Revista de acesso livre no site www.dema.ufcg.edu.br



Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.8.3 (2013) 148–154 ISSN 1809-8797

REMAP

Otimização das condições de operação para eletrodeposição da liga Ni-W usando a metodologia de superfície de resposta

R. A. C. de Santana¹*, E. A. da Costa², A. M. Dantas¹, J. E. L. Santos¹ L. G. da Silva¹, J. J. N. Alves², A. R. N. Campos¹, S. Prasad¹

¹Unidade Acadêmica de Educação, Universidade Federal de Campina Grande – PB

Olho D'Água da Bica S/N, Centro, CEP 581750-000, Cuité – Paraíba

²Unidade Acadêmica de Engenharia Química – Universidade Federal de Campina Grande –PB

Av. Aprígio Veloso, 882, CEP 58429-900, Campina Grande – Paraíba

(Recebido em 23/08/2013; revisado em 14/09/2013; aceito em 25/09/2013)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

O interesse pela eletrodeposição das ligas de W aumentou consideravelmente nos últimos anos, principalmente devido às excelentes propriedades desse metal. As ligas que contêm tungstênio exibem alta resistência à corrosão e boas propriedades mecânicas e magnéticas. Estas ligas também apresentam propriedades catalíticas para evolução de hidrogênio que as capacitam para muitas aplicações na engenharia. Neste trabalho estudou-se a eletrodeposição de uma camada amorfa de Ni-W sobre um catodo. O banho eletrolítico utilizado continha os seguintes reagentes: sulfato de níquel, tungstato de sódio, fosfato de boro e citrato de sódio. O pH foi mantido em 8,0 e ajustado com hidróxido de amônio e ácido sulfúrico. Utilizando um planejamento fatorial completo 2^2 , foram realizados estudos sobre a influência da densidade de corrente e da temperatura que conduziram às condições ótimas para obtenção desta liga. O estudo dos ensaios de corrosão revelou que o melhor valor de resistência à polarização (Rp) e potencial de corrosão (E_{Corr}) da liga, foram respectivamente, 1,163 x 10⁴ Ohms/cm² e -0,427V.

Palavras-chave: Corrosão; planejamento experimental; eletrodeposição; liga Ni-W.

Abstract:

The interest for electrodeposition of W alloys increased considerably in the last years, mainly due to excellent properties of this metal. The alloys that contain tungsten exhibit high corrosion resistance and good mechanical and magnetic properties. These alloys also present catalytic properties for evolution of hydrogen which qualify them for many applications in engineering. Electrodeposition of an amorphous layer of Ni-W alloy on a cathode was studied in this work. The electrolytic bath used contained the following ingredients: nickel sulfate, sodium tungstate, boron phosphate and sodium citrate. The pH was maintained at 8.0 and adjusted with ammonium hydroxide and sulfuric acid. Using a complete factorial planning 2^2 , studies were carried out on influence of the current density and of the temperature that led to the best conditions for obtaining the alloy. The study of corrosion tests revealed that the best value of polarization resistance (Rp) and corrosion potential (E_{Corr}) of the alloy were 1.163 x 10⁴ Ohms/cm² and -0.427V, respectively.

Keywords: Corrosion; experimental planning; electrodeposition; Ni-W alloy.

1. Introdução

Os processos corrosivos têm acarretado no cotidiano uma série de problemas, seja na construção civil, na indústria, nas instalações de refino de petróleo e nas petroquímicas, onde cerca de 50% das falhas de materiais estão creditadas à corrosão [1].

Considerado geralmente como um processo espontâneo e caracterizado pela deterioração dos materiais a corrosão pode incidir sobre diversos materiais, sejam metálicos como: aço, ferro ou as ligas de cobre ou não metálicos como: plásticos, cerâmico ou concreto, transformando-os de modo que a durabilidade e desempenho dos mesmos deixam de satisfazer os fins a que se destinam. Portanto, as perdas por corrosão contribuem de forma significativa para a ineficiência dos processos produtivos como um todo [2].

Em decorrência do custo elevado das perdas (diretas e indiretas) por corrosão, o principal desafio dos pesquisadores desta área, tem sido encontrar métodos e meios viáveis e eficazes para prevenir ou atenuar a corrosão. Nos últimos anos o Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (anteriormente o National Bureau of Standards) estimou que o custo anual da

^{*}Email: renatoacs@ufcg.edu.br (R. A. C. Santana)

corrosão nos Estados Unidos hoje é de aproximadamente US\$ 90 bilhões. Ainda foi estimado que o custo da proteção contra a corrosão atmosférica é de cerca de 50% do custo total de todos os métodos de proteção contra a corrosão. [3].

As buscas por técnicas ou métodos de prevenção anticorrosiva englobam dentre outras, os revestimentos metálicos, os inibidores de corrosão, as técnicas de modificação do meio, a proteção catódica e anódica e ainda o controle pelo projeto. Estes métodos de revestimentos consistem na interposição de películas entre o metal e o meio corrosivo, buscando ampliar a resistência à corrosão do material metálico [4].

As técnicas mais frequentemente utilizadas para a aplicação de revestimentos metálicos são: imersão a quente, aspersão térmica (metalização), eletrodeposição, cimentação, deposição em fase gasosa e redução química [5-7].

Em consequência do desenvolvimento dos geradores de correntes contínua a prática da eletrodeposição tornou-se o processo mais utilizado para a proteção dos metais [2]. Nos últimos anos, houve um crescente interesse pela eletrodeposição do tungstênio principalmente devido às excelentes propriedades desse metal tais como: alta dureza, elevada resistência ao desgaste e elevado ponto de fusão. Muitos autores investigaram o processo de eletrodeposição do tungstênio com os metais do grupo do ferro em soluções aquosas. O metal tungstênio e suas ligas são utilizados em situações que necessitam de altas temperaturas [8-10].

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) 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 [11,12].

Este trabalho teve como finalidade estudar o processo de eletrodeposição da liga de Ni–W sobre o substrato de cobre, variando os parâmetros operacionais: densidade de corrente e temperatura. Após a obtenção da liga por eletrodeposição foi feito um estudo da caracterização da mesma quanto a sua morfologia e resistência à corrosão. Foi usada a metodologia de superfície de resposta associada a um planejamento fatorial completo como ferramenta de otmização.

2. Materiais e Métodos

Na preparação do banho eletroquímico, utilizado nos experimentos, foram empregados reagentes com elevado grau de pureza analítica, preparados com água destilada e deionizada. A composição do banho eletroquímico utilizada na eletrodeposição da liga de Ni-W é mostrado na Tabela 1. O pH do banho foi ajustado para 8,0 adicionando-se hidróxido de amônio ou ácido sulfúrico.

Tabela 1. Composição do banho para eletrodeposição da liga Ni-W

111-11			
Reagentes	Concentração (mol.L ⁻¹)		
Ácido fosfórico	0,6800		
Borax	0,9534		
Citrato de sódio	4,5238		
Dodecil sulfato de sódio	$1,213 \times 10^{-5}$		
Tungustato de sódio	2,0451		
Sulfato de níquel	0,9725		

O substrato utilizado foi uma placa retangular de cobre com área superficial de 8 cm², esta foi inicialmente polida com lixas 400, 600 e 1200 mesh e em seguida, foi mergulhada em soluções de 10% de NaOH para o desengraxe e de 1% de H₂SO₄ para ativar a superfície. A eletrodeposição foi conduzida sob controle galvanostático e a agitação mecânica foi conduzida sobre o substrato retangular de cobre, atuando. A célula eletroquímica para o processo de eletrodeposição foi constituída de um eletrodo cobre (catodo), contra eletrodo de cilíndrico de platina (anodo) e um eletrodo de referencia de calomelano saturado. 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.

A Eficiência Catódica (EC) foi calculada a partir da massa obtida, pela carga utilizada e a composição química do depósito. A Equação 1 mostra como foi calculada a eficiência catódica utilizando as Leis de Faraday:

$$EC = \frac{\text{massa do depósito x 100}}{\text{massa teórica (Leis de Faraday)}}$$

$$= \frac{W}{EW * I * \frac{t}{F}} = \frac{W * F}{I * t} \sum \frac{\text{ci * ni}}{\text{Mi}} * 100$$
(1)

onde w é a massa medida do depósito (g), t é o tempo de deposição (s), I é a corrente total utilizada (A), EW é o peso equivalente da liga (g/equiv), ci é a fração em peso do elemento de liga no depósito, ni é o número de elétrons transferidos por cada átomo de metal, Mi é a massa atómica do que o elemento (g/mol), e F é a constante de Faraday (96,485 C/mol) [13, 14].

Para otimização dos experimentos foi utilizado um planejamento fatorial completo 2^2 , com 2 experimentos no ponto central, totalizando 6 experimentos). O planejamento experimental foi associado à metodologia de superfície de resposta que tem como objetivo avaliar a influencia das variáveis de entrada e otimizar as resposta. Todos os

experimentos foram realizados em triplicata. Avaliou-se quantitativamente a influência das variáveis de entrada (densidade de corrente e temperatura) sobre a eficiência de deposição e resistência à corrosão do sistema (resistência de polarização, R_p), bem como suas possíveis interações, com a realização mínima de experimentos. A Tabela 2 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. Os experimentos foram realizados em ordem aleatória, para evitar o erro sistemático, variando-se simultaneamente as variáveis de entrada [15]. As análises de regressão dos dados experimentais foram interpretadas utilizando-se o software STATISTICA para estimar a resposta das variáveis dependentes.

Foi utilizada as medidas de polarização potenciodinâmica linear (PPL) para avaliar o comportamento da corrosão nos revestimentos obtidos. Nessas medidas foi utilizado o potenciostato/galvanostato PG STATE30 da Autolab conectado ao software GPES. As medidas eletroquímicas de corrosão foram executadas em uma célula convencional de três eletrodos (eletrodo de trabalho, contra eletrodo e eletrodo de referência). O eletrodo de trabalho foi o substrato de cobre revestido com a liga de Ni-W, com área exposta de 1cm². O contra eletrodo foi uma folha de platina de 2,5 cm² de área superficial. O eletrodo de referência utilizado foi Hg/Hg₂Cl₂. Todos os potenciais foram referidos a este eletrodo de referência. As curvas de PPL foram obtidas com uma taxa de varredura de 1 mV s⁻¹. 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).

Tabela 2. Níveis reais e codificados das variáveis do planejamento fatorial 2² da liga Ni-W

Níveis Variáveis	-1	0	+1
Densidade de Corrente (mA/cm ²)	30	50	70
Temperatura (°C)	40	55	70

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 químicas das ligas eletrodepositadas foram determinadas por energia dispersiva de raios X (EDX), usando Analytical QX-2000 acoplado ao MEV.

3. Resultados e Discussão

Os estudos dos efeitos principais e de interação sobre a resistência a corrosão (potencial de corrosão e resistência de polarização) e eficiência catódica do sistema foram realizados por meio do planejamento fatorial completo associado à Metodologia de Superfícies de Respostas (MRS). Através destas ferramentas fez-se uma busca para encontrar as condições de operação ótimas para obter a melhor resistência à corrosão da liga Ni-W.

A Tabela 2 mostra as variáveis utilizadas no planejamento fatorial, suas codificações e os níveis reais para cada variável e na Tabela 3 é apresentada a matriz do planejamento fatorial 2^2 com os resultados das variáveis de saída (respostas) potencial de corrosão (E_{Corr}), resistência de polarização (R_p), percentual em peso de níquel no revestimento (wt.% Ni), percentual peso de tungstênio no revestimento (wt.% W) e eficiência catódica (EC), utilizados no processo de otimização dos parâmetros operacionais para obtenção das ligas de Ni-W.

Considerando que um valor de probabilidade de 95% de confiança é satisfatório (P < 0,05), foi possível estabelecer um modelo matemático, mostrando a influência das variáveis de entrada (densidade de corrente e temperatura do banho) em função da resistência à corrosão (resistência de polarização) e eficiência catódica; essa resistência e eficiência pode ser expressa em forma de uma função dos fatores independentes por um modelo matemático de 1ª ordem representado pelas Equações 3 e 4 onde x é a densidade de corrente, y é a temperatura do banho e x*y é a interação entre a densidade de corrente e a temperatura do banho.

$$Rp = 8766 + 1230^{*}x + 719^{*}y + 641^{*}x^{*}y + 0$$
(3)

$$EC = 19,17 - 4,70*x + 1,80*y + 0,75*x*y + 0$$
(4)

Tabela 3. Matriz do planejamento fatorial 2² com as variáveis e níveis e as respostas das caracterizações da superfície da liga Ni-W

Exp.	Densidade de Corrente (mA/cm ²)	Temperatura (°C)	E _{Corr} (V)	Rp (Ohm/cm ²)	Ni (wt.%)	W (wt.%)	EC (%)
1	-1 (30)	-1 (40)	-0.419	7732	64	36	23
2	+1(70)	-1 (40)	-0.458	8909	50	50	12
3	-1(30)	+1 (70)	-0.386	7887	59	41	25
4	+1(70)	+1(70)	-0.427	11630	47	53	17
5	0 (50)	0 (55)	-0.397	8206	56	44	19
6	0 (50)	0 (55)	-0.393	8234	55	45	19

2,2500

0,0833

104,8333

A análise de variância (ANOVA) para o modelo foi realizada com um nível de confiança de 95% para P < 0,05. O ajuste do modelo também foi expresso pelo coeficiente de regressão (R^2), que foi igual a 0,9159 e 0,9992 para resistência à polarização e eficiência catódica, respectivamente. Segundo Barros et al. [16], os valores de R^2 devem ser próximos da unidade. A análise de variância e de regressão dos dados demonstrou a significância estatística do modelo para a resistência de polarização e eficiência catódica, justificando desta forma o uso do modelo de 1^a ordem para o estudo estatístico. A avaliação estatística do modelo foi determinada pelo teste de Fisher para análise de variância (ANOVA), estas análises são mostradas nas Tabelas 4 e 5. Os resultados listados demonstram que os modelos estatísticos para a resistência de polarização e eficiência catódica foram significativos e preditivos para P < 0,05.

Tabela 4. Resultados da ANOVA para resistência à polarização						
Fontes	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	F	Р	
(1) Densidade de corrente (mA/cm^2)	6051600	1	6051600	13,51056	0,066696	
(2) Temperatura (°C)	2067844	1	2067844	4,61659	0,164698	
Interação entre 1 e 2	1646089	1	1646089	3,67499	0,195279	
Erro residual	895832	2	447916			
Soma total	10661365	5				
Tabela 5. Resultados da ANOVA para eficiência catódica						
Fontes	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	F	Р	
(1) Densidade de corrente (mA/cm^2)	90,2500	1	90,25000	2166,000	0,000461	
(2) Temperatura (°C)	12,2500	1	12,25000	294,000	0,003384	

1

2

5

3.1 Composição química dos depósitos

Interação entre 1 e 2

Erro residual

Soma total

A composição química da liga foi determinada por energia dispersiva de raios-X (EDX) e os resultados para cada experimento são mostrados na Tabela 3. O efeito da variação da densidade de corrente e temperatura do banho são mostrados nas Figuras 1 e 2.

Os percentuais em massa de níquel nos revestimentos obtidos aumentam com a diminuição da densidade de corrente e com a diminuição da temperatura do banho. Consequentemente foi observado com o aumento da densidade de corrente e da temperatura do banho ocorreu o aumento dos percentuais em massa de tungstênio nos revestimentos. Comportamento semelhante foi obtido por Chang et al. [17].

3.2 Efeito da densidade de corrente

O estudo do efeito da densidade de corrente foi avaliado no intervalo de 30 mA/cm² à 70 mA/cm². A Figura 3 mostra o comportamento da densidade de corrente em relação a resistência de polarização. Foi observado que os melhores valores de resistência de polarização foram obtidos com o aumento da densidade de corrente. Esse comportamento pode estar associado ao aumento do percentual de tungstênio nas ligas obtidas com o aumento da densidade de corrente. É fato que uma das propriedades do tungstênio e ser resistente a corrosão. Resultado similar foi obtido por Chang et al. [17]. Os valores ótimos obtidos para a resistência de polarização foi de 11630 ohms/cm^2 .

54,000

0.018019

2,25000

0,04167



Figura 1. Superfície de contorno da percentagem em massa de níquel em função do efeito da densidade de corrente e da temperatura do banho



Figura 2. Superfície de contorno da percentagem em massa de tungstênio em função do efeito da densidade de corrente e da temperatura do banho



Figura 3. Superfície de resposta da densidade de corrente vs. temperatura do banho tendo como resposta a resistência à polarização

A Figura 4 mostra o efeito da densidade de corrente na eficiência catódica do processo. Foi observado que com a diminuição da densidade de corrente ocorreu o aumento da eficiência catódica. Esse comportamento está associado a maior redução do níquel que possui maior facilidade em ser reduzido em comparação com o tungstênio. Comportamento semelhante foi observado por Santana et al. [18].



Figura 4. Superfície de resposta da densidade de corrente vs. temperatura tendo como resposta a eficiência catódica (EC)

3.3. Efeito da temperatura do banho

Foi avaliada a influência da temperatura do banho no comportamento da resistência de polarização e na eficiência catódica. O efeito da temperatura do banho foi estudada numa faixa de 40 à 70 °C. Observou-se que com o aumento da temperatura foram obtidos os valores ótimos de resistência de polarização e eficiência catódica. Esse comportamento pode está associado com a diminuição da resistência da solução e consequentemente com o aumento do transporte de massa no banho. Um aumento na temperatura do banho acarreta na diminuição da polarização e provoca o aumento da concentração dos metais na interface metal/solução e pode afetar a eficiência catódica na deposição do metal principalmente aqueles depositados na presença de íons complexos.

3.4. Morfologia do revestimento

Foram realizadas medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para avaliar a morfologia da superfície dos depósitos obtidos com ampliação de 3000x. A Figura 5 mostra o MEV da superfície do depósito com o melhor resultado de resistência de polarização. Foi observado que com o aumento da densidade de corrente ocorreu um refinamento dos grãos obtidos. Isto é, os nódulos foram diminuindo de tamanho dessa forma favorecendo o processo de nucleação e não de crescimento dos cristais. Resultado semelhante foi encontrado por Hanwei and Shouya [19]. Os depósitos apresentaram nódulos e micro trincas, que é observado para as ligas Ni-W obtidas em altas densidades de corrente. O aparecimento das trincas pode estar associado ao aumento das tensões internas que suje com o aumento do teor de tungstênio na liga.

Otimização das condições de operação para eletrodeposição da liga Ni-W usando a metodologia de superfície de resposta



Figura 5. MEV do depósito com as condições operacionais otimizadas com ampliação de 3000x

3.5. Estudo comparativo da resistência à corrosão

Foi comparado o comportamento da resistência à corrosão da liga Ni-W otimizada em função da resistência de polarização com o revestimento de cromo duro comercial. A Figura 6 mostra a curva de polarização potenciodinâmica linear para os dois revestimentos. Foi observado que a liga Ni-W possui potencial de corrosão mais positivo do que o cromo duro. Foi feita a comparação com o cromo duro porque este é o revestimento comercial mais utilizado. Porém, seu vem sendo questionado porque no banho eletrolítico do cromo que contêm cromo hexavalente. O cromo hexavalente é tóxico e tem restrições ambientais [20,21]. Dessa forma sua substituição por outras ligas vem sendo estudadas. A Tabela 6 mostra os valores de potencial de corrosão e de resistência de polarização para os dois revestimentos. O revestimento de Ni-W possui resistência de polarização próxima do cromo duro. O revestimento de cromo duro possui melhor resistência à corrosão quando comparado com a liga Ni-W. O cromo foi depositado utilizando a mesma carga para garantir a mesma espessura e submetido ao mesmo meio corrosivo NaCl 0,1 M.



Figura 6.Curvas de polarização linear das ligas de Ni-W e Cromo duro

Tabela 6. Resultados das Medidas de Polarização Linear para

a liga Ni-W			
Dados de corrosão	Ni-W	Cr	
$E_{corr}(V)$	-0,427	-0,480	
R _p (Ohm/cm ²)	$1,163 \text{ x}10^4$	4,266 x10 ⁴	

4. Conclusões

Foi obtido com sucesso revestimentos de Ni-W aderentes e com brilho. Foi observado que com o aumento da densidade de corrente e da temperatura do banho ocorreu o aumento do percentual de tungstênio no revestimento que influenciou na resistência de polarização do processo. Os valores ótimos obtidos para os parâmetros operacionais para resistência de polarização foram densidade de corrente de 70 mA/cm² e temperatura do banho de 70°C. O valor máximo alcançado de eficiência catódica foi de aproximadamente 25%. As micrografias acusaram a presença de nódulos que têm uma morfologia quase esférica e com micro trincas. A liga de Ni-W possui comportamento de resistência à corrosão semelhante ao cromo duro comercial.

Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq, CAPES, ANP/PRH-25 pelo apoio financeiro.

Referências

- Gentil, V. Corrosão. Rio de Janeiro, LTC, 1996. 3º edição. 1p.
- [2] Wolynec, S. Corrosão de Metais: Definição e Principais Tipos. Em: Simpósio De Materiais de Construção: Durabilidade dos Materiais e Componentes de Construção Civil, 2, São Paulo: Ep/USP. p.15-31, 1998.
- [3] Schweitzer P. A. Fundamentals of Corrosion Mechanisms, Causes, and Preventative Methods. New York, Taylor and Francis Group, 2010.
- [4] Quiroga Argãnaraz, M. P., Ribotta, S. B., Folquer, M. E., Zelaya, E., Llorente, C., Ramallo-López, J.M., Benítez, G., Rubert, A., Gassad, L.M., Vela, M.E., Salvarezza, R.C. The chemistry and structure of nickel-tungsten coatings obtained by pulse galvanostatic electrodeposition. Electrochimica Acta v. 72, p. 87–93, 2012.
- [5] Almeida F. E. F., Santana, R. A. C., Lima, S. J. G., Parasd, S., Gomes, R. M.. Microstructure and Electrochemical Behavior of in Vitro Ti-26Nb, Ti-26Zr and Ti-26Ta Alloys Processed by Levitation Melting Technique. American Journal of Materials Science, v. 2 (3), p. 77-81, 2012.
- [6] Santana, R. A. C., Prasad, S., Santana, F. S. M. Revestimento Eletrolítico com uma Liga Amorfa de Ni-W-B, Resistente à Corrosão e ao Desgaste. Eclética Química (Araraquara), v. 28, p. 69-76, 2003.

- [7] Marinho, F. A., Santana, F. S. M., Vasconcelos, A. L. S., Santana, R. A. C., Prasad, S. Optimization of Operational Parameters and Bath Control for Electrodeposition of Ni-Mo-B Amorphous Alloys. Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 13, n.4, p. 522-528, 2002.
- [8] Santana, R. A. C., Oliveira, A. L. M., Campos, A. R. N., Prasad, S. Otimização das condições operacionais para eletrodeposição da liga Co-Mo-B, utilizando planejamento experimental. Revista Eletrônica de Materiais e Processos (UFCG), v. 2, p. 1-9, 2007.
- [9] Santana, R. A. C., Prasad, S., Moura, E. S., Campos, A. R. N., Silva, G. P., Lima Neto, P., