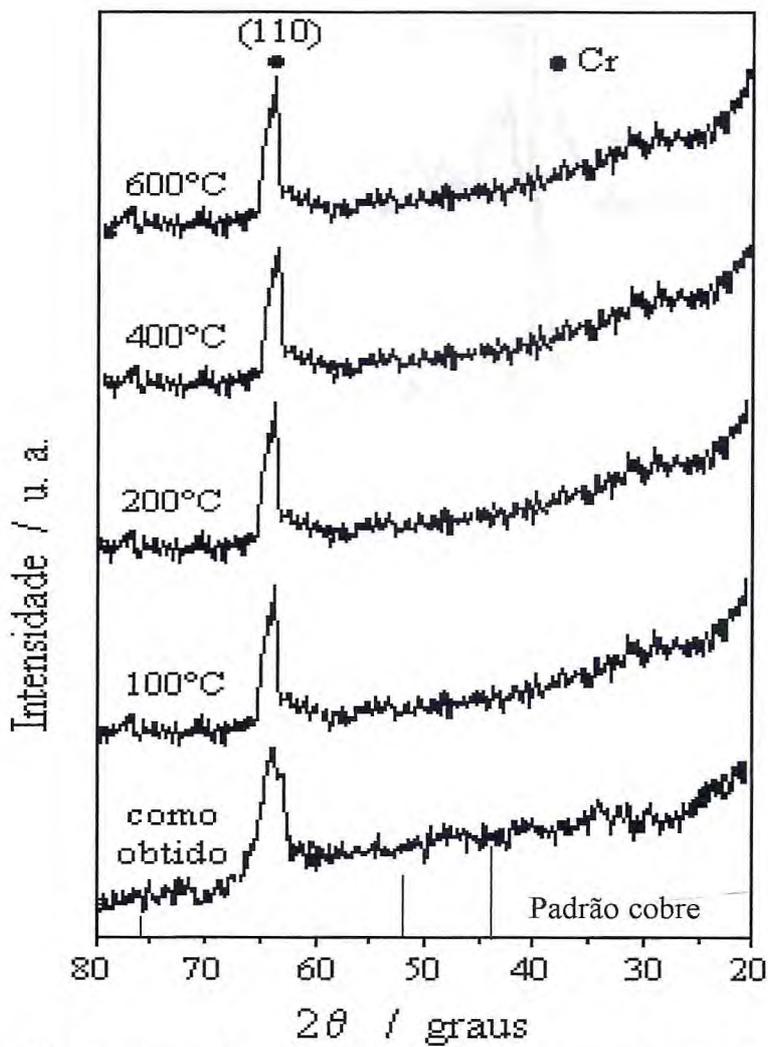


Figura 4.36. Difratogramas do cromo antes e após tratamentos térmicos a 100, 200, 400 e 600 °C.

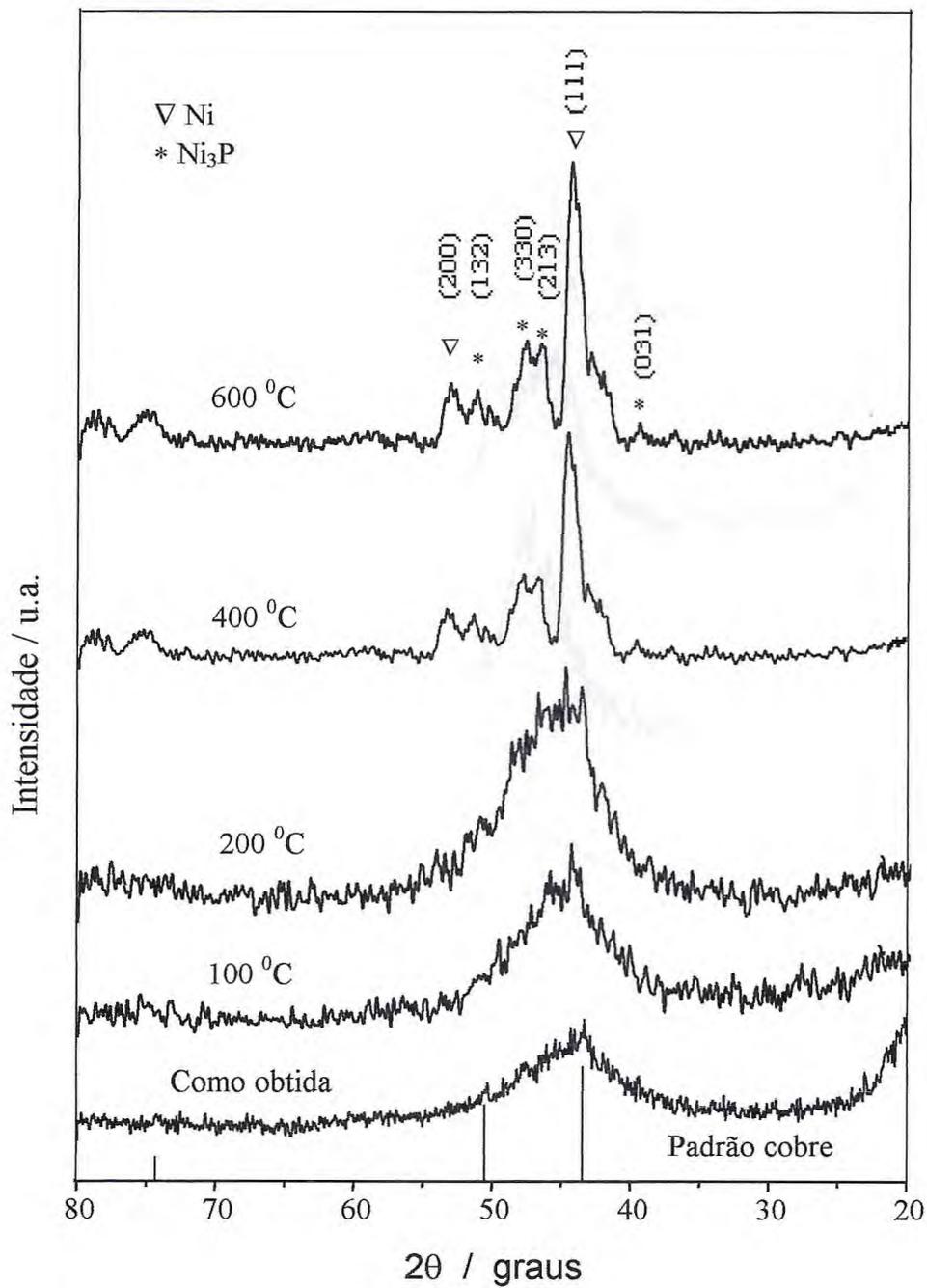


Figura 4.37. Evolução da cristalinidade da liga amorfa $Ni_{66}Cr_{12}P_{22}$ após os tratamentos térmicos a 100, 200, 400 e 600 °C.

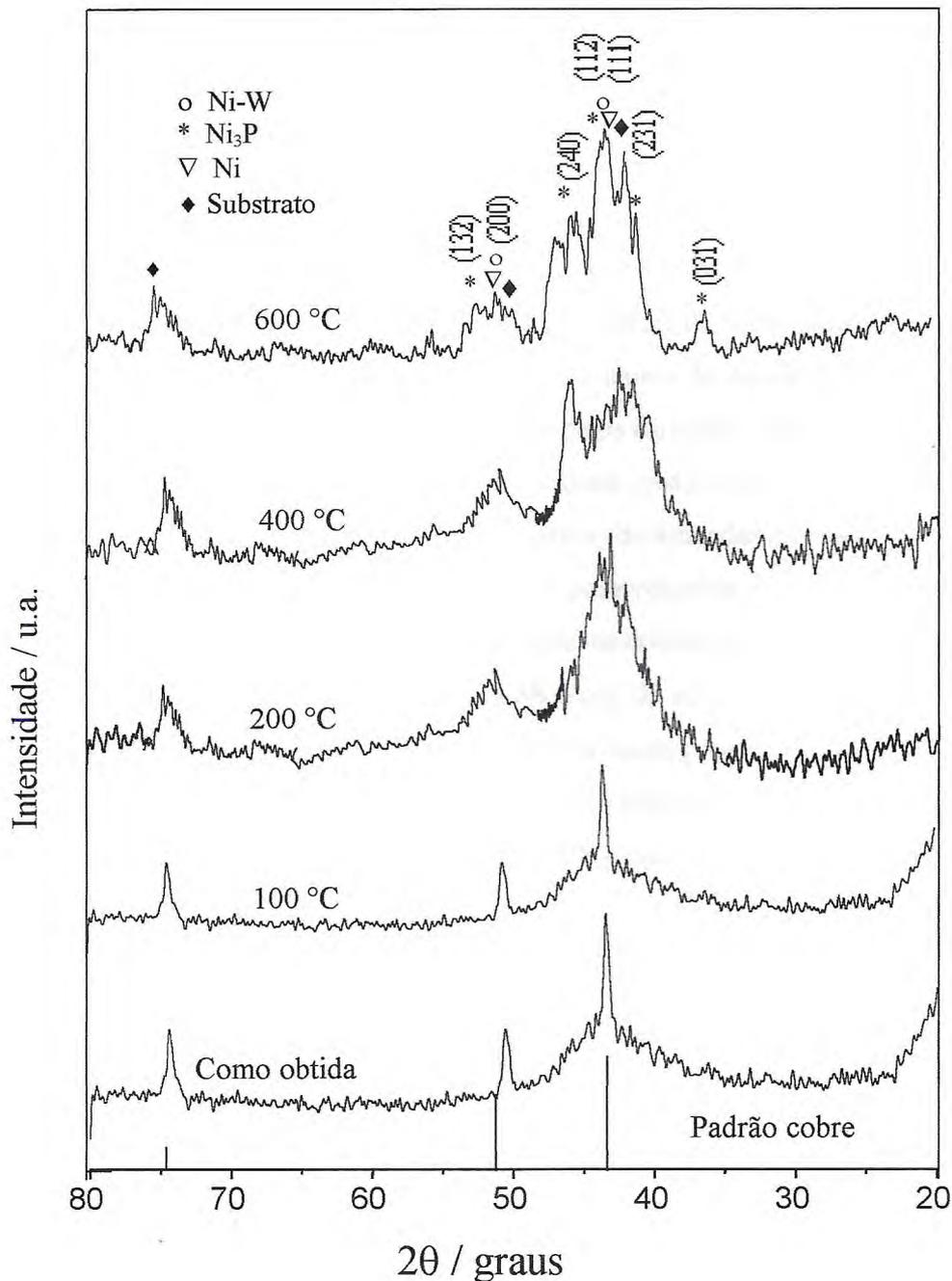


Figura 4.38. Evolução da cristalinidade da liga amorfa $Ni_{65}W_{20}P_{15}$ após os tratamentos térmicos a 100, 200, 400 e 600 °C.

Nos difratogramas referentes ao cromo duro, verifica-se a ocorrência de um único pico antes e após os tratamentos térmicos em todas as temperatura estudadas. Este pico na região de 2θ correspondente a $66,6^\circ$ é característico da fase cúbica de corpo centrado do cromo⁴. A literatura tem reportado a ocorrência de uma modificação estrutural sofrida pelo cromo, pelo efeito da temperatura acima de 300 °C, de cúbica de corpo centrado para

hexagonal e a redução da dureza do cromo sob efeito de temperatura tem sido associada a formação desta fase. Neste estudo esta fase hexagonal não foi encontrada e caso tenha ocorrido a sua formação em alguma temperatura, ela retornou à estrutura cúbica de corpo centrado, possivelmente pelo efeito do resfriamento lento utilizado nos tratamentos térmicos.

Os difratogramas mostrados nas **Figuras 4.37 e 4.38** mostram a evolução da cristalinidade das ligas com os tratamentos térmicos e os resultados foram correlacionados com os eventos exibidos pelas curvas calorimétricas de cada liga e comentados no item anterior. A partir de informações fornecidas pelo banco de dados do International Center For Diffraction Data, foi feita a correlação entre os picos formados durante os tratamentos térmicos para ambas as ligas entre 400, e 600 °C e as fases cristalinas formadas com seus respectivos parâmetros cristalográficos (h,k,l). Assim, foram identificadas as fases cristalinas: Ni e Ni₃P para a liga Ni₆₆Cr₁₂P₂₂ e as fases Ni, Ni₃P e possivelmente NiW para a liga Ni₆₅W₂₀P₁₅. A ocorrência da fase NiW é sugerida pelo leve deslocamento dos picos referentes as fases Ni (111) e Ni (200) mostrado na **Figura 4.38**. Pois, de acordo com TSAI e colaboradores²², o pico principal em 2θ correspondendo a 44,18° forma-se pela sobreposição da fases Ni₃P (112) e Ni (111) e, segundo estes autores, este pico está relacionado à fase Ni-W (111). Resultados semelhantes são discutidos por PAPACHRISTOS e colaboradores⁶³.

4.17.3. ANÁLISE COMPARATIVA DA MICRODUREZA DO CROMO DURO E DAS LIGAS Ni₆₆Cr₁₂P₂₂ E Ni₆₅W₂₀P₁₅ ANTES E APÓS OS TRATAMENTOS TÉRMICOS

A **Figura 4.39** mostra a variação comparativa de dureza do cromo duro e das ligas Ni₆₆Cr₁₂P₂₂ e Ni₆₅W₂₀P₁₅ antes e após os tratamentos térmicos. Esta figura mostra que ocorre uma redução gradual na dureza do cromo pelo efeito da temperatura entre a temperatura ambiente e 600 °C, sendo mais drástica até 100 °C (de ≈850 para 540 HV). Observa-se ainda um aumento de dureza da liga Ni₆₆Cr₁₂P₂₂ sob o efeito da temperatura entre a temperatura ambiente e 400 °C, com um aumento mais acentuado entre 200 e 400 °C e uma tendência à estabilização entre 400 e 600 °C. Já em relação à liga Ni₆₅W₂₀P₁₅, verifica-se uma pequena variação de dureza entre a temperatura ambiente e 400 °C e um aumento mais acentuado entre 400 e 600 °C.

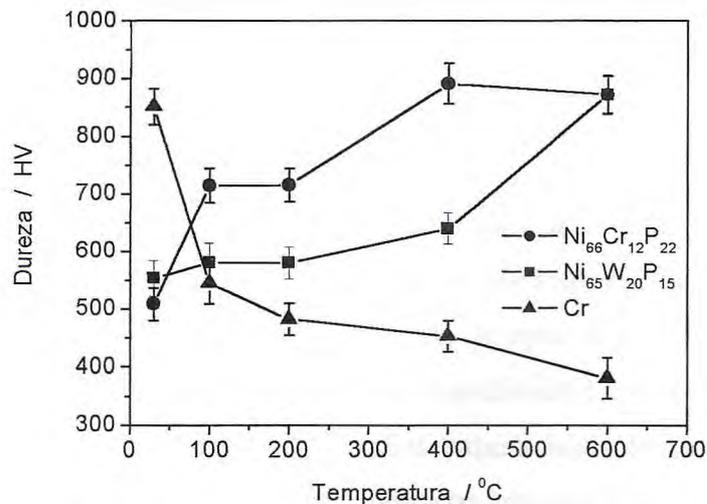


Figura 4.39. Variação da microdureza das ligas Ni₆₆Cr₁₂P₂₂ e Ni₆₅W₂₀P₁₅ e do cromo duro após tratamentos térmicos.

De acordo com as citações da literatura^{4,64}, a significativa redução de dureza do cromo verificada nestes experimentos está relacionada à ocorrência de micro-fissuras que se formam nas camadas, durante o tratamento térmico. Contudo, somente a caracterização física dos depósitos tratados termicamente (por Microscopia Eletrônica de Varredura), poderá confirmar esta informação. Já o aumento de dureza das ligas com os tratamentos térmicos, de acordo com a literatura, está associado à homogeneização, aumento de densidade e formação de fases cristalinas de elevada dureza. As fases cristalinas Ni, Ni₃P e NiW formadas nos tratamentos térmicos destas ligas são reconhecidas como materiais de elevada dureza^{4,16,20}. Assim, o aumento de dureza das ligas após os tratamentos térmicos possivelmente está associado à formação destas fases cristalinas de elevada dureza, pois os aumentos de dureza mais acentuados para cada sistema de liga ocorreram nos intervalos que compreendem às temperaturas de cristalização das mesmas, conforme mostrado no item 4.17.1. Os valores de dureza do cromo duro e das ligas obtidos nestes experimentos estão em conformidade com os valores apresentados na literatura para sistemas similares^{4,11,27}.

4.1.4. MICROGRAFIAS SUPERFICIAIS E DAS SEÇÕES TRANSVERSAIS DO CROMO DURO E DAS LIGAS $\text{Ni}_{66}\text{Cr}_{12}\text{P}_{22}$ E $\text{Ni}_{65}\text{W}_{20}\text{P}_{15}$ APÓS OS TRATAMENTOS TÉRMICOS OBTIDAS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Após cada tratamento térmico, foram feitas micrografias das superfícies e das seções transversais dos revestimentos, com o intuito de avaliar as modificações morfológicas superficiais e internas causadas pelo efeito da temperatura. As Figuras 4.40 e 4.41 correspondem, respectivamente, às micrografias superficiais e em seção transversal do cromo após os tratamentos térmicos. As micrografias superficiais revelam a presença de microfissuras no depósito após os tratamentos térmicos, mesmo a 100 °C. Adicionalmente, as micrografias em seção transversal mostram que estas microfissuras estendem-se da superfície até o substrato e são crescentes com o aumento da temperatura dos tratamentos térmicos.

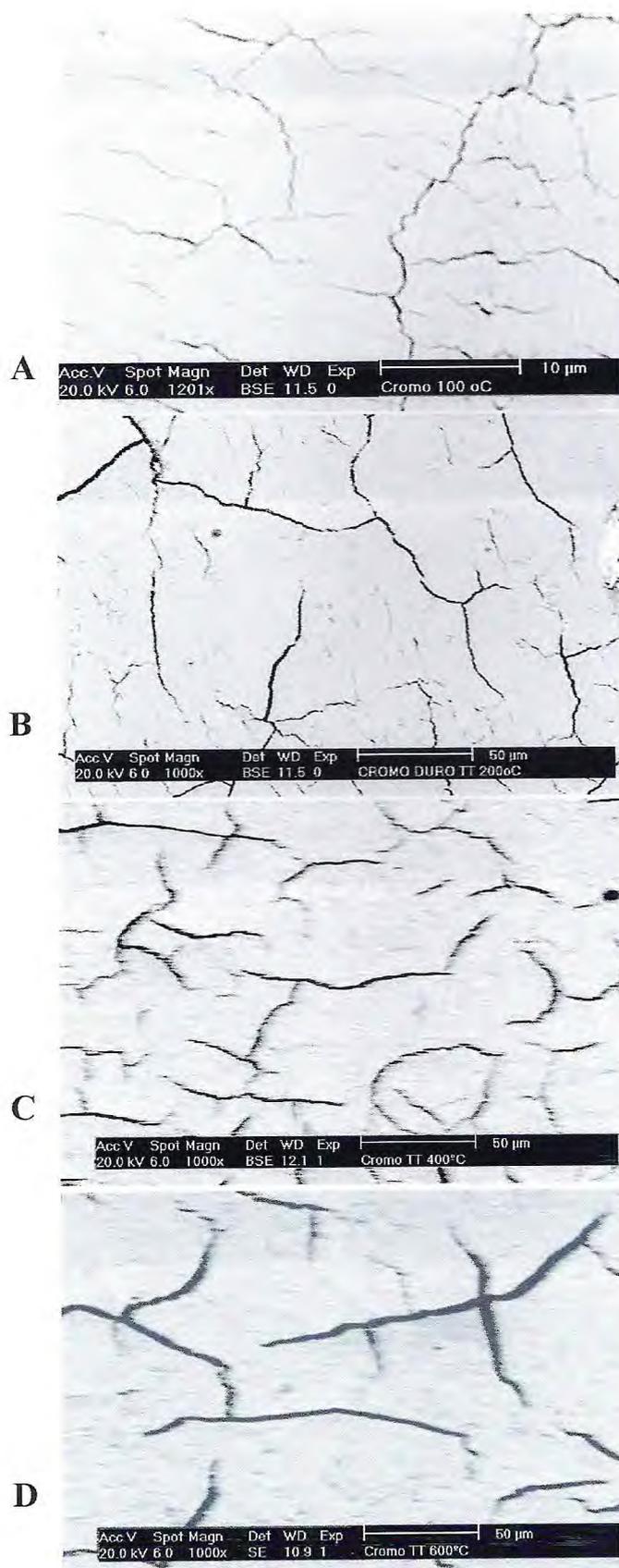


Figura 4.40. Micrografias superficiais do revestimento de cromo após tratamentos térmicos: A (100 °C); B (200 °C); C (400 °C) e D (600 °C).

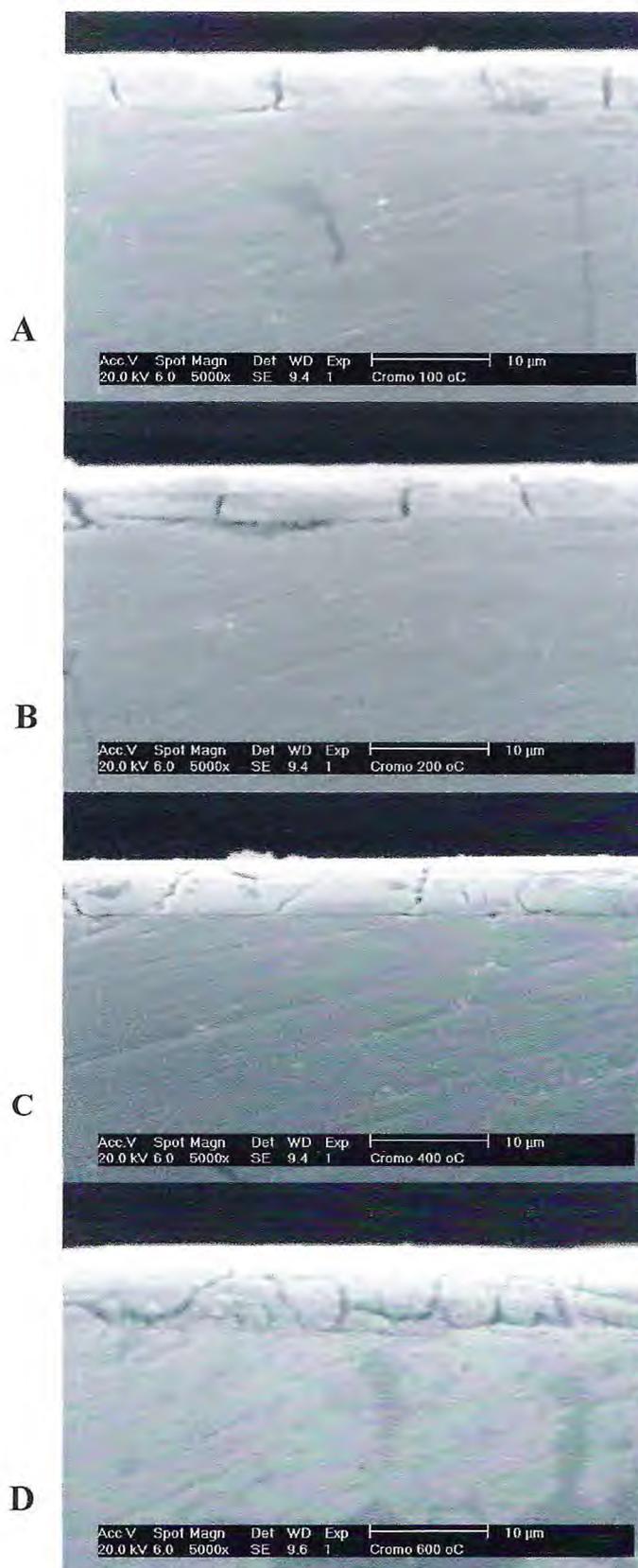


Figura 4.41. Micrografias da seção transversal do revestimento de cromo após tratamentos térmicos: A (100 °C); B (200 °C); C (400 °C) e D (600 °C).

O resultado obtido nestes experimentos em relação ao comportamento exibido pelo cromo tem sido relatado na literatura^{4,7} e constitui-se em uma grande limitação deste material em várias aplicações tecnológicas. Assim, a perda de dureza pelo efeito da temperatura, mostrada no item 4.17.3, é justificada pela ocorrência de micro-trincas que se formam ao longo de toda a camada. Este comportamento exibido pelo cromo é abordado por CAPEL e colaboradores², em seu trabalho sobre o comportamento de eletrodepósitos de Co-W e Co-W-Fe submetidos a ensaios de abrasão, onde é feito um estudo comparativo com revestimentos de cromo. Resultados semelhantes também têm sido apresentados por HOSHINO e colaboradores⁴, sobre a eletrodeposição e propriedades de filmes amorfos de cromo.

As micrografias superficiais e transversais da liga $\text{Ni}_{66}\text{Cr}_{12}\text{P}_{22}$ após os tratamentos térmicos estão dispostas nas **Figuras 4.42 e 4.43**. As micrografias superficiais desta liga mostram que a mesma não sofre alterações morfológicas perceptíveis até 200 °C. Contudo, a partir de 400 °C nota-se a presença de uma camada interna nodular e sobre esta, nódulos superpostos, indicando uma possível segregação. A 600 °C observa-se que a formação nodular desaparece dando lugar a uma camada compacta e de granulação fina. As micrografias transversais mostram que a camada é compacta e sem a presença de quaisquer defeitos, como falhas, descontinuidades ou micro-fissuras após os tratamentos térmicos.

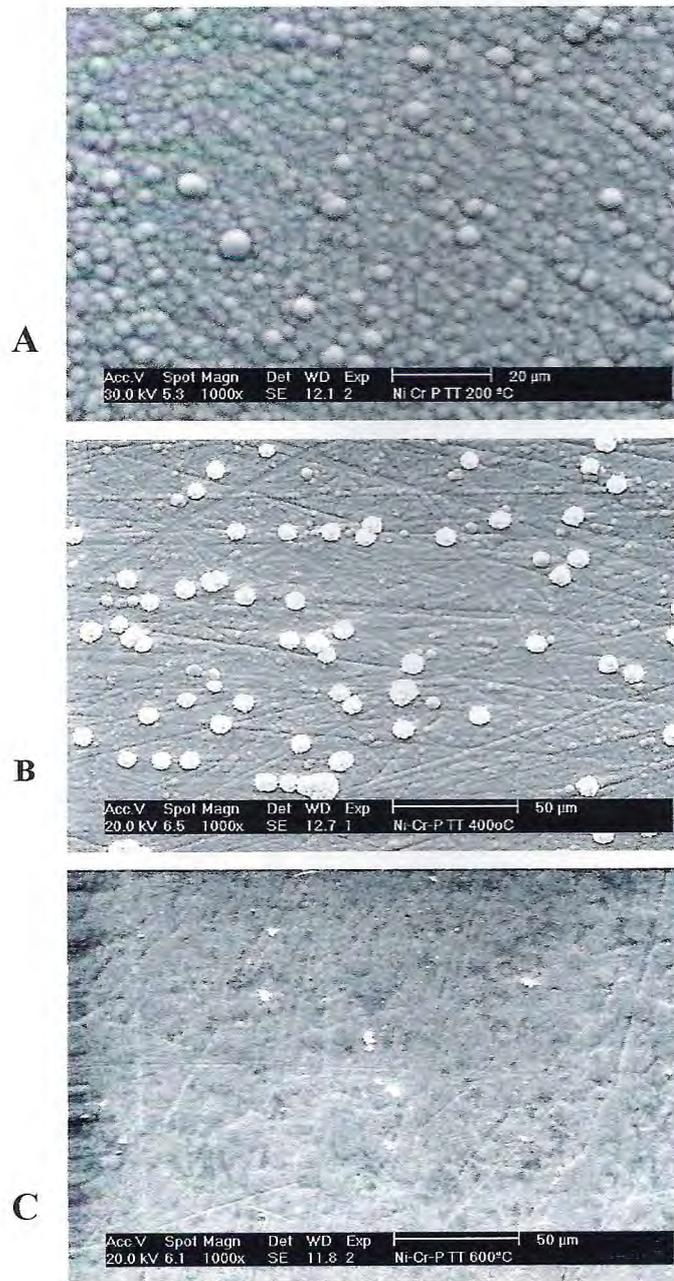


Figura 4.42. Micrografias superficiais da liga $Ni_{66}Cr_{12}P_{22}$ após tratamentos térmicos: A (200 °C); B (400 °C) e C (600 °C).

