

## OTIMIZAÇÃO DO BANHO ELETROLÍTICO DA LIGA Fe-W-B RESISTENTE À CORROSÃO

Renato Alexandre Costa de Santana, Ana Regina Nascimento Campos e Shiva Prasad\*

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, CP 10108, 58109-970 Campina Grande – PB, Brasil

Valderí D. Leite

Departamento de Química, Universidade Estadual da Paraíba, 58100-000 Campina Grande – PB, Brasil

Recebido em 2/2/06; aceito em 12/6/06; publicado na web em 28/11/06

OPTIMIZATION OF THE ELECTROLYTIC BATH FOR ELECTRODEPOSITION OF CORROSION RESISTANT Fe-W-B ALLOYS. A study on optimization of bath parameters for electrodeposition of Fe-W-B alloys from plating baths containing ammonia and citrate is reported. A  $2^3$  full factorial design was successfully employed for experimental design analysis of the results. The corrosion resistance and amorphous character were evaluated. The bath conditions obtained for depositing the alloy with good corrosion resistance were: 0.01 M iron sulfate, 0.10 M sodium tungstate and 0.60 M ammonium citrate. The alloy was deposited at 12% current efficiency. The alloy obtained had  $E_{corr}$  -0.841 V and  $R_p$   $1.463 \times 10^4$  Ohm  $cm^2$ . The deposit obtained under these conditions had an amorphous character and no microcracks were observed on its surface. Besides this, the bath conditions obtained for depositing the alloy with the highest deposition efficiency were: 0.09 M iron sulfate, 0.30 M sodium tungstate and 0.50 M ammonium citrate. The alloy was deposited at 50% current efficiency, with an average composition of 34 wt% W, 66 wt% Fe and traces of boron. The alloy obtained had  $E_{corr}$  -0.800 V and  $R_p$   $1.895 \times 10^3$  Ohm  $cm^2$ . Electrochemical corrosion tests verified that the Fe-W-B alloy deposited under both conditions had better corrosion resistance than Fe-Mo-B.

Keywords: Fe-W-B alloy; electrodeposition; corrosion resistance.

## INTRODUÇÃO

Os revestimentos protetores, além de constituírem uma importante forma de prevenção à corrosão metálica, principalmente a atmosférica, podem melhorar consideravelmente as propriedades físico-químicas das superfícies. Os revestimentos mais comuns são os de cobre, níquel e cromo<sup>1</sup>. A eletrodeposição representa uma boa maneira de revestir as superfícies metálicas<sup>2,3</sup>; uma das aplicações industriais mais importantes da eletrodeposição é o revestimento com finalidade de inibir a corrosão, que ocorre na superfície do metal e nas suas estruturas sob influência do meio ambiente<sup>4,5</sup>.

O termo “codeposição induzida” foi apresentado por Brenner para descrever uma situação em que um metal não pode ser eletrodepositado a partir de solução aquosa na sua forma pura e sim, codepositado na presença de outro metal, formando dessa forma uma liga<sup>6</sup>. Um exemplo de codeposição induzida são as ligas de W com os elementos Ni, Co, e Fe<sup>7,8</sup>. Muitos autores investigaram o processo de eletrodeposição do tungstênio com os metais do grupo do ferro em soluções aquosas<sup>9,10</sup>. O metal tungstênio e suas ligas são utilizados em situações que necessitam de altas temperaturas. O tungstênio apresenta as seguintes propriedades: alta resistência à corrosão, dureza, mesmo em temperaturas elevadas, baixo coeficiente de dilatação, alta condutividade térmica, além de não ser atacado por nenhum ácido mineral à temperatura ambiente<sup>11</sup> e forma ligas duras com o cobalto, retendo algumas de suas propriedades incomuns<sup>1</sup>.

O planejamento fatorial experimental apresenta muitas vantagens sobre os métodos univariantes. Neste método, os fatores são simultaneamente variados ao mesmo tempo e não um-a-um como nos métodos clássicos, permitindo observar as interações antagônicas e a sinergia envolvida nos fatores analisados. Métodos univariantes são incapazes de medirem estas interações e por esta

razão não são efetivos como técnicas de otimização. A Metodologia de Superfície de Resposta (MSR)<sup>12</sup> é uma coleção de técnicas matemáticas e estatísticas usada para desenvolvimento, melhoramento e otimização de processos, e pode ser usada para avaliar a significância relativa de muitos fatores que são afetados por interações complexas. O objetivo principal da MSR é determinar as condições ótimas de operação para um sistema ou determinar uma região que satisfaça as especificações operacionais<sup>13</sup>.

Para dar continuidade aos trabalhos que estão sendo desenvolvidos no Laboratório de Eletroquímica e Eletroanalítica da Universidade Federal de Campina Grande<sup>14-17</sup>, este trabalho deu ênfase ao processo de otimização do banho eletrolítico para eletrodeposição da liga de Fe-W-B em função da sua eficiência de deposição e resistência à corrosão. Foi usada a metodologia de superfície de resposta para auxiliar no processo de otimização.

