

Tema: Corrosão

## ESTUDO EFEITO DO CITRATO DE SÓDIO NA ELETRODEPOSIÇÃO DA LIGA Ni-Mo-P\*

José Eudes Lima Santos<sup>1</sup>  
Anamélia de Medeiros Dantas<sup>2</sup>  
Mislene Pereira Lins<sup>2</sup>  
Jose Leonardo Costa Raulino<sup>2</sup>  
Shiva Prasad<sup>3</sup>  
Ana Regina Nascimento Campos<sup>4</sup>  
Renato Alexandre Costa de Santana<sup>5</sup>

### Resumo

Neste trabalho foi estudado o efeito da variação da densidade de corrente, temperatura e pH do banho eletrolítico na eletrodeposição da liga Ni-Mo-P utilizando citrato de sódio como agente complexante em função do comportamento anticorrosivo da mesma, da composição química e morfologia dos revestimentos. A caracterização das camadas foi feita por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e energia dispersiva de raios-X (EDX). Os ensaios de corrosão foram realizados à temperatura ambiente em NaCl 0,1 M por polarização potenciodinâmica linear (PPL). Como ferramenta de otimização foi utilizado um planejamento fatorial completo 2<sup>3</sup> associado a metodologia da superfície de resposta (MSR). As propriedades de corrosão e composição química dos revestimentos de Ni-Mo-P obtidos mostraram ser dependentes da densidade de corrente, temperatura e pH do banho eletrolítico. A ausência de trincas foi verificada para revestimentos com baixo conteúdo de molibdênio e mostrou ser necessário para obtenção de eletrodepósitos com boas propriedades de resistência à corrosão. Os resultados revelaram que o revestimento que apresentou melhor resistência à corrosão foi obtido em densidade de corrente 100 mA cm<sup>-2</sup>, temperatura de 40°C e pH 9,0 com composição de 87 wt.% Ni, 6 wt.% Mo e 7 wt.% P e sua superfície exibiu morfologia nodular.

**Palavras-chave:** Eletrodeposição de Ni-Mo-P; Resistência à corrosão; Planejamento fatorial; Banho de citrato.

### STUDY ON EFFECT OF SODIUM CITRATE AS COMPLEXING AGENT IN ELECTRODEPOSITION OF Ni-Mo-P ALLOY

#### Abstract

Effect of varying the current density, temperature and pH of the electrolytic plating bath of Ni-Mo-P using sodium citrate as a complexing agent in function of corrosion behavior, morphology and chemical composition of the coatings was studied. The characterization of the layers was done by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-rays (EDX). The corrosion tests were performed at room temperature in 0.1 M NaCl by linear potentiodynamic polarization (LPP). A complete factorial design 2<sup>3</sup> associated with response surface methodology (RSM) was used as optimization tool. The corrosion properties and chemical composition of the coatings of Ni-Mo-P showed to be dependent on the current density, temperature and pH of the electrolytic bath. The absence of cracks was verified for coatings of low content of molybdenum and proved to be necessary to obtain electrodeposit with good corrosion resistance properties. The results revealed that the coating which had the best corrosion resistance was obtained at 100 mA cm<sup>-2</sup> cathode current density, 40°C and 9.0 pH with composition of 87 wt.% Ni, 6 wt.% Mo and 7 wt.% P and its surface exhibited nodular morphology.

**Keywords:** Ni-Mo-P alloy; Electrodeposition; Corrosion.

<sup>1</sup> Graduado em Química Industrial, Doutora, Professora, Unidade Acadêmica de Educação, Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), Cuité, PB, Brasil.

<sup>2</sup> Licenciada em Química pela Universidade Estadual da Paraíba, Técnica em Laboratório de Química, Centro de Educação e Saúde, Unidade Acadêmica de Educação, UFCG, Mestranda em Ciências Naturais e Biotecnologia, UFCG, Cuité, PB, Brasil.

<sup>3</sup> Graduado em Química, Doutor, Pesquisador, Unidade Acadêmica de Educação, Universidade Federal de Campina Grande, Cuité, PB, Brasil.

<sup>4</sup> Graduado em Química Industrial, Doutora, Professora, Unidade Acadêmica de Educação, Universidade Federal de Campina Grande, Cuité, PB, Brasil.

<sup>5</sup> Graduado em Química, Doutor, Professor, Unidade Acadêmica de Educação, Universidade Federal de Campina Grande, Cuité, PB, Brasil.

\* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

Revestimentos de liga binária de Ni-P obtidos por eletrodeposição ou pelo método de deposição autocatalítica apresentam propriedades magnéticas, de resistência mecânica e boa resistência à corrosão e ao desgaste e, por isso têm ampla aplicabilidade [1]. A introdução de um terceiro elemento ao sistema binário Ni-P formando uma liga ternária a base de níquel melhora ainda mais essas propriedades. Exemplos dessas ligas são Ni-Cu-P, Ni-W-P, Ni-Mo-P, Ni-Fe-P, Ni-Co-P, Ni-Sn-P, Ni-Zn-P e Ni-Re-P.