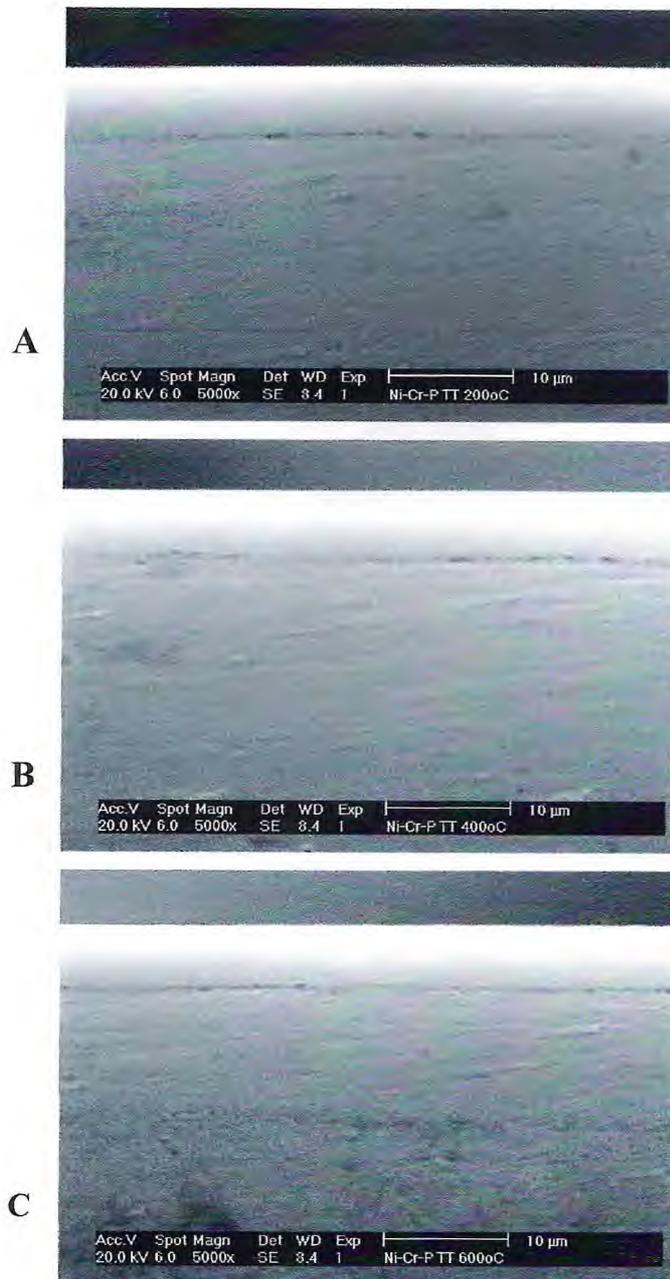


Figura 4.43. Micrografias da seção transversal da liga $Ni_{66}Cr_{12}P_{22}$ após tratamentos térmicos: A (200 °C); B (400 °C) e C (600 °C).

Os resultados obtidos para a liga $Ni_{66}Cr_{12}P_{22}$ mostram que a mesma é estável termicamente até 400 °C e indicam que, mesmo após a cristalização, ela ainda mantém esta característica.

As micrografias superficiais e transversais referentes à liga $Ni_{65}W_{20}P_{15}$ são mostradas, respectivamente, nas **Figuras 4.44 e 4.45**. As micrografias superficiais mostram que esta liga não apresenta modificações perceptíveis após tratamento térmico até 400 °C, o

que está em concordância com os resultados obtidos por DSC e DRX (itens 4.17.1 e 4.17.2), onde se constata que a transição vítrea da mesma ocorre após 400 °C. Verifica-se ainda que, mesmo após tratamento térmico a 600 °C, a liga sofre poucas modificações morfológicas e ainda mantém as características nodulares iniciais, embora com uma redução desta tendência. As micrografias transversais desta liga após os tratamentos térmicos não apresentam alterações perceptíveis em relação à condição inicial e não são observados quaisquer defeitos internos.

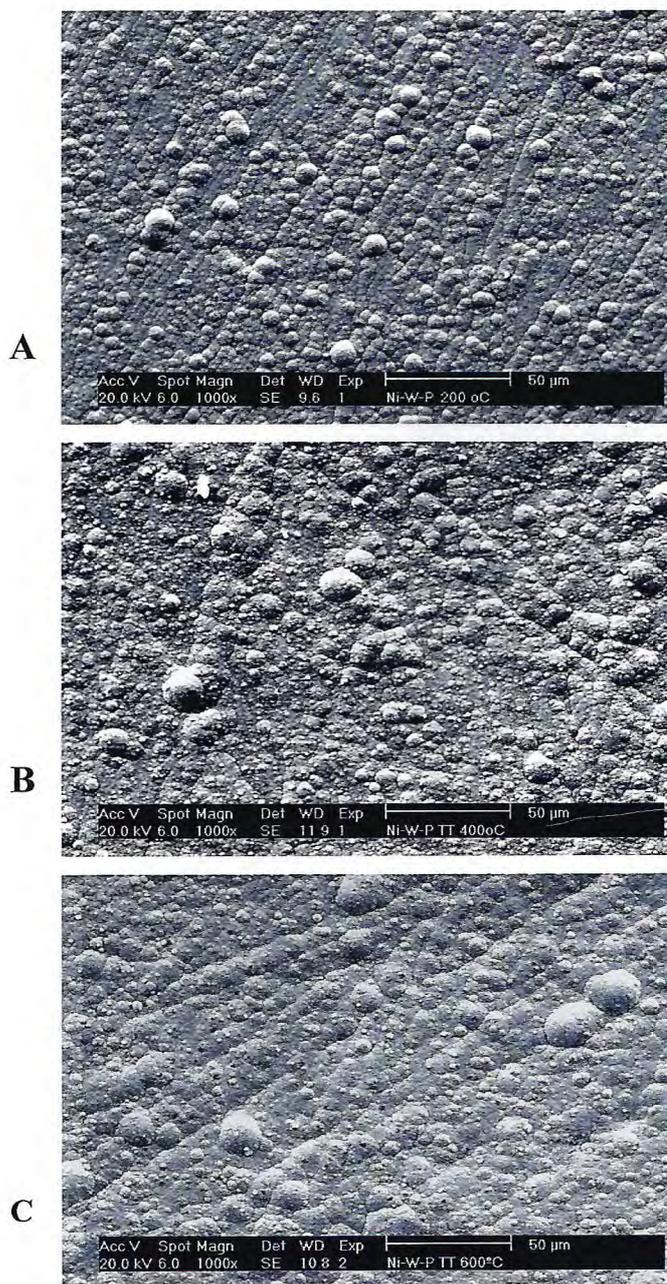


Figura 4.44. Micrografias superficiais da liga Ni₆₅W₂₀P₁₅ após tratamentos térmicos: A (200 °C); B (400 °C); C (600 °C).

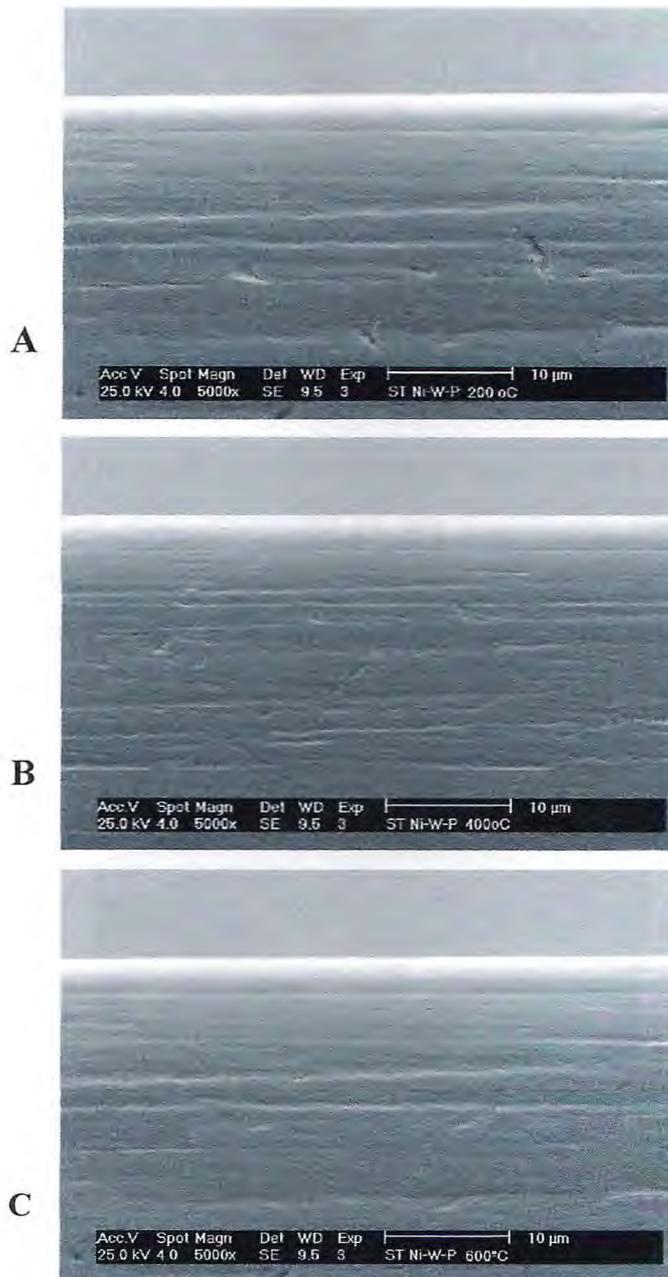


Figura 4.45. Micrografias da seção transversal da liga Ni₆₅W₂₀P₁₅ após tratamentos térmicos: A (200 °C); B (400 °C); C (600 °C).