## PARTE EXPERIMENTAL

Na preparação do banho eletroquímico, utilizado nos experimentos, foram empregados reagentes com elevado grau de pureza analítica, preparados com água destilada e deionizada. O banho eletroquímico utilizado na eletrodeposição da liga de Fe-W-B foi constituído dos seguintes reagentes: sulfato de ferro 0,05 a 0,09 M, tungstato de sódio 0,10 a 0,30 M, fosfato de boro 0,150 M, citrato de amônio 0,50 a 0,60 M e 1-dodecilsulfato de sódio  $1,04 \times 10^{-4}$  M<sup>18</sup>. O pH do banho foi ajustado adicionando-se hidróxido de amônio ou ácido sulfúrico.

O substrato utilizado foi uma placa retangular de cobre com área superficial de 8  $cm^2$ ; esta foi inicialmente polida com lixa 400, 600 e 1200 mesh e, em seguida, foi mergulhada em soluções de 10% de NaOH para remover algum álcali residual e de 1% de  $H_2SO_4$  para ativar a superfície. A eletrodeposição foi conduzida controle galvanostático e rotatório sobre o substrato retangular de cobre, atu-

\*e-mail: prasad@deq.ufcg.edu.br

ando como catodo, que foi inserido no interior de um eletrodo cilíndrico de platina (anodo). Um potenciostato/galvanostato PG STAT30 da Autolab foi utilizado no controle da densidade de corrente. Um termostato MTA Kutesz MD2 foi utilizado no controle da temperatura do banho e um eletrodo rotatório EG&G PARC 616 foi usado para controle da rotação catódica. As eletrodeposições foram realizadas usando os seguintes parâmetros operacionais: densidade de corrente catódica 30 mA/cm<sup>2</sup>, rotação catódica 15 rpm e temperatura do banho 50 °C. A eficiência faradáica foi calculada pela carga passada e o peso equivalente adquirido. A composição da liga foi levada em consideração ao se calcular a eficiência de deposição.

Para otimização dos experimentos foi utilizado um planejamento fatorial completo 2<sup>3</sup>, com 3 experimentos no ponto central, totalizando 11 experimentos<sup>19</sup>. Todos os experimentos foram realizados em triplicata. Avaliou-se quantitativamente a influência das variáveis de entrada (concentração de citrato de amônio, de sulfato de ferro e de tungstato de sódio) sobre a eficiência de deposição e resistência à corrosão do sistema, bem como suas possíveis interações, com a realização mínima de experimentos. A Tabela 1 mostra os valores reais e codificados da matriz de planejamento. Cada variável independente foi investigada para um nível alto (+1) e um baixo (-1). Os experimentos do ponto central (0) foram incluídos na matriz e na análise estatística, para identificar o efeito de cada variável em função da resistência à corrosão e eficiência do processo<sup>20</sup>. Os experimentos foram realizados em ordem aleatória, para evitar o erro sistemático, variando-se simultaneamente as variáveis de entrada. As análises de regressão dos dados experimentais foram interpretadas utilizando-se o software MATLAB 6.5 para estimar a resposta das variáveis dependentes.

**Tabela 1.** Valores reais e codificados estudados

Variáveis de Entrada	Nível -1	Nível 0	Nível +1
Conc. de citrato de amônio / M	0,50	0,55	0,60
Conc. de sulfato de ferro / M	0,01	0,05	0,09
Conc. de tungstato de sódio / M	0,10	0,20	0,30

As medidas eletroquímicas de corrosão foram executadas em uma célula convencional de três eletrodos. Foram utilizadas as medidas de polarização potenciodinâmica linear (PPL) e espectroscopia de impedância eletroquímica. Nessas medidas foi utilizado o potenciostato/galvanostato PG STATE30 da Autolab conectado aos softwares GPES e FRA2. O eletrodo de trabalho foi o substrato de cobre revestido com a liga de Fe-W-B. O eletrodo de referência utilizado foi Ag/AgCl. Todos os potenciais foram referidos a este eletrodo. O contra eletrodo foi uma lâmina de platina de 2 cm<sup>2</sup> de área superficial. As curvas de PPL foram obtidas com uma taxa de varredura de 1 mV s<sup>-1</sup>. As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizadas com um intervalo de frequência de 1000 kHz a 0,004 Hz e amplitude de 0,001 V. Todos os testes de corrosão eletroquímica foram conduzidos no meio corrosivo contendo 0,1 M de NaCl em solução a temperatura ambiente (aproximadamente 30 °C).

A análise da morfologia da superfície das camadas depositadas foi realizada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) usando Philips XL-30. As composições das ligas eletrodepositadas foram determinadas por energia dispersiva de raios X (EDX), usando Analytical QX-2000 acoplado ao MEV. O boro foi determinado usando a análise de espectrometria de absorção atômica. A caracterização da estrutura da liga foi determinada por difração de raios X (DRX), usando Siemens D500 Diffractometer, com radiação Cu K $\alpha$ .

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da eficiência de deposição e resistência à corrosão foram obtidos com auxílio da matriz fatorial usada para a otimização dos componentes do banho eletrolítico da liga de Fe-W-B e são mostrados na Tabela 2.