O molibdênio apresenta alta dureza, excelente resistência à corrosão, alto ponto de fusão e custo relativamente baixo de forma que entre os possíveis metais ele parece ser de importância significativa. Ele é geralmente adicionado a ligas à base de níquel para melhorar a resistência à corrosão. A liga amorfa de Ni-Mo-P, produzida pela adição de molibdênio ao sistema binário Ni-P, apresenta excelentes propriedades e oferece uma importante alternativa em tratamentos de superfície para substituir os revestimentos de cromo duro que em seu banho eletrolítico contém cromatos que são conhecidos por serem altamente tóxicos e cancerígenos [2].

Um ou mais agentes de adição são adicionados a, praticamente, todos os banhos de eletrorevestimento comercial para melhorar as características do revestimento. A influência desses aditivos orgânicos adicionados no banho eletrolítico nas propriedades da liga tais como microestrutura, tensão, propriedades magnéticas, bem como resistência à corrosão foi investigada através de vários estudos e alguns aditivos são conhecidos por aumentar a morfologia e propriedades físicas dos metais eletrodepositados [3]. A sacarina (SAC) é utilizada como agente nivelante e abrillantador, redutora da tensão de metais do grupo do ferro, reduz a tensão de tração residual, refina o tamanho do grão e aumenta a dureza, resistência à tração e ductilidade de níquel eletrodepositado [4] e diminui as tensões internas de depósitos catódicos [5].

Neste trabalho está sendo obtida a liga de Ni-Mo-P através do processo de eletrodeposição utilizando como complexante citrato de sódio e estudar o efeito da densidade de corrente, temperatura e pH do banho eletrolítico nas propriedades de resistência à corrosão, composição química e morfologia dos eletrodepósitos obtidos. Para tal estudo será utilizada a metodologia de superfície de resposta (MSR) e um planejamento fatorial completo  $3^2$  como ferramenta de otimização.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Banho Eletrolítico

A composição química do banho eletrolítico utilizado para eletrodeposição da liga Ni-Mo-P é dado na Tabela 1. O banho de eletrolítico foi preparado pela dissolução de citrato de sódio em água deionizada seguida pela adição de quantidades apropriadas de sulfato de níquel, molibdato de sódio, hipofosfito de sódio e, então os aditivos foram adicionados. O pH da solução foi ajustado pela adição de ácido sulfúrico ou hidróxido de amônio.

\* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

**Tabela 1.** Composição do banho eletrolítico utilizado na eletrodeposição da liga Ni-Mo-P

Composição do eletrólito	Concentrações		Função
	mol L <sup>-1</sup>	g L <sup>-1</sup>	
Citrato de sódio, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Na <sub>3</sub> O <sub>7</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0,2	58,82	Agente complexante
Sulfato de Níquel, NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0,15	39,4275	Fonte de íons níquel
Molibdato de sódio, Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0,05	12,0975	Fonte de metal molibdênio
Hipofosfito de sódio, NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	0,1	10,599	Fonte de fósforo
Sacarina, C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>3</sub> S	0,0011	0,2	Redutor da tensão interna
Sulfato de amônio, (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,13	17,2	Complexante auxiliar
Dodecil Sulfato de Sódio, C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> NaO <sub>4</sub> S	0,00026	0,075	Surfactante

## 2.2 Célula Eletroquímica

O eletrodo de trabalho que está sendo utilizado é um substrato de cobre (área superficial 8 cm<sup>2</sup>). Antes da eletrodeposição, o eletrodo de trabalho foi tratado mecanicamente e quimicamente. O tratamento mecânico consiste em polir com lixa d'água de SiC com granulações de P400, P600 e P1200. O tratamento químico consiste em mergulhar o eletrodo em uma solução de NaOH 10 % para remover algum álcali residual e em solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1% para remover a camada de óxido formada sempre sendo lavados com água destilada os polimentos e imersões. A eletrodeposição foi conduzida por controle galvanostático sobre o substrato retangular de cobre, atuando como catodo, que foi inserido no interior de um eletrodo cilíndrico de platina (anodo). Um potenciostato/galvanostato MQPG-01 da MICROQUÍMICA foi utilizado no controle da densidade de corrente. A temperatura foi variada por um termostato MTAKutesz MD2.

## 2.3 Medidas Eletroquímicas

As medidas de corrosão foram realizadas potenciostaticamente em uma célula convencional de três eletrodos por meio de um potenciostato/galvanostato PGSTAT30 da Autolab conectado ao *software* Nova 1.9, usando uma espiral de platina como contra eletrodo, o eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho revestido com a liga Ni-Mo-P. As curvas de polarização potenciodinâmica linear (PPL) foram obtidas com uma taxa de varredura de 1 mV s<sup>-1</sup> a ± 300 mV do potencial de circuito aberto (OCP). Todos os testes de corrosão eletroquímica foram realizados em meio corrosivo contendo NaCl 0,1 M em solução a temperatura ambiente de aproximadamente 25°C.