Constata-se que a liga Ni₆₅W₂₀P₁₅ é mais estável termicamente que a Ni₆₆Cr₁₂P₂₂, uma vez que preserva muito de suas características iniciais, mesmo quando tratada termicamente a 600 °C.

4.17.5. ANÁLISE QUÍMICA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DAS LIGAS $Ni_{66}Cr_{12}P_{22}$ E $Ni_{65}W_{20}P_{15}$ ANTES E APÓS OS TRATAMENTOS TÉRMICOS POR ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X

Foram feitas análises da composição química ao longo das espessuras das camadas de ambas as ligas entre o substrato e a superfície. Este estudo teve como objetivo investigar possíveis ocorrências de segregação de elementos de liga causadas pelo efeito dos tratamentos térmicos.

As Figuras 4.46, 4.47 e 4.48 mostram, respectivamente, as variações dos teores de Ni, Cr e P ao longo da seção transversal da liga $Ni_{66}Cr_{12}P_{22}$, antes e após os tratamentos térmicos. Os resultados mostram que a liga mantém sua homogeneidade composicional mesmo após tratamento térmico a 400 °C e que, após tratamento térmico a 600 °C, ocorre um enriquecimento de cromo na superfície e uma redução de níquel e fósforo.

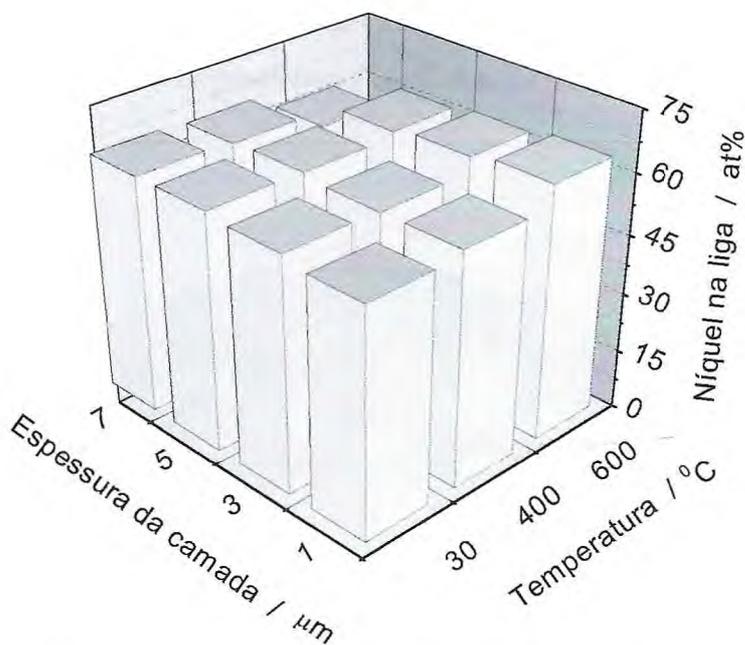


Figura 4.46. Variação do teor de níquel na liga $Ni_{66}Cr_{12}P_{22}$ ao longo da seção transversal, nas espessuras de camada correspondentes a 1, 3, 5 e 6,5 μm, antes e após os tratamentos térmicos.

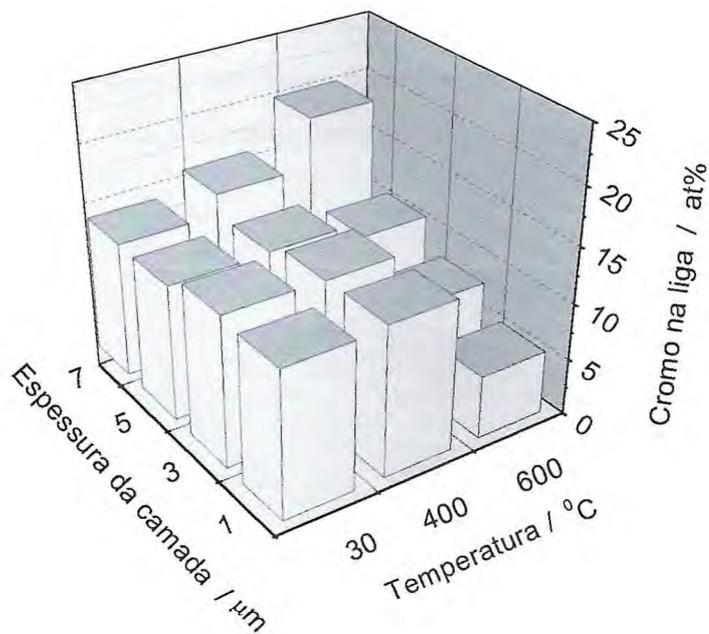


Figura 4.47. Variação do teor de cromo na liga $Ni_{66}Cr_{12}P_{22}$ ao longo da seção transversal, nas espessuras de camada correspondentes a 1, 3, 5 e 6,5 μm , antes e após os tratamentos térmicos.

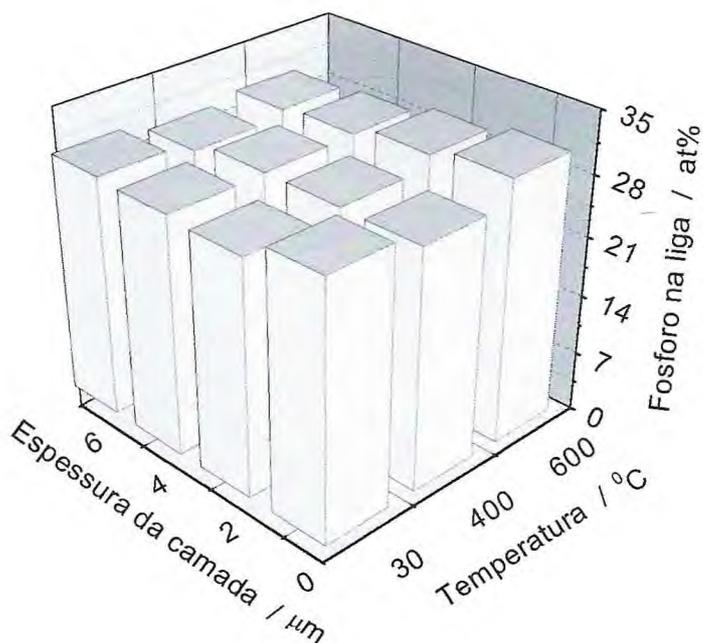


Figura 4.48. Variação do teor de fósforo na liga $Ni_{66}Cr_{12}P_{22}$ ao longo da seção transversal, nas espessuras de camada correspondentes a 1, 3, 5 e 6,5 μm , antes e após os tratamentos térmicos.

As Figuras 4.49, 4.50 e 4.51 mostram os percentuais de Ni, W e P da liga $Ni_{65}W_{20}P_{15}$ entre o substrato e a superfície. A análise destas figuras revela que a liga mantém a mesma composição em toda a extensão transversal da camada, mesmo quando submetida a tratamento térmico a 600 °C.

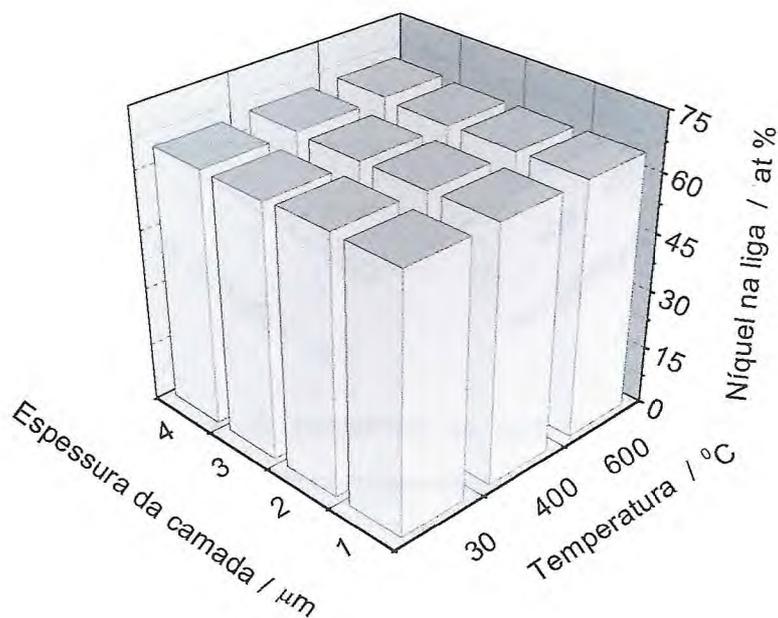


Figura 4.49. Variação do teor de níquel na liga $Ni_{65}W_{20}P_{15}$ ao longo da seção transversal, nas espessuras de camada correspondentes a 1, 2, 3 e 3,8 μm, antes e após os tratamentos térmicos.

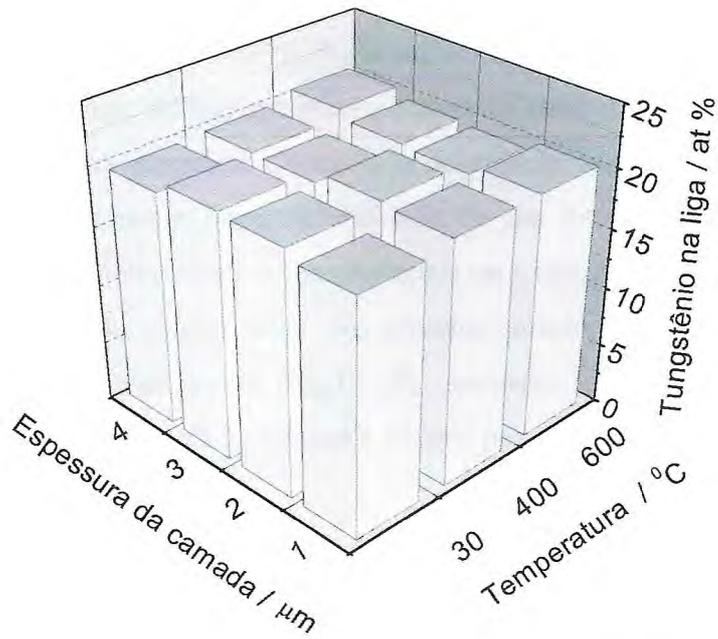


Figura 4.50. Variação do teor de tungstênio na liga $Ni_{65}W_{20}P_{15}$ ao longo da seção transversal, nas espessuras de camada correspondentes a 1, 2, 3 e 3,8 μm , antes e após os tratamentos térmicos.