**Tabela 2.** Variáveis, níveis, valores para eficiência de deposição e resistência à polarização para o planejamento fatorial 2<sup>3</sup>

Exp.	Citrato de amônio	Sulfato de ferro	Tungstato de sódio	R <sub>p</sub> (Ohm cm <sup>2</sup> )	Eficiência de deposição (%)
1	-1	-1	-1	10510	11,67
2	+1	-1	-1	14630	12,25
3	-1	+1	-1	4939	24,03
4	+1	+1	-1	4837	19,14
5	-1	-1	+1	4802	13,09
6	+1	-1	+1	10500	13,56
7	-1	+1	+1	1895	50,64
8	+1	+1	+1	4939	45,79
9 (C)	0	0	0	6305	30,22
10 (C)	0	0	0	6673	30,60
11 (C)	0	0	0	5723	30,43

Os resultados foram submetidos à análise de regressão não-linear múltipla para se obter os coeficientes para cada parâmetro. Estimativas dos coeficientes com níveis mais altos que 95% (P < 0,05) foram incluídas no modelo final. A eficiência de deposição (*Eff.*) e resistência à polarização (*R<sub>p</sub>*) podem ser expressas na forma de função dos fatores independentes por um modelo matemático de 1<sup>o</sup> ordem representadas pelas Equações 1 e 2, onde (A) é concentração de citrato de amônio, (B) concentração de sulfato de ferro, (C) concentração de tungstato de sódio, (AB) interação entre a concentração de citrato de amônio e sulfato de ferro, (AC) interação entre a concentração de citrato de amônio e tungstato de sódio, (BC) interação entre a concentração de sulfato de ferro e tungstato de sódio e, (ABC) interação entre a concentração de citrato de amônio, sulfato de ferro e tungstato de sódio. Os valores em negrito nestas Equações correspondem aos valores significativos

$$Eff. = \mathbf{25,584} - 1,085 \cdot A + \mathbf{11,127} \cdot B + \mathbf{7,000} \cdot C - 1,348 \cdot A \cdot B - 0,007 \cdot A \cdot C + 6,316 \cdot B \cdot C + 0,019 \cdot A \cdot B \cdot C \quad (1)$$

$$R_p = \mathbf{6887} + \mathbf{1595} \cdot A - \mathbf{2979} \cdot B - \mathbf{1597} \cdot C - 859 \cdot A \cdot B + 5905 \cdot A \cdot C + 862 \cdot B \cdot C + 196 \cdot A \cdot B \cdot C \quad (2)$$

A análise de variância (ANOVA) para o modelo foi realizada com nível de confiança de 95% para P < 0,5<sup>21</sup>. O ajuste do modelo também foi expresso pelo coeficiente de regressão (R<sup>2</sup>), que foi igual a 0,9442 e 0,9828 para eficiência de deposição e resistência à polarização, respectivamente. Segundo Barros Neto *et al.*<sup>22</sup>, os valores de R<sup>2</sup> devem ser próximos da unidade. A análise de variância e de regressão dos dados demonstrou a significância estatística do modelo, justificando desta forma o uso do modelo de 1<sup>o</sup> ordem para o estudo estatístico. A avaliação estatística do modelo foi determinada pelo teste de Fisher para análise de variância, Tabelas 3 e 4. Os resultados da ANOVA listados nas Tabelas 3 e 4 demonstram que os modelos estatísticos são significantes e preditivos para P < 0,05.

### Efeito das concentrações de citrato de amônio

Para eletrodepositar a liga de Fe-W-B deve-se adicionar um agente complexante, como por ex., o citrato. A adição de uma con-

**Tabela 3.** Resultados da ANOVA para eficiência de deposição

Fontes	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	F	P
(1) Citrato de amônio	54,579	1	54,579	3,9144	0,067895
(2) Sulfato de ferro	2065,543	1	2065,543	148,1415	0,000000
(3) Tungstato de sódio	691,151	1	691,151	49,5696	0,000006
Interação entre 1 e 2	10,981	1	10,981	0,7876	0,389831
Interação entre 1 e 3	0,080	1	0,080	0,0057	0,940711
Interação entre 2 e 3	479,599	1	479,599	34,3970	0,000041
Interação entre 1, 2 e 3	1,577	1	1,577	0,1131	0,741634
Erro residual	195,203	3	65,068		
Soma total	3498,713	10			