## 2.4 Planejamento Experimental

As condições ótimas na obtenção da liga Ni-Mo-P foram determinadas pela utilização de um planejamento fatorial 2<sup>3</sup> com 2 pontos centrais. Duas respostas (resistência à corrosão e composição química dos depósitos) foram simultaneamente otimizadas pelo estudo de três fatores (densidade de corrente, pH e temperatura do banho) em dois níveis (baixo e alto) como mostrado na Tabela 2. O *software* STATISTICA 8 foi utilizado para geração e avaliação do planejamento experimental estatístico.

\* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

**Tabela 2.** Os fatores e níveis utilizados no planejamento experimental

Variáveis independentes	Níveis codificados		
	-1	0	1
	Níveis reais		
Densidade de corrente (mA cm <sup>-2</sup> )	33	66,5	100
Temperatura (°C)	40	55	70
pH	6	7,5	9

Para otimização, os efeitos das variáveis independentes sobre as respostas medidas foram modelados usando a seguinte equação matemática que envolve as variáveis independentes e suas interações para várias respostas medidas geradas pelo planejamento fatorial 2<sup>3</sup>:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_4X_1X_2 + b_5X_1X_3 + b_6X_2X_3 \quad (1)$$

onde Y é a variável independente (resposta), enquanto  $b_0$  é o interseção,  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $b_3$ ,  $b_4$ ,  $b_5$  e  $b_6$  são coeficientes de regressão;  $X_1$ ,  $X_2$  e  $X_3$  são as variáveis independentes;  $X_1X_2$ ,  $X_1X_3$  e  $X_2X_3$  são as interações entre as variáveis. A análise de variância (ANOVA) foi aplicada para estimar a significância do modelo ( $p < 0,05$ ) e os parâmetros de resposta individual.

## 2.5 Composição Química

A análise da composição química da liga está sendo determinada por Energia Dispersiva de Raios-X utilizando um Espectrômetro de Energia Dispersiva de Raio-X (SHIMADZU EDX-720).

## 2.6 Morfologia

A morfologia dos revestimentos obtidos está sendo estudada por microscopia de varredura eletrônica (MEV). As análises de MEV foram realizadas utilizando SHIMADZU X550.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de resistência à polarização, corrente de corrosão, eficiência de corrente e composição química obtidos com auxílio da matriz fatorial utilizada para a otimização dos parâmetros operacionais do banho eletrolítico da liga Ni-Mo-P são mostrados na Tabela 3.

\* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

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

Exp.	j (mA cm <sup>-2</sup> )	Temperatura (°C)	pH	i <sub>corr</sub> (A)	R <sub>p</sub> (Ohm)	Ni wt%	Mo wt%	P wt%
1	-1	-1	-1	7.138 x 10 <sup>-6</sup>	9083.200	37	60	3
2	1	-1	-1	3.564 x 10 <sup>-6</sup>	15233.000	71	26	3
3	-1	1	-1	5.684 x 10 <sup>-6</sup>	9253.600	45	53	2
4	1	1	-1	2.255 x 10 <sup>-6</sup>	16176.000	37	60	3
5	-1	-1	1	6.588 x 10 <sup>-6</sup>	10868.000	69	29	2
<b>6</b>	<b>1</b>	<b>-1</b>	<b>1</b>	<b>1.740 x 10<sup>-6</sup></b>	<b>52752.000</b>	<b>87</b>	<b>6</b>	<b>7</b>
7	-1	1	1	2.384 x 10 <sup>-6</sup>	16636.000	72	27	1
8	1	1	1	3.494 x 10 <sup>-6</sup>	13037.000	65	33	2
9	0	0	0	2.907 x 10 <sup>-6</sup>	16712.000	50	48	2
10	0	0	0	4.440 x 10 <sup>-6</sup>	12259.000	65	33	2
1	-1	-1	-1	5.242 x 10 <sup>-6</sup>	9701.600	48	50	2
2	1	-1	-1	1.836 x 10 <sup>-6</sup>	14321.000	62	37	1
3	-1	1	-1	10.751 x 10 <sup>-6</sup>	12187.000	50	48	2
4	1	1	-1	2.889 x 10 <sup>-6</sup>	19470.000	39	59	2
5	-1	-1	1	7.236 x 10 <sup>-6</sup>	14386.000	62	36	2
<b>6</b>	<b>1</b>	<b>-1</b>	<b>1</b>	<b>4.600 x 10<sup>-7</sup></b>	<b>54933.000</b>	<b>87</b>	<b>8</b>	<b>5</b>
7	-1	1	1	2.798 x 10 <sup>-6</sup>	13921.000	72	26	2
8	1	1	1	3.159 x 10 <sup>-6</sup>	13186.000	66	33	1
9	0	0	0	4.539 x 10 <sup>-6</sup>	17090.000	42	56	2
10	0	0	0	3.122 x 10 <sup>-6</sup>	15602.000	42	56	2

j: densidade de corrente; R<sub>p</sub>: resistência à polarização; i<sub>corr</sub>: corrente de corrosão

Os resultados foram submetidos à análise de regressão não-linear múltipla para obtenção dos coeficientes para cada parâmetro. Estimativas dos coeficientes com níveis mais altos que 95% (P < 0,05) foram incluídas no modelo final. A resistência à polarização (R<sub>p</sub>) e corrente de corrosão (i<sub>corr</sub>) podem ser expressos em função dos fatores independentes por um modelo matemático de 1<sup>a</sup> ordem representados pelas Equações 2 e 3 onde X<sub>1</sub> é a densidade de corrente, X<sub>2</sub> a temperatura do e X<sub>3</sub> o pH do banho, X<sub>1</sub>X<sub>2</sub> a interação entre a densidade de corrente e a temperatura do banho, X<sub>1</sub>X<sub>3</sub> a interação entre a densidade de corrente e o pH do banho, X<sub>2</sub>X<sub>3</sub> a interação ente a temperatura e o pH do banho e, X<sub>1</sub>X<sub>2</sub>X<sub>3</sub> a interação ente as três variáveis independentes. As equações para cada resposta são mostradas a seguir e os valores em negrito correspondem aos valores significativos.

$$R_p = 17840.37 + 6441.975X_1 - 4213.2X_2 - 5208.05X_1X_2 + 3320.15X_1X_3 - 5306.675X_2X_3 - 5637.575X_1X_2X_3 + 5268.35X_3 \quad (2)$$

$$i_{corr} = 0.000004111268 - 0.000017764275X_1 - 0.000000244725X_2 + 0.0000005490025X_1X_2 + 0.00000050741X_1X_3 - 0.00000049926X_2X_3 + 0.00001087915X_1X_2X_3 + 0.00000719X_3 \quad (3)$$

Os valores-p na Análise de Variância (ANOVA) menores do que 5% dos valores-F calculados obtidos para resistência à polarização e eficiência de corrente indicam a significância do modelo para um alto nível de confiança (95%). O coeficiente de correlação (R<sup>2</sup>) para a resistência à polarização foi 0,96524 e para corrente de corrosão foi 0,81662 indicando um alto grau de ajustamento entre a resposta e as variáveis independentes em R<sub>p</sub> e i<sub>corr</sub>, respectivamente.

\* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

### 3.1 Estudo da Influência das Variáveis de Entrada sobre as Respostas pela Metodologia da Superfície de Resposta

#### 3.1.1 Efeito da densidade de corrente

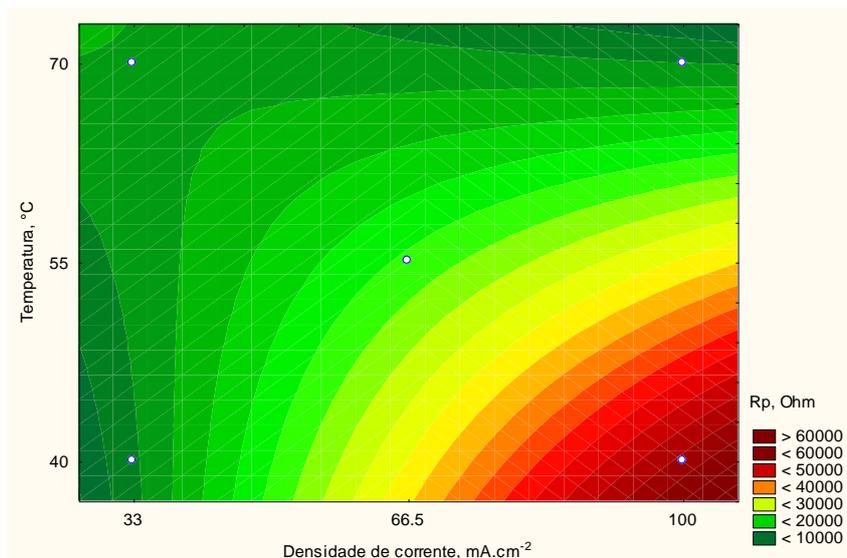
A densidade de corrente é a mais importante das variáveis operacionais no processo de eletrodeposição, uma vez que ela controla a composição química, a microestrutura, bem como a taxa de eletrodeposição e eficiência de corrente [6,7].

O efeito da densidade de corrente na resistência à polarização, na composição dos depósitos e na eficiência de corrente foi estudado na faixa de 33 a 100 mA cm<sup>-2</sup>. A Figura 1 mostra a superfície de contorno da resistência à polarização ( $R_p$ ) como uma função da densidade de corrente e da temperatura do banho eletroquímico para o maior valor de pH e a Figura 2 mostra o gráfico de contorno da corrente de corrosão ( $I_{corr}$ ) em função da densidade de corrente e do pH em temperatura de deposição de 40 °C. Foi verificado um aumento na resistência à polarização com a elevação da densidade de corrente e uma diminuição na corrente de corrosão que corresponde aos revestimentos com maior conteúdo de níquel e fósforo e menor de molibdênio (Tabela 3). O valor ótimo encontrado foi em nível de densidade de corrente alto que corresponde a 100 mA cm<sup>-2</sup> para as duas variáveis.