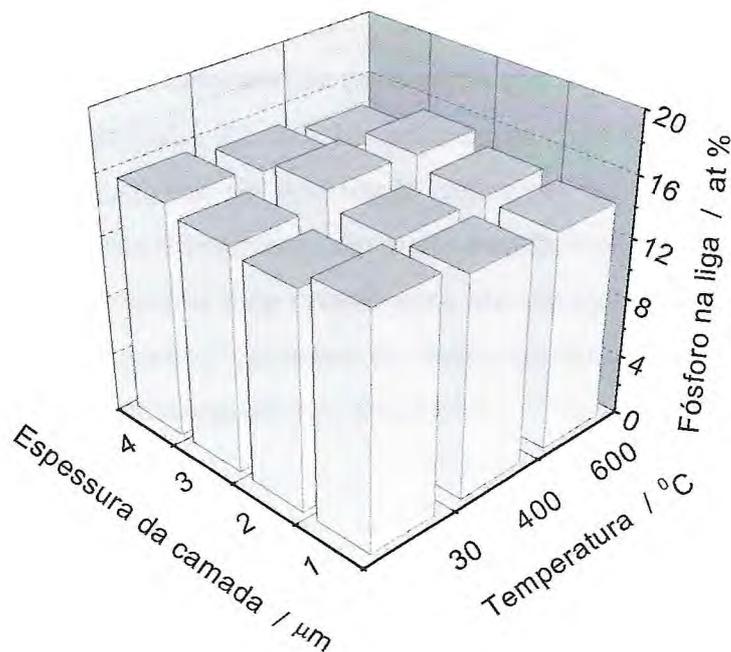


Figura 4.51. Variação do teor de fósforo na liga $Ni_{65}W_{20}P_{15}$ ao longo da seção transversal, nas espessuras de camada correspondentes a 1, 2, 3 e 3,8 μm , antes e após os tratamentos térmicos.

Estes resultados demonstram a boa estabilidade térmica da liga $\text{Ni}_{66}\text{Cr}_{12}\text{P}_{22}$ entre 30 e 400 °C e confirmam que a liga $\text{Ni}_{65}\text{W}_{20}\text{P}_{15}$ é ainda mais estável termicamente. O fenômeno da segregação de elementos de liga em sistemas amorfos submetidos a tratamentos térmicos, não tem sido abordado na literatura. Contudo, a ocorrência deste em ligas metalúrgicas tem sido atribuída principalmente a baixa solubilidade de um determinado elemento em fases formadas durante o tratamento térmico (precipitação) ou a migração do mesmo para participar como elemento constituinte destas fases. No presente estudo, observou-se a ocorrência de segregação de cromo da liga amorfa $\text{Ni}_{66}\text{Cr}_{12}\text{P}_{22}$ somente após a cristalização da mesma, indicando que a segregação nesta liga amorfa ocorre pelos mesmos motivos observados nas ligas metalúrgicas.

4.17.6. AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO CROMO DURO E DAS LIGAS $\text{Ni}_{66}\text{Cr}_{12}\text{P}_{22}$ E $\text{Ni}_{65}\text{W}_{20}\text{P}_{15}$, ANTES E APÓS OS TRATAMENTOS TÉRMICOS, POR CURVAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA

Curvas de polarização potenciodinâmica foram obtidas para o cromo duro e para as ligas após os tratamentos térmicos, com o objetivo de avaliar o efeito destes sobre os potenciais de corrosão e as resistências de polarização dos revestimentos. Estes experimentos foram feitos em meio de NaCl 0,1 mol L^{-1} pelo mesmo motivo exposto no item 4.16. A **Figura 4.52** mostra as curvas de polarização referentes ao cromo. Observa-se que os potenciais de corrosão deste revestimento são muito semelhantes após os tratamentos térmicos e ligeiramente mais positivos que o do revestimento não tratado. Contudo, os ramos anódicos das curvas apresentam maiores variações de densidade de corrente com a variação de potencial, indicando maiores velocidades de dissolução.

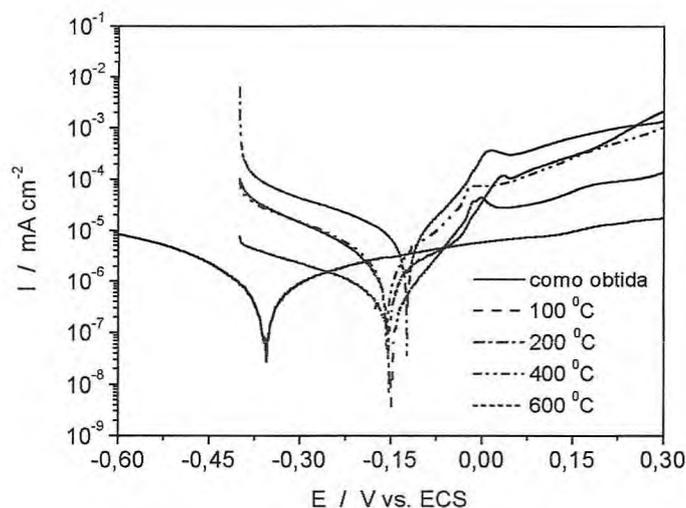


Figura 4.52. Curvas de polarização obtidas em meio de $\text{NaCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, para o revestimento de cromo duro, antes e após tratamentos térmicos a 100, 200, 400 e 600 °C.

Este aumento do potencial de corrosão após os tratamentos térmicos para o cromo foi inesperado, tendo em vista a ocorrência de micro-fissuras nas camadas sob efeito da temperatura, como mostrado nas micrografias superficiais e transversais (**Figuras 4.40 e 4.41**). Contudo, a literatura tem relatado que os tratamentos térmicos dos metais e ligas tendem a torná-los mais compactos e densos⁴. Adicionalmente, a possibilidade da formação de filme de óxidos superficiais durante o tratamento térmico dos eletrodepósitos era prevista, pois o nitrogênio utilizado nos tratamentos térmicos não era quimicamente puro. Assim, este aumento nos potenciais de corrosão pode estar associado a estes fatores.

As **Figura 4.53 e 4.54** mostram as curvas de polarização obtidas, respectivamente, para a liga $\text{Ni}_{66}\text{Cr}_{12}\text{P}_{22}$ e $\text{Ni}_{65}\text{W}_{20}\text{P}_{15}$ antes e após os tratamentos térmicos. Os resultados mostram que, a exemplo do que ocorreu com o cromo, os valores dos potenciais de corrosão de cada sistema de liga após os tratamentos térmicos, são muito semelhantes entre si e ligeiramente mais positivos que os das ligas não tratadas.

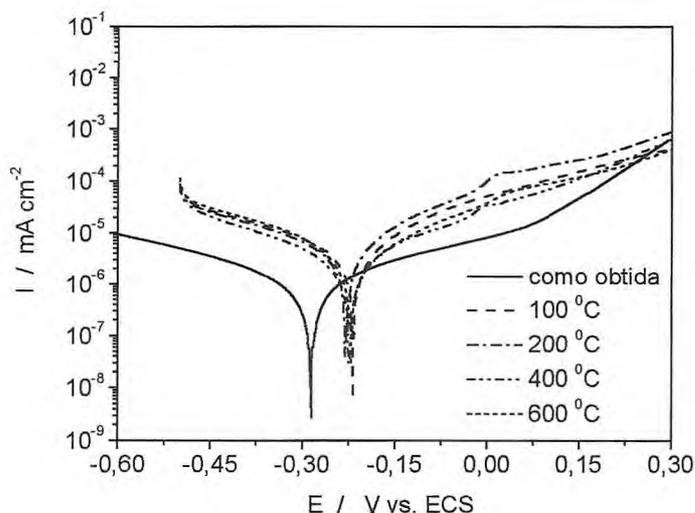


Figura 4.53. Curvas de polarização obtidas em meio de NaCl 0,1 mol L⁻¹ para a liga amorfa Ni₆₆Cr₁₂P₂₂, antes e após tratamentos térmicos a 100, 200, 400 e 600 °C.

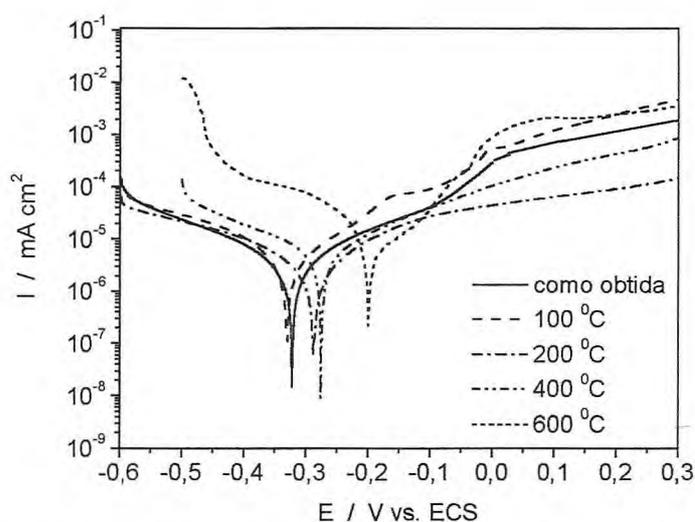


Figura 4.54. Curvas de polarização obtidas em meio de NaCl 0,1 mol L⁻¹ para a liga amorfa Ni₆₅W₂₀P₁₅, antes e após tratamentos térmicos a 100, 200, 400 e 600 °C.

Até o presente não existem relatos na literatura referentes à influência dos tratamentos térmicos sobre as propriedades de resistência à corrosão destas ligas. Mas sabe-se que os tratamentos térmicos tendem a aumentar a compactação e a densidade destes materiais⁴. Assim, o aumento na compactação poderá contribuir para aumento da resistência à corrosão das mesmas. Por outro lado, como citado anteriormente, a possibilidade da formação de filme de óxidos na superfície dos eletrodepósitos durante o tratamento térmico era prevista.

Desse modo, o aumento nos potenciais de corrosão das ligas com os tratamentos térmicos possivelmente está associado a estes fatores.

As Figuras 4.55 e 4.56 mostram, respectivamente, as variações dos potenciais de corrosão e das resistências de polarização do revestimento de cromo duro e das ligas após os tratamentos térmicos. Os resultados mostram um comportamento semelhante para ambos os revestimentos, tanto em relação às variações de potencial de corrosão como em relação às variações de resistência de polarização. Contudo, em todos os intervalos de temperatura estudados, a liga $Ni_{66}Cr_{12}P_{22}$ exibiu valores mais positivos de potencial de corrosão e maiores valores de resistência de polarização, indicando que a mesma apresenta maior resistência à corrosão do que o cromo no meio em estudo. Já a liga $Ni_{65}W_{20}P_{15}$ exibiu potenciais de corrosão ligeiramente inferiores aos do cromo e resistências de polarização muito semelhantes, sugerindo uma resistência à corrosão muito semelhante à do cromo no meio estudado.

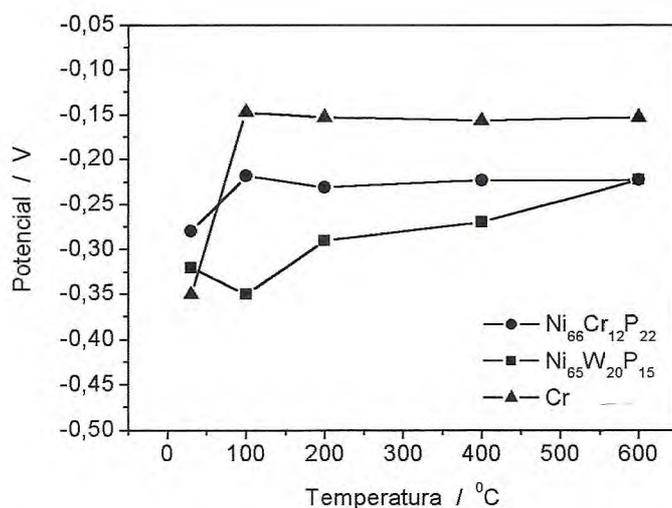


Figura 4.55. Variação do potencial de corrosão das ligas $Ni_{66}Cr_{12}P_{22}$, $Ni_{65}W_{20}P_{15}$ e do cromo antes e após os tratamentos térmicos.

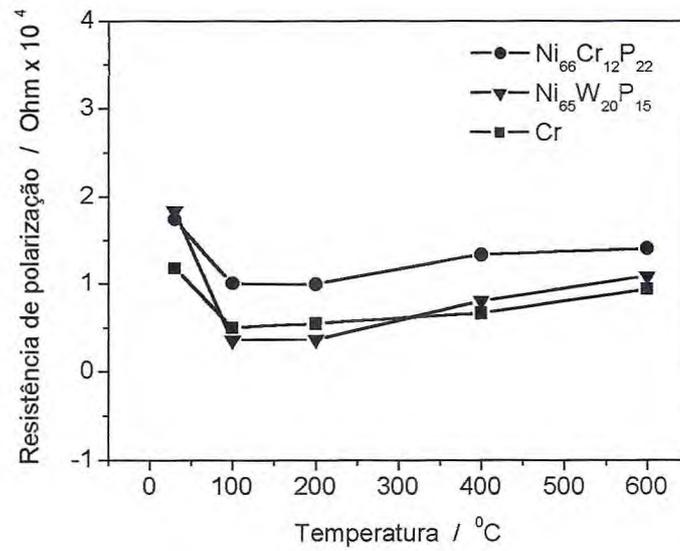


Figura 4.56. Variação da resistência de polarização das ligas $Ni_{66}Cr_{12}P_{22}$, $Ni_{65}W_{20}P_{15}$ e do cromo pelo efeito da temperatura entre 30 e 600 °C.

As pequenas variações de potencial de corrosão e de resistência de polarização de ambas as ligas após os tratamentos térmicos, evidenciaram a elevada estabilidade térmica destes materiais e demonstram que as mesmas podem manter suas propriedades mesmo quando submetidas a condições bastante severas.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

As conclusões apresentadas neste capítulo serão relativas a: (a) obtenção, caracterização, estabilidade térmica e eficiência de corrente catódica das ligas de Ni-Cr-P e Ni-W-P; (b) resistência destes materiais aos ensaios de corrosão; (c) análise comparativa dos resultados obtidos para as ligas amorfas selecionadas e para os revestimentos de cromo duro industrial.

(a) obtenção, caracterização e eficiência de corrente catódica das ligas de Ni-Cr-P e Ni-W-P.

O método eletroquímico foi eficiente para produzir revestimentos amorfos de Ni-Cr-P e de Ni-W-P com diferentes composições, variando-se as condições operacionais e a composição dos eletrólitos. A morfologia e a eficiência de corrente catódica das ligas são significativamente influenciadas pela densidade de corrente, e no caso das ligas Ni-Cr-P esta variável também exerce uma forte influência sobre a composição química. Por este método, foram obtidas ligas amorfas de Ni-Cr-P e de Ni-W-P estáveis, aderentes, uniformes e semibrilhantes.

(b) resistência à corrosão.

Os estudos eletroquímicos mostraram que o aumento de teor de cromo na composição das ligas de Ni-Cr-P promove o aumento da resistência à corrosão das mesmas e que, independentemente da composição e da microestrutura, elas exibem comportamentos semelhantes nos meios de sulfato e de cloreto.

Em relação às ligas de Ni-W-P, estes ensaios mostraram que a resistência à corrosão relaciona-se mais diretamente à microestrutura e que em ambos os meios estudados estas apresentaram uma tendência a atingir um estado quase-passivo. A exemplo do ocorrido com os sistemas Ni-Cr-P, estes sistemas apresentaram comportamentos semelhantes nos meios de sulfato e de cloreto.

As ligas $Ni_{66}Cr_{12}P_{22}$ e $Ni_{65}W_{20}P_{15}$ destacaram-se das demais de seus respectivos sistemas em relação à eficiência de corrente catódica, características morfológicas e

resistência à corrosão e foram selecionadas para análises comparativas de suas propriedades em relação ao cromo duro.

(c) análise comparativa entre as ligas amorfas selecionadas e o revestimento de cromo duro industrial.

As ligas selecionadas de $\text{Ni}_{66}\text{Cr}_{12}\text{P}_{22}$ e $\text{Ni}_{65}\text{W}_{20}\text{P}_{15}$ apresentaram resistência à corrosão superior à do revestimento de cromo duro em ambos os meios estudados, antes e após os tratamentos térmicos.

A liga $\text{Ni}_{66}\text{Cr}_{12}\text{P}_{22}$ cristalizou em 325,5 °C para formar as fases cristalinas Ni e Ni_3P e manteve-se bastante estável termicamente até 400 °C; contudo, entre 400 e 600 °C, ocorreu segregação de cromo para a superfície. Já a liga $\text{Ni}_{65}\text{W}_{20}\text{P}_{15}$ cristalizou em 411 °C formando as fases cristalinas Ni, Ni_3P e NiW e manteve sua estabilidade térmica até 600 °C e sem ocorrência de segregação. A dureza de ambas as ligas aumentou com a temperatura mesmo após as cristalizações, enquanto que a do cromo diminuiu entre a temperatura ambiente e 600 °C. O efeito da temperatura sobre a morfologia superficial da liga amorfa $\text{Ni}_{66}\text{Cr}_{12}\text{P}_{22}$ só é perceptível após 400 °C, onde as características nodulares destas tendem a desaparecer. Entretanto, a liga $\text{Ni}_{65}\text{W}_{20}\text{P}_{15}$ praticamente não sofreu modificações em sua morfologia superficial no intervalo de temperatura estudado (entre a temperatura ambiente e 600 °C). O revestimento de cromo duro, por sua vez, apresentou sérios defeitos estruturais, exibindo micro-fissuras que se propagaram desde a superfície até o substrato entre 100 e 600 °C, comprometendo seriamente a qualidade do revestimento.

Em termos gerais, pode-se concluir que nos ensaios realizados neste trabalho as ligas amorfas $\text{Ni}_{66}\text{Cr}_{12}\text{P}_{22}$ e $\text{Ni}_{65}\text{W}_{20}\text{P}_{15}$ apresentaram um desempenho muito superior ao do revestimento de cromo duro em todas as análises comparativas. Estes resultados mostram que estas ligas apresentam um conjunto de propriedades de grande interesse tecnológico e reúnem condições de substituir os revestimentos de cromo duro em muitas aplicações.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] FEDRIZZE, L., ROSSI, S., BELLEI, F., DEFRORIAN, F., *Wear* 253 (2002) 1173-1181.
- [2] CAPEL, H., SHIPWAY, P. H., HARRIS, S. J., *Wear* 2003, p.1-7.
- [3] YIN, K. M., WANG, C. M., *Surf. Coat. Technol.* 114 (1999) 213-223.
- [4] HOSHINO S., HERBERT, A. L., HOFLUND, G. B., *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986) 681-685.
- [5] TYLER, J. M., "Automotive Applications for Chromium", *Met. Finish.* October, 1995, p.11-14.
- [6] CHEN, E. S., CAPSIMALIS, G. P., WEIGLE, G. R., *J. Appl. Electrochem.* 17 (1987) 315.
- [7] SIMÃO, J., ASPINWAL, D. K., *Mater. Process. Technol.* 92-93 (1999) 281-287.
- [8] HADAVI, S.M.M., ABDOLLAH-ZADEH, A., JAMSHIDI, M.S., *J. Mater. Process. Technol.* 147 (2004) 385-388.
- [9] SONG, Y. B., CHIN, D. T., *Electrochim. Acta* 48 (2002) 349-356.
- [10] LINDSAY, J. H., *Plat. Surf. Fin.* 84 (1997) 50.
- [11] HAMID, Z. A., *Mat. Letter.* 57 (2003) 2558-2564.
- [12] HUI, W. H., LIU, J. J., CHAUG, Y. S., *Surf. Coat. Technol.* 68-69 (1994) 546-551.
- [13] DOLATI, A. G., GHORBANI, M., AFSHAR, A., *Surf. Coat. Technol.* 166 (2003) 105-110.
- [14] WANG, F., WATANABE, T., *Mater. Sci. Engng.* A349 (2003) 183-190.
- [15] PARENTE, M. M. V., MATTOS, O. R., DÍAZ, S. L., NETO, P. L., MIRANDA, F. J., *J. Appl. Electrochem.* 31 (2001) 677-683.

- [16] WU, F. B., TIEN, S. K., CHEN, W. Y., DUH, J. G., *Surf. Coat. Technol.* 177-178 (2004) 312-316.
- [17] DONTEN, M., STOJEK, Z., *J. Appl. Electrochem.* 24 (1996) 665-672.
- [18] NETO, P. L., "Síntese eletroquímica, caracterização e teste de corrosão das ligas metálicas amorfas de Ni-P e Ni-Fe-P". Dissertação de mestrado. IFQSC/USP, São Carlos, SP, Brasil, 1991.
- [19] RABELO, F. J. B., "Obtenção, caracterização e estudos de corrosão em ligas metálicas amorfas de Co-P e Co-Ni-P". Dissertação de mestrado. IFQSC/USP, São Carlos, SP, Brasil, 1991.
- [20] CHEN, W. Y., TIEN, S. K., DUH, J. G., *Surf. Coat. Technol.* 182 (2004) 85-91.
- [21] FAN, C., PIRON, D.L., *Electrochim. Acta* 41 (1996) 1713-1719.
- [22] TSAI, Y. Y., WU, F. B., CHEN, Y. I., PENG, P. J., DUH, J. G. TSAI, S. Y., *Surf. Coat. Technol.* 146-147 (2001) 502-507.
- [23] KANG, J. C., LALVANI, S. B., *J. Appl. Electrochem.* 22 (1992) 787-794.
- [24] KANG, J. C., LALVANI, S. B. MELENDRES, C. A., *J. Appl. Electrochem.* 25 (1995) 376-383.
- [25] CHEN, W. Y., TIEN, S. K., DUH, J. G., *Surf. Coat. Technol.* 188-189 (2004) 489-494.
- [26] MARINHO, F. A., SANTANA, F. S. M., VASCONCELOS, A. L. S., SANTANA, R. A. C., PRASAD, S., *J. Braz. Chem. Soc.* 13 (2002) 522-528.
- [27] TSAI, R. Y., WU, S. T., *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 1006-1010.
- [28] KRAMER, J., *J. Annln. Phys.* 19 (1934) 37.
- [29] BRENNER, A., COUCH, D. E., WILLIAMS, E. K., *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 44 (1950) 109-122.
- [30] DUWEZ, P., *Trans. Am. Soc. Met.* 60 (1967) 607.
- [31] NAKA, M., HASHIMOTO, S. K., MASUMOTO, T., *J. Jpn. Inst. Met.* 38 (1974) 385.

- [32] ZHANG, Z. W., ZHOU, J. E., XI, S. Q., RAN, G., LI, P. L. ZHANG, W. X., *J. Alloys Comp.* 370 (2004) 186-191.
- [33] METZLER, O. Y., ZHU, L., GILEADI, E., *Electrochim. Acta* 48 (2003) 2551-2562.
- [34] FURUYA, H., MISAKI, Y., TANABE, Y., *J. Met. Finish. Soc. Jpn.* 32, (1981) 631.
- [35] MORIKAWA, T., EGUCHI, S., "Extended Abstracts 70th Annual Conference of the Met. Finish. Soc. Jpn", 1984.
- [36] FELICIANO, L. E. T., OLIVEIRA, A. J. A., SCHREINER, W. H., PEREIRA, E. C., *J. Electroanal. Chem.* 574 (2005) 333-338.
- [37] CROWTHER, J. C., RENTON, S., *Electroplat. Met. Finish.* 28 (1975) 6.
- [38] TU, Z. M., YANG, Z. L., ZHANG, J. S. AN, N. Z., LI, W. L., *Plat. Surf. Fin.* 80 (1993) 79.
- [39] IBRAHIM, S. K., GAWNE, D. T., WATSON, A., *Trans. IMF* 76 (1998) 156.
- [40] MANDICH, N. V. *Plat. Surf. Fin.* 84 (1997) 108.
- [41] MANDICH, N. V. *Plat. Surf. Fin.* 84 (1997) 97.
- [42] FENG, L. Q., SHEN, M. X. "Proceedings of the 8th International Congress on Met. Corr.". 2 (1981) 1121.
- [43] NAKA, M., HASHIMOTO, S. K., MASUMOTO, T., *Corr. NACE* 32 (1976) 146.
- [44] LASHMORE, D. S., WEISSHAUS, I., PRATT, K. W., *Plat. Surf. Finish.* 73 (1986) 48.
- [45] MALVEIRA, A. F., NETO, P. L., *Anais Assoc. Bras. Quím.* 49 (2000) 9-14.
- [46] NASU, T., SAKURAI, M., KAMIYAMA, T., USUKI, T., UEMURA, O., YAMASAKI, T., *J. Non-Cryst. Solids* 312-314 (2002) 319-322.
- [47] SOUZA, C. A. C., MAY, J. E., MACHADO, A. T., TACHARD, A. L. R., BIDOIA, E. D., *Surf. Coat. Technol.* (2004)1-8.
- [48] OKAMOTO, G., *Corr. Sci.* 13 (1973) 471.

- [49] RESVESZ, A. G., KRUGER, J. "Passivity of Metals" In: Frankental, R. P., Kruger, J., (eds.), Corrosion Monograph Series, The Electrochemical Society, p.137, Princeton, N. J., 1988.
- [50] DIEGLE, R. B., SORENSEN, N. R., CLAYTON, C. R., HELFAND, M. A., *J. Electrochem. Soc.*, 135 (1988) 1085-1092.
- [51] ZHANG, L., MACDONALD, D. D., *Electrochim. Acta* 43 (1998) 2661-2671.
- [52] DIEGLE, R. B., SORENSEN, N. R., NELSON, G. C., *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986) 1769-1776.
- [53] G. V. SMITH, W. E. BROWER, M. S. MATYJASZCZYK, In: Proceedings of the 7th International Congress on Catalysis, Elsevier Press, Amsterdam, 1981, p. 355.
- [54] A. MOLNAR, G.V. SMITH, M. BARTOK, *Adv. Catal.* 36 (1989) 329.
- [55] KUDELSKI, A., CZACHOR M. J., VARGA M., DOLATA, M., BUKOWSKA, J., MOLNAR, A., SZUMMER, A., *Appl. Catal.* 181 (1999) 123-130.
- [56] LI, W., ZHANG, M. ZHOU, Y., TAO, K. *Appl. Catal.* 243 (2003)215-223.
- [57] ARCHER, M.D., CORKE, C.C., HARGI, B.H., *Electrochem. Acta* 32 (1987) 13.
- [58] HUI, W. H., LIU, J. J., DENNIS, J. K., *J. Appl. Eletrochem.* 27 (1997).
- [59] PETROV, N., SVERDLOV, Y., DIAMAND, I. S., *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) 187-194.
- [60] HUMAN A. M., ROEBUCK, B., EXNER, H. E., *Mater. Sci. Engng.* A241 (1998) 202-210.
- [61] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE. Curso básico de galvanoplastia para encarregados e supervisores. 5ª Ed. rev. São Paulo, 1998. p. 205-222.
- [62] KAWASHIMA, A., ASAMI, K, HASHIMOTO, *Corr. Sci.* 24 (1984) 807-823.
- [63] PAPACHRISTUS, V. D., PANAGOPOULOS, C. N., WAHLSTROM, U., CHRISTOFFERSEN, L. W., LEISNER, P., *Mater. Sci. Engng.* A279 (2000) 217.

- [64] EDIGARYAN, A. A., SAFONOV, A. V., LUNBNIN, E. N., VYKHODTSEVA, L. N., CHUSOVA, G. E., POLUKAROV, Y. M., *Electrochim. Acta* 47 (2002) 2775-2786.
- [65] POURBAIX, M., "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", 1^a Ed. Houston, USA, National Association of Corrosion Engineers, 1974.