**Tabela 4.** Resultados da ANOVA para resistência a corrosão

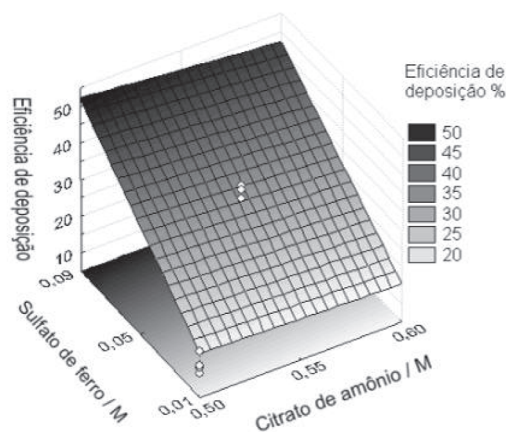
Fontes	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	F	P
(1) Citrato de amônio	20352200	1	20352200	27,53204	0,013479
(2) Sulfato de ferro	70995528	1	70995528	96,04128	0,002258
(3) Tungstato de sódio	20416050	1	20416050	27,61841	0,013421
Interação entre 1 e 2	5909922	1	5909922	7,99482	0,066326
Interação entre 1 e 3	2789522	1	2789522	3,77361	0,147340
Interação entre 2 e 3	5944352	1	5944352	8,04140	0,065877
Interação entre 1, 2 e 3	307328	1	307328	0,41575	0,564980
Erro residual	2217657	3	739219		
Soma total	128932559	10			

centração apropriada de citrato ao banho melhora a eficiência de deposição e a solubilidade dos íons metálicos no banho proporcionando, desta forma, depósitos aderentes e homogêneos.

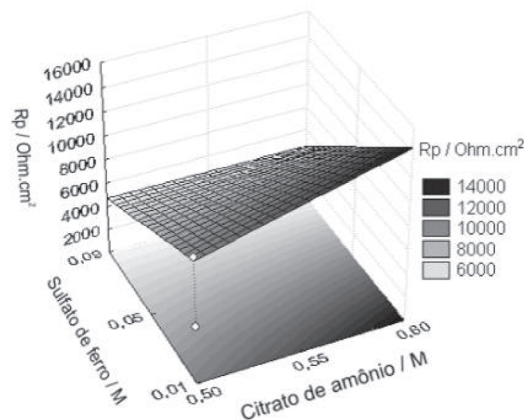
Segundo Younes e Gileadi<sup>23</sup>, o citrato forma tipos diferentes de complexo com tungstênio, o que dependerá do pH do banho. O pH da solução foi ajustado para 8,5, onde o íon citrato existe quase exclusivamente na forma  $\text{Cit}^{3-}$ , considerado um agente complexante forte para  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ . O citrato forma uma série de complexos com o íon  $\text{WO}_4^{2-}$ , e aproximadamente em pH 8,0, o complexo predominante é  $[(\text{WO}_4)(\text{Cit})(\text{H})]^{4-}$ . A formação do complexo é importante, pois se acredita que o precursor para deposição da liga de Fe-W. O mecanismo de redução desta liga ainda não foi elucidado, existindo apenas hipóteses sobre o mesmo<sup>23</sup>.

O efeito da concentração de citrato de amônio foi avaliado em um intervalo de 0,50 a 0,60 M. A análise de regressão dos dados experimentais dentro da faixa estudada mostrou que a concentração de citrato de amônio não foi uma variável significativa do processo de eletrodeposição, para um nível de confiança de 95% (Equação 1). A Figura 1 demonstra que há uma tendência na diminuição da eficiência de deposição com o aumento da concentração de citrato de amônio. O valor ótimo encontrado para concentração de citrato de amônio foi de 0,50 M, obtendo-se uma eficiência de deposição aproximadamente de 50%. Comportamento similar foi observado por Gómez *et al.*<sup>24</sup> na eletrodeposição da liga de Co-Mo, quando aumentaram a concentração de citrato acima do valor ótimo de operação, observaram que ocorreu uma diminuição da eficiência de deposição do processo.

A influência da resistência à corrosão desta liga foi avaliada usando-se MSR. Observou-se que a concentração de citrato de amônio mostrou influência estatística significativa (Tabela 4). A Figura 2 mostra o comportamento do citrato de amônio vs. a concentração do sulfato de ferro. À medida que se aumenta a concentração de citrato de amônio, são obtidos os melhores valores de resistência à corrosão. Este comportamento pode estar associado à formação do complexo  $[(\text{WO}_4)(\text{Cit})(\text{H})]^{4-}$ , pois acredita-se que seja o precursor para deposição da liga de Fe-W<sup>24</sup>.



**Figura 1.** Superfície de resposta da eficiência de deposição sob influência da concentração de citrato de amônio vs. concentração de sulfato de ferro, usando 0,30 M de tungstato de sódio

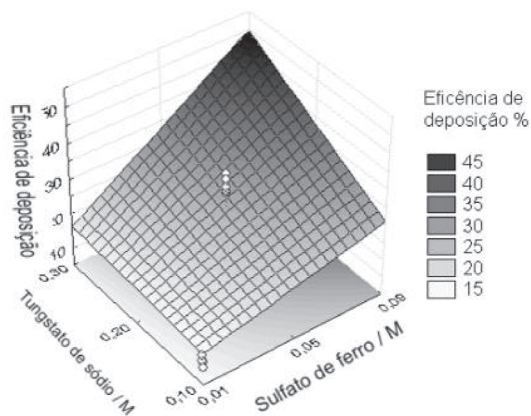


**Figura 2.** Superfície de resposta da resistência à corrosão sob influência da concentração do citrato de amônio vs. concentração de sulfato de ferro, usando 0,10 M de tungstato de sódio