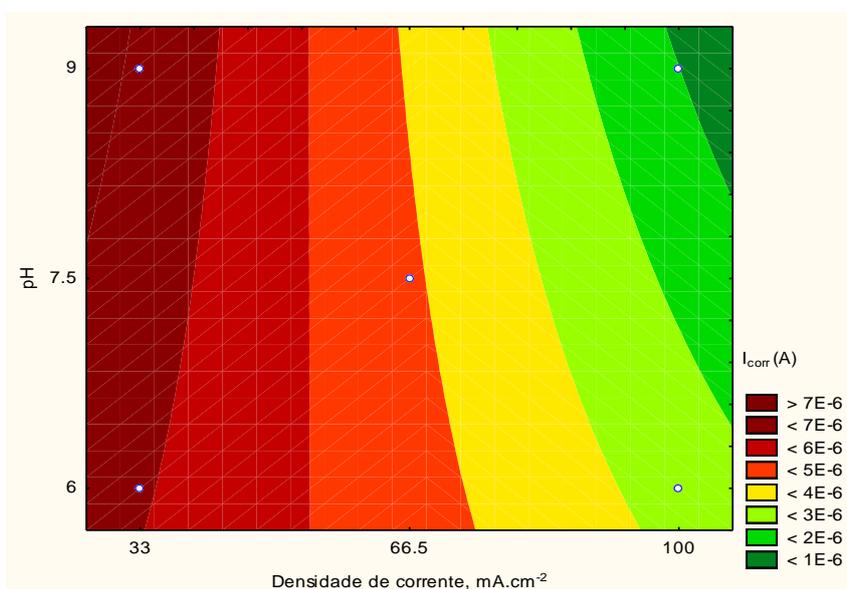
Como pode ser visto na Tabela 3, o aumento da densidade de corrente em pH 9,0 (+1) e temperatura de 40°C (-1) favorece a obtenção de filmes com alta porcentagem em peso de níquel e de fósforo e baixa de molibdênio. Com o aumento da densidade de corrente (33-100 mA cm<sup>-2</sup>) o conteúdo de molibdênio nos depósitos diminuiu de 26 para 6 wt% em temperatura de 40 °C e pH 9.0. Resultados semelhantes foram encontrados por Beltowska-Lehman [2] que ao variar a densidade de corrente de 5 a 100 mA cm<sup>-2</sup> verificou uma diminuição significativa no conteúdo de molibdênio de cerca de 22 para 5 wt% no estudo de revestimentos nanocristalinos de Ni-Mo. Segundo Halim [8] isso ocorre porque ao aumentar a densidade de corrente, a taxa de redução de íons Ni<sup>2+</sup> é aumentada não dando chance para que intermediários adsorvidos na superfície sejam formados, dessa forma, haverá uma possibilidade menor de Mo ser codepositado com Ni e isto leva a uma redução do conteúdo de Mo nas ligas de Ni-Mo em altas densidades de corrente. Já os conteúdos de níquel e fósforo aumentaram de 69 para 87 wt% e 2 para 7 wt%, respectivamente (Tabela 3). A alta resistência à polarização está associada à formação de depósitos de Ni-Mo-P sem defeitos na superfície (Figura 3b).

Em baixa densidade de corrente, está sendo observado que o conteúdo de molibdênio aumenta em temperatura de 40 °C e pH 6.0. O maior valor de conteúdo de molibdênio encontrado foi 60 wt % (Tabela 3) que corresponde a menor resistência à polarização. Isso se deve, possivelmente, as microtrincas na superfície dos revestimentos de Ni-Mo-P (Figura 2a) que podem ser atribuídas a alta tensão interna resultante do alto conteúdo de molibdênio nas camadas depositadas ou a reação de evolução de hidrogênio que ocorre durante todo o processo [8] que é consideravelmente aumentada pela codescarga de molibdênio devido a baixa sobrevoltagem de hidrogênio nas ligas de Mo [7].

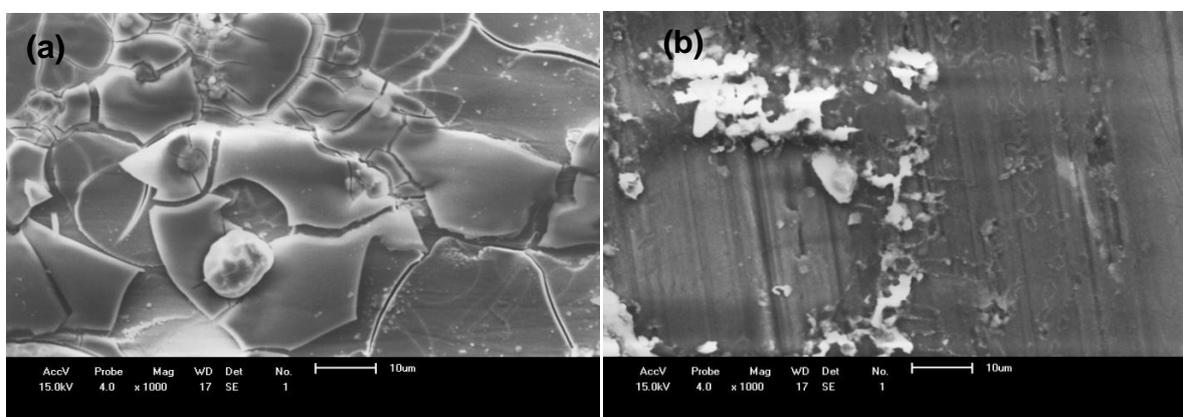
\* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.



**Figura 1.** Gráfico de contorno da resistência à polarização em função da densidade de corrente e da temperatura em pH 9,0.



**Figura 2.** Gráfico de contorno da corrente de corrosão em função da densidade de corrente e pH do banho em temperatura de 40°C.



**Figura 3.** Imagens de MEV com ampliação de 1000x mostrando o efeito do conteúdo de molibdênio na morfologia dos depósitos de Ni-Mo-P

\* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

### 3.1.2 Efeito do pH

De acordo com Santana [9], o pH do banho eletrolítico influencia o potencial da descarga de hidrogênio, na composição dos complexos com os metais a serem depositados e o grau de adsorção dos agentes de adição que são inviáveis de serem preditos, de forma que não é possível prognosticar o melhor intervalo de pH para um determinado processo de eletrodeposição, se não pelo empirismo. A evolução de hidrogênio que ocorre, geralmente, durante a eletrólise de uma solução provocada pela descarga de íons hidrogênio junto com íons dos metais que estão sendo depositados não só tem influência prejudicial na taxa de revestimento e na eficiência de corrente catódica, mas, frequentemente, afeta desfavoravelmente a estrutura e propriedades do metal a ser depositado por produzir depósitos esponjosos e pulverulentos, sulcos ou outros defeitos. O metal com a menor sobrevoltagem de hidrogênio é muito sensível à concentração de íons hidrogênio no eletrólito no processo de eletrodeposição [10].

O melhor valor de resistência à corrosão e eficiência de corrente foi determinado em pH 9,0 com valores mais altos de densidade de corrente e mais baixos de temperatura como mostrado na Tabela 3 e mostrados nos gráficos de contorno da resistência à polarização (Figura 1). Valores de pH baixos favoreceram a obtenção de depósitos com maior conteúdo de molibdênio, enquanto valores altos favoreceram a obtenção de revestimentos com maior conteúdo de níquel e fósforo (Tabela 3). Ou seja, o conteúdo de Mo diminuiu com o aumento do valor de pH, enquanto o conteúdo de P aumentou com o aumento do valor de pH. Resultado semelhante foi encontrado por Hamid [10] ao variar o pH na faixa de 6 a 10. Os diferentes conteúdos de molibdênio e de níquel nos depósitos com a variação do pH pode ser explicado pela formação de diferentes espécies de níquel e molibdênio que são estritamente dependentes do pH do banho de revestimento como verificado por estudos realizados por vários autores. A principal espécie de molibdato em pH 6,0 com concentração de íons citrato de 0,2 M é  $\text{MoO}_4^{2-}$  [11,12], enquanto a espécie de níquel predominante em condições semelhantes é  $\text{NiCit}^-$  [13,14]. O mecanismo de codeposição induzida de molibdênio com níquel envolve a reação de um intermediário adsorvido formado pelas duas espécies apresentadas anteriormente,  $[\text{NiCitMoO}_2]_{\text{ads}}^-$  que é catalisado por níquel e reduzido a molibdênio elementar [8,15]. Por outro lado, em pH 9,0 as espécies predominantes são complexos de níquel com amônia do tipo  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  e  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_3^{2+}$  [16] que tornam-se espécies dominantes após a introdução de amônia em pH > 6,0 [7], enquanto as espécies de molibdênio são espécies de molibdato tetraédrico altamente dispersas [14] o que pode explicar a redução no conteúdo de molibdênio e aumento no de níquel com o aumento do valor de pH.

### 3.1.3 Efeito da temperatura

O efeito do aumento temperatura no processo de eletrodeposição, geralmente, provoca um decréscimo na polarização, aumenta a concentração de metal na camada de difusão e pode afetar a eficiência de corrente catódica da deposição do metal, particularmente aqueles depositados a partir de íons complexos [6], aumenta o tamanho do cristal, aumenta a solubilidade dos sais dos metais que, por sua vez leva a um aumento na condutividade da solução, a mobilidade dos íons dos metais aumenta e a viscosidade diminui, de modo que a camada de difusão é mais rapidamente reabastecida e, também aumenta a densidade de corrente obtida com uma dada voltagem [10].

\* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

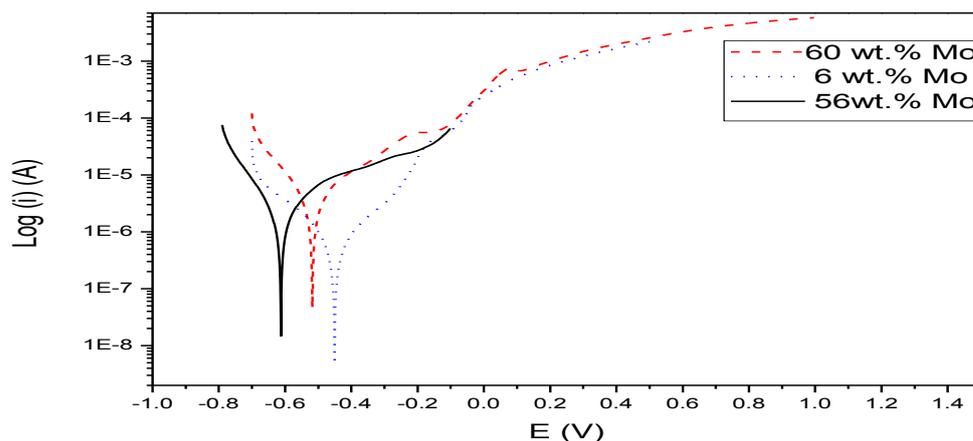
A influência da variação da temperatura do banho na resistência à corrosão e na composição química das camadas eletrodepositadas foi estudada na faixa de temperatura de 40 a 70°C. O aumento da temperatura fez a resistência à polarização (Figura 1) dos depósitos diminuir, assim como os conteúdos de níquel e fósforo nas camadas eletrodepositadas (Tabela 3). Além disso, o conteúdo de molibdênio aumentou com o aumento da temperatura do banho eletroquímico (Tabela 3). Resultado semelhante foi encontrado por Hamid [10] que observou um aumento do conteúdo de molibdênio nos filmes com o aumento da temperatura da solução de revestimento, enquanto o conteúdo de P diminuiu com o aumento da temperatura do banho. Isso ocorre porque a cinética da reação de deposição química de ligas de Ni-Mo-P é afetada pela temperatura da solução de deposição uma vez que a elevação na temperatura aumenta a taxa de quase todas as reações químicas [10]. Além disso, a possibilidade de redução de íons níquel é maior do que a dos outros reagentes contidos na solução de deposição de modo que uma elevação na temperatura da solução de deposição poderia aumentar o conteúdo de átomos de Ni nos filmes de Ni-Mo-P. Como a reação de deposição de Mo é principalmente induzida pela redução de Ni, o conteúdo de Mo nos filmes seria também aumentado com o aumento da taxa de redução de íons Ni devido a elevada temperatura [17]. Outra razão para a elevação do conteúdo de Mo nos depósitos seria explicada como uma consequência do aumento do transporte de massa causado pelo aumento da mobilidade iônica com a elevação da temperatura já que a descarga de Mo(VI) é controlada pelo transporte de massa de espécies de molibdênio para o catodo e a codescarga de molibdênio aumenta consideravelmente a evolução de hidrogênio devido a baixa sobrevoltagem nas ligas de Mo [7]. Assim, o aumento da evolução de hidrogênio com a elevação da temperatura poderia estar relacionado com a diminuição na eficiência e aumento do conteúdo de Mo nos eletrodepósitos.

### 3.2 Medidas de Corrosão

Para avaliar a capacidade de proteção do cobre revestido com a liga Ni-Mo-P contra a corrosão, os testes de corrosão com os componentes do banho otimizados foram medidos em meio corrosivo contendo uma solução de cloreto de sódio utilizando medidas de polarização potenciodinâmica linear (PPL) (Figura 4) que forneceram como respostas os valores de resistência à polarização ( $R_p$ ) e corrente de corrosão ( $I_{corr}$ ).

Na Tabela 3 são resumidos os parâmetros de corrosão eletroquímica obtidos a partir das curvas de polarização para revestimentos da liga Ni-Mo-P com diferentes conteúdos de molibdênio. A partir da Tabela 3 fica claro que valor de maior resistência à polarização foi registrado para o cobre revestido com Ni-Mo-P contendo 6 wt.% de Mo comparado com outro com maior conteúdo de Mo. O aumento da resistência à polarização está relacionado à formação de um revestimento com ausência de microtrincas causada, possivelmente pelo alto conteúdo de molibdênio e intensificação da reação de evolução de hidrogênio na superfície do substrato. Além disso, os valores de corrente de corrosão ( $I_{corr}$ ) estão na mesma ordem o que significa que o revestimento de Ni-Mo-P com baixo conteúdo de Mo é o menos corroído, já que apresenta o menor valor de corrente de corrosão de acordo com a Tabela 3.

\* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.



**Figura 4.** Curvas de polarização para o cobre revestido com ligas de Ni-Mo-P obtidas em diferentes conteúdos de molibdênio

## 4 CONCLUSÃO

Revestimentos de Ni-Mo-P foram eletrodepositados com sucesso a partir de eletrólitos aquosos de citrato-amônia apresentando boa aderência ao substrato de Cu. A composição química dos revestimentos mostrou ser dependente dos parâmetros operacionais: densidade de corrente, temperatura e pH do banho eletrolítico. Ambos os conteúdos de P e Mo contribuíram para as propriedades de resistência à corrosão e ausência de trincas é um requerimento importante para produzir eletrodepósitos com boas propriedades de resistência à corrosão. O aumento da densidade de corrente e diminuição da temperatura do banho, assim como o aumento do conteúdo de fósforo e diminuição do de molibdênio na camada dos depósitos favoreceram o aumento da resistência à corrosão. A superfície da liga de Ni<sub>87</sub>Mo<sub>6</sub>P<sub>7</sub> apresentou maior resistência à oxidação.

## Agradecimentos

A professora Ana Regina Nascimento Campos e ao professor Renato Alexandre Costa de Santana pela orientação. Ao CNPq, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – Brasil (PIBIC/CNPq/UFMG) pela bolsa concedida referente a 2013, processo 126705/2013-5.

## REFERÊNCIAS

- 1 Crousier J, Hanane,Z, Crousier J-P. Electrodeposition of NiP amorphous alloys. A multilayer structure. *Thin Solid Films*, 1994; 248: 51-56.
- 2 Beltowska-Lehman E, Bigos A, Indyka P, Kot M. Electrodeposition and characterization of nanocrystalline Ni-Mo coatings. *Surface and Coatings Technology*, 2012; 211:67-71.
- 3 Lallemand F, Rieq L, Wery M, Berçot P, Pagetti J. The influence of organic additives on the electrodeposition of iron-group metals and binary alloy from sulfate electrolyte. *Applied Surface Science*, 2004; 228 (1-4):326-333.
- 4 Eliaz N, Sridhar TM, Gileadi E. Synthesis and characterization of nickel tungsten alloys by electrodeposition. *Electrochimica Acta*, 2005; 50 (14):2893-2904.
- 5 Burzynska L, Rudnik E. The influence of electrolysis parameters on the composition and morphology of Co-Ni alloys. *Hydrometallurgy*, 2000;54 (2-3)133-149.

\* Contribuição técnica ao 69<sup>o</sup> Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14<sup>o</sup> ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

- 6 Santana RAC, Prasad S, Santana FSM. Revestimento eletrolítico com uma liga amorfa de Ni-W-B, resistente à corrosão e ao desgaste. *Eclética Química*, 2003; 28(1): 69-76.
- 7 Beltowska-Lehman E, Indyka P. Kinetics of Ni-Mo electrodeposition from Ni-rich citrate baths. *Thin Solid Films*, 2012; 520(6):2046-2051.
- 8 Halim J, Abdel-Karim R, El-Raghy S, Nabil M, Waheed A. Electrodeposition and characterization of nanocrystalline Ni-Mo catalysts for hydrogen production. *Journal of Nanomaterials*, 2012.
- 9 Santana RAC, Casciano PNS, Oliveira ALM, Nascimento IO, Silva TFT, Campos ARN, et al. Otimização dos constituintes do banho eletrolítico da liga Ni-Mo obtida por eletrodeposição. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, 2010; 5(2): 1-11.
- 10 Hamid ZA, Hassan HB. Influence of electrodeposition parameters on the characteristics of NiMoP film. *Surface and Coatings Technology*, 2012; 212: 37-45.
- 11 Gómez E, Pellicer E, Vallés E. Influence of the bath composition and the pH on the induced cobalt-molybdenum electrodeposition. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2003; 556: 137-145.
- 12 Kazimierczak H, Ozga P, Socha RP. Investigation of electrochemical co-deposition of zinc and molybdenum from citrate solutions. *Electrochimica Acta*. 2013; 104: 378-390.
- 13 Klimova TE, Valencia D, Mendoza-Nieto JA, Hernández-Hipólito P. Behavior of Ni-Mo/SBA-15 catalysis prepared with citric acid in simultaneous hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene. *Journal of Catalysis*, 2013; 304:29-46.
- 14 Yagi S, Kawakami A, Murase K, Awakura Y. Ni-Mo alloying of nickel surface by alternating pulsed electrolysis using molybdenum (VI) baths. *Electrochimica Acta*. 2007;52(19):6041-6051.
- 15 Jovic BM, Jovic VD, Maksimovic VM, Pavlovic MG. Characterization of electrodeposited powers of the system Ni-Mo-O. *Electrochimica Acta*. 2008;53(14):4796-4804.
- 16 Doten M, Cesiulis H, Stojek Z. Electrodeposition of amorphous/nanocrystalline and polycrystalline Ni-Mo alloys from pyrophosphate baths. *Electrochimica Acta*, 2005; 50(6):1405-1412.
- 17 Liu DL, Yang ZG, Zhang C. Electroless Ni-Mo-P diffusion barriers with Pd-activated self-assembled monolayer on SiO<sub>2</sub>. *Materials Science and Engineering B*. 2010;166(1):67-75.

---

\* *Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.*