### Efeito das concentrações de sulfato de ferro

O estudo do efeito da concentração de sulfato de ferro foi avaliado em um intervalo de 0,01 a 0,09 M. A Tabela 3 mostra que a concentração de sulfato de ferro foi a variável que mais influenciou estatisticamente na eficiência de deposição do processo, com nível de confiança de 95%. A Figura 3 mostra o comportamento do efeito da concentração de sulfato de ferro. À medida que se aumenta a concentração de sulfato de ferro, aumenta a eficiência de deposição do processo. Esse comportamento pode estar associado com a facilidade de redução do ferro quando comparado com o tungstênio. A concentração de  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ , ou  $\text{Fe}^{2+}$  no banho eletrolítico tem grande importância no processo<sup>23</sup>. Para o tungstênio ser reduzido, necessita do efeito sinérgico com um dos metais anteriormente citados que pertencem ao grupo do ferro. Por outro lado, os metais de grupo ferro podem ser depositados prontamente na ausência  $\text{WO}_4^{2-}$ . O presente trabalho mostrou que com aumento de  $\text{Fe}^{2+}$  a eficiência de deposição aumenta. O aumento demasiado de  $\text{Fe}^{2+}$  acarreta na diminuição da taxa de tungstênio no depósito<sup>25</sup>. Assim, uma relação ótima deve ser encontrada para o  $\text{Fe}^{2+}$  afim de não impedir a redução do tungstênio, que pode provocar a formação de depósitos quebradiços e com baixa aderência. Resultado semelhante foi citado por Prasad e Silva<sup>18</sup>.

A concentração de sulfato de ferro foi a variável que mostrou maior influência estatística significativa na resistência à corrosão do processo. A Figura 2 mostra o comportamento do efeito da concentração do sulfato de ferro em função da resistência à corrosão da liga de Fe-W-B. Pode-se observar que com a diminuição da concentração do sulfato de ferro aumentam as propriedades anti-corrosivas deste filme. Este comportamento pode estar associado com o aumento da concentração do  $\text{WO}_4^{2-}$  na solução favorecendo, assim, sua redução em relação ao  $\text{Fe}^{2+}$ , aumentando a taxa de tungstênio no depósito.



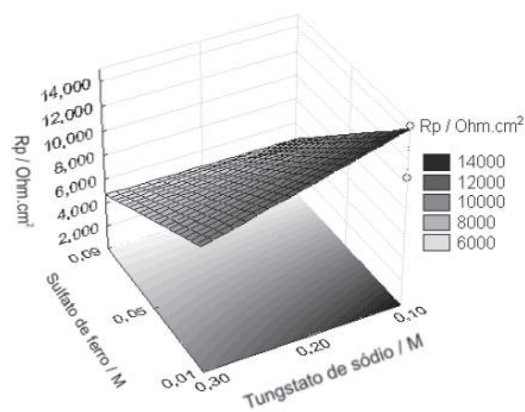
**Figura 3.** Superfície de resposta da eficiência de deposição sob influência da concentração do sulfato de ferro vs. concentração de tungstato de sódio, usando 0,50 M de citrato de amônio

### Efeito das concentrações de tungstato de sódio

O estudo do efeito da concentração de tungstato de sódio foi avaliado em um intervalo de 0,10 a 0,30 M. A Tabela 3 mostra que a concentração de tungstato de sódio influenciou estatisticamente na eficiência de deposição do processo, com nível de confiança de 95% (Equação 1). A Figura 3 ilustra o comportamento do efeito da concentração de tungstato de sódio; à medida que aumenta a concentração de tungstato de sódio aumenta a eficiência de deposição do processo. Esse comportamento pode estar associado ao efeito sinérgico entre  $\text{Fe}^{2+}$  e o  $\text{WO}_4^{2-}$ <sup>23</sup>. Um aumento excessivo da concentração de tungstato de sódio provoca uma diminuição da eficiência de deposição

e um aumento da taxa de tungstênio no depósito<sup>25</sup>.

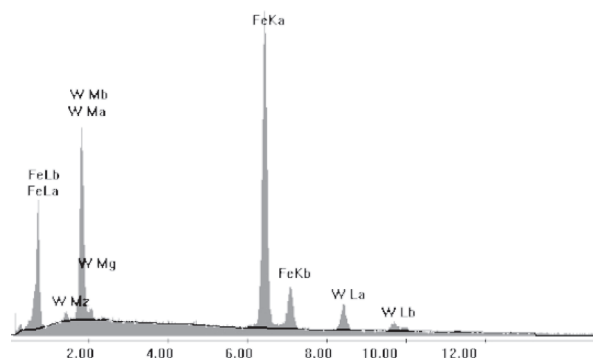
A concentração de tungstato de sódio mostrou influência estatística na resistência à corrosão do processo (Tabela 4). A Figura 4 mostra o comportamento da concentração do tungstato de sódio vs. a concentração de sulfato de ferro. Pode-se observar que com a diminuição da concentração de tungstato de sódio foram obtidos os melhores valores para resistência à corrosão. O valor ótimo encontrado para a concentração de tungstato de sódio foi de 0,1 M.



**Figura 4.** Superfície de resposta da resistência à corrosão sob influência da concentração do sulfato de ferro vs. concentração de tungstato de sódio, usando 0,60 M de citrato de amônio

### Composição e aparência do depósito

A composição média dos depósitos foi obtida usando EDX, que apresentou uma média de 34 wt% de tungstênio, 66 wt% de ferro e traços de boro ( $0,60 \pm 0,02$  wt%). Geralmente estes tipos de ligas eletrodepositadas podem conter traços de oxigênio, porém nas condições otimizadas neste trabalho não foi observada a presença do mesmo. A Figura 5 mostra o espectro de EDX da liga com as condições otimizada para eficiência de deposição. Através de ensaios utilizando o MEV não foi observada presença de micro-rachaduras no filme da liga de Fe-W-B (Figura 6). A partir das micrografias, observou-se a presença de nódulos que possuem morfologia quase esférica, com tamanho de partícula de 20–90  $\mu\text{m}$ . Resultado similar foi observado por Ge *et al.*<sup>26</sup>.



**Figura 5.** Espectro de EDX do depósito com os componentes do banho otimizados para eficiência de deposição

A Figura 7 mostra um espectro de difração de raios X típico de estrutura amorfa, caracterizado pela formação de uma banda larga. Todas as amostras apresentaram estrutura amorfa; resultado similar foi observado por Nasu *et al.*<sup>27</sup> e Donten *et al.*<sup>28</sup>.

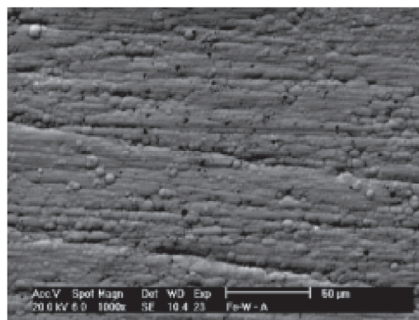


Figura 6. MEV do depósito com os componentes do banho otimizados para eficiência de deposição com ampliação de 2000X

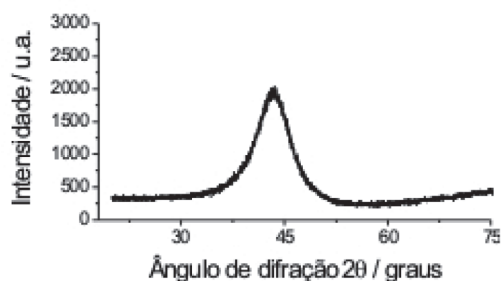


Figura 7. Espectro de raios X da liga de Fe-W-B otimizada para resistência à corrosão

### Resistência à corrosão

O estudo da resistência à corrosão da liga de Fe-W-B sobre o substrato de cobre com as concentrações ótimas do banho foi realizado utilizando curvas de polarização potenciodinâmica linear. A Figura 8 ilustra as curvas de polarização potenciodinâmica da liga de Fe-W-B otimizada para eficiência de deposição (Fe-W-B *Eff.*) e para resistência à corrosão (Fe-W-B *Corr.*) comparando-as com a liga de Fe-Mo-B desenvolvida em nosso laboratório. As medidas de corrosão foram realizadas em solução de NaCl 0,1 M. As ligas de Fe-W-B mostraram propriedades anti-corrosivas superiores quando comparadas com a liga de Fe-Mo-B. Na Figura 8, pode-se observar que a liga de Fe-W-B otimizada tanto para eficiência de deposição quanto para resistência à corrosão apresentou potencial de deposição mais positivo quando comparado com a liga de Fe-Mo-B. A Tabela 5 mostra os resultados das medidas de corrosão utilizando as curvas de polarização potenciodinâmica linear.

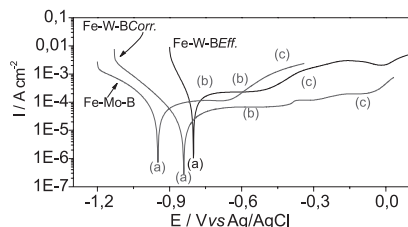


Figura 8. Curva de polarização das ligas de Fe-W-B otimizada para resistência à corrosão e eficiência de deposição e da liga de Fe-Mo-B

Tabela 5. Resultados das medidas de polarização linear

Dados de corrosão	Fe-W-B ( <i>Eff.</i> )	Fe-W-B ( <i>Corr.</i> )	Fe-Mo-B
$E_{corr} / V$	-0,800	-0,841	-0,948
$R_p / \text{Ohm cm}^2$	$1,895 \times 10^3$	$1,463 \times 10^4$	$1,260 \times 10^3$

Foram realizadas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica para obter informações detalhadas sobre a resistência à corrosão e confirmar os resultados obtidos pelas curvas de PPL do estudo da liga de Fe-W-B, otimizada para eficiência de deposição (Fe-W-B *Eff.*) e resistência à corrosão (Fe-W-B *Corr.*), comparando-a com a liga de Fe-Mo-B. As medidas de impedância foram realizadas nos pontos de a-c marcados nas curvas de PPL da Figura 8.

A liga de Fe-W-B, otimizada tanto para eficiência de deposição quanto para resistência à corrosão, mostrou valores altos de impedância quando comparada com a liga de Fe-Mo-B, confirmando desta forma os resultados obtidos pela curva de PPL. As Figuras 9-11 mostram os diagramas de impedância da liga de Fe-W-B otimizada para resistência à corrosão. Esta liga mostrou maior resistência à polarização que a liga otimizada para eficiência de deposição. Adicionalmente, a Figura 9 mostra um diagrama típico do processo de transferência de carga na interface, indicando que reações de superfície acontecem no potencial de corrosão. A Figura 10 ilustra um diagrama típico do processo de passivação e dissolução, confirmando os resultados das curvas de polarização, sugerindo a presença de um filme de passivação instável na superfície. O mesmo tipo de processo de passivação e dissolução foi observado por Santana *et al.*<sup>29</sup> e Keddad *et al.*<sup>30</sup>. A Figura 11 mostra um diagrama de impedância que é associado ao processo de transpassivação, que pode ser atribuído ao processo de dissolução do filme passivo. O mesmo processo foi observado por Keddad *et al.*<sup>30-32</sup> e Bojinov *et al.*<sup>33</sup>.

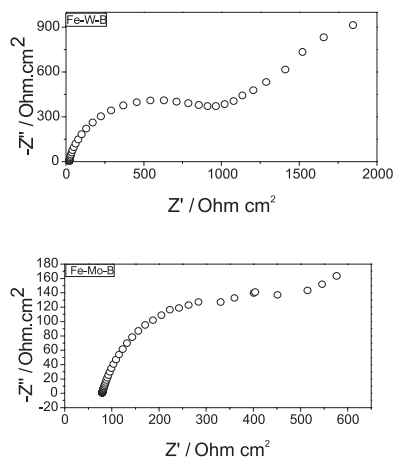


Figura 9. Diagrama de impedância relacionado ao ponto (a) da curva de polarização das ligas de Fe-W-B e Fe-Mo-B

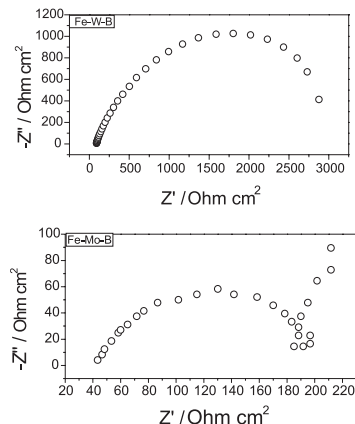


Figura 10. Diagrama de impedância relacionado ao ponto (b) da curva de polarização das ligas de Fe-W-B e Fe-Mo-B

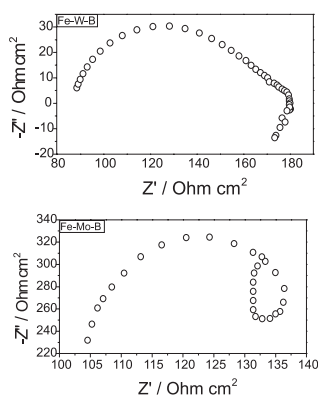


Figura 11. Diagrama de impedância relacionado ao ponto (c) da curva de polarização das ligas de Fe-W-B e Fe-Mo-B

A liga de Fe-Mo-B usada neste estudo foi obtida utilizando-se as seguintes condições de operação: densidade de corrente de 20 mA/cm<sup>2</sup>, temperatura de 70 °C, pH de 6,0 e agitação catódica de 20 rpm, obtendo uma eficiência de deposição de aproximadamente 30%. Sua composição média foi de 70 wt% Fe, 30 wt% Mo e traços de boro.

## CONCLUSÕES

Os valores ótimos obtidos para otimização da eficiência de deposição para a concentração dos componentes do banho estudado foram citrato de amônio 0,50 M, sulfato de ferro 0,09 M e tungstato de sódio de 0,30 M, com as seguintes condições de operação: temperatura de 50 °C, pH de 8,5, densidade de corrente catódica de 30 mA/cm<sup>2</sup> e agitação mecânica de 30 rpm. O valor máximo alcançado de eficiência de deposição catódica, nestas condições, foi de aproximadamente 50%. As análises estatísticas mostraram que a variável que mais influenciou o processo de eletrodeposição foi a concentração de sulfato de ferro.

Os valores ótimos de operação em função da resistência à corrosão desta liga foram citrato de amônio 0,60 M, sulfato de ferro 0,01 M e tungstato de sódio de 0,10 M. O valor máximo alcançado de eficiência de deposição catódica, nestas condições, foi de aproximadamente 12%. As análises estatísticas mostraram que a variável que mais influenciou o processo de eletrodeposição foi a concentração de sulfato de ferro.

A liga de Fe-W-B otimizada, tanto para eficiência de deposição quanto para resistência à corrosão, mostrou melhor resistência contra corrosão quando comparada com os depósitos de Fe-Mo-B; os depósitos apresentaram cor cinza com brilho e ótima aderência. As micrografias acusaram a presença de nódulos que têm morfologia quase esférica, com tamanho de partícula de 20–90 μm. A composição média do depósito foi de 34 wt% de tungstênio, 66 wt% de ferro e traços de boro.

## AGRADECIMENTOS

Ao CNPq e à CAPES pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS

1. Hamid, Z. A.; *Mater. Lett.* **2003**, *57*, 2558.
2. Graef, G.; Anderson, K.; Groza, J.; Palazoglu, A.; *Mater. Sci. Eng., B* **1996**, *41*, 253.
3. Yiyong, W.; Do-Yon, C.; Dong-Soo, K.; Sik-Chol, K.; *Surf. Coat. Technol.* **2003**, *162*, 269.
4. Donten, M.; Cesiulis, H.; Stojek, Z.; *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 1405.
5. Eliaz, N.; Sridhar, T. M.; Gileadi, E.; *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 2893.
6. Brenner, A.; *Electrodeposition of Alloys*, Academic Press: New York, 1963, vol. 2.
7. Delphine, S. M.; Jayachandran, M.; Sanjeeviraja, C.; *Mater. Chem. Phys.* **2003**, *81*, 78.
8. Santana, R. A. C.; Prasad, S.; Santana, F. S. M.; *Eclética Química* **2003**, *28*, 69.
9. Vaaler, L. E.; Holt, M. L.; *Trans. Electrochem. Soc.* **1946**, *90*, 43.
10. Younes-Metzler, O.; Zhu, L.; Gileadi, E.; *Electrochim. Acta* **2003**, *48*, 2551.
11. Prasad, S.; *Tratamento de Superfície* **1993**, *58*, 23.
12. Murat, E.; *Process Biochem.* **2002**, *38*, 667.
13. Ravikumar, K.; Pakshirajan, K.; Swaminathan, T.; Balu, K.; *Chem. Eng. J.* **2005**, *105*, 131.
14. Prasad, S.; Marinho, F. A.; Silva, L. B.; *J. Indian Chem. Soc.* **2000**, *77*, 311.
15. Prasad, S.; Santana, F. S. M.; Marinho, F. A.; *Braz. J. Chem. Eng.* **2000**, *17*, 423.
16. Marinho, F. A.; Santana, F. S. M.; Vasconcelos, A. L. S.; Santana, R. A. C.; Prasad, S.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2002**, *13*, 522.
17. Prasad, S.; Guimarães, T. L. M.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1998**, *9*, 253.
18. Prasad, S.; Silva, L. B.; *Tecnologia & Ciência* **1998**, *6*, 9.
19. Annadurai, G.; Juang, R. S.; Lee, D. J.; *Adv. Inorg. Environ. Res.* **2002**, *6*, 191.
20. Hu, C.-C.; Weng, C.-Y.; *J. Appl. Electrochem.* **2000**, *30*, 499.
21. Shashikant, V. G.; Raheman, H.; *Bioresour. Technol.* **2006**, *97*, 379.
22. Barros Neto, B. de; Scarmínio, I. S.; Bruns, R. E.; *Planejamento e otimização de experimentos*, Ed. da UNICAMP: Campinas, 1995.
23. Younes, O.; Gileadi, E.; *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, 100.
24. Gómez, E.; Pellicer, E.; Alcobé, X.; Vallés E.; *J. Solid State Electrochem.* **2004**, *8*, 497.
25. Zakharov, E. N.; Gamburg, Yu. D.; *Russ. J. Electrochem.* **2005**, *41*, 892.
26. Ge, Y.; Ying, G.; Bangwei, Z.; Lingling, W.; Yifang, O. Y.; Shuzhi, L.; *J. Mater. Processing Technol.* **1998**, *74*, 10.
27. Nasu, T.; Sakurai, M.; Kamiyama, T.; Usuki, T.; Uemura, O.; Tokumitsu, K.; Yamasaki, T.; *Mater. Sci. Eng., A* **2004**, *375*, 163.
28. Donten, M.; Cesiulis, H.; Stojek, Z.; *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 3389.
29. Santana, R. A. C.; Prasad, S.; Campos, A. R. N.; Araújo, F. O.; Silva, G. P.; Lima-Neto P.; *J. Appl. Electrochem.* **2006**, *36*, 105.
30. Keddarn, M.; Mattos, O. R.; Takenouti, H. J.; *J. Electrochem. Soc.* **1981**, *128*, 257.
31. Keddarn, M.; Lizee, J. F.; Pallotta, C.; Takenouti, H. J.; *J. Electrochem. Soc.* **1984**, *131*, 2016.
32. Keddarn, M.; Mattos, O. R.; Takenouti, H. J.; *Electrochim. Acta* **1986**, *31*, 1147.
33. Bojinov, M.; Betova, I.; Raicheff, R.; *Electrochim. Acta* **1998**, *44*, 721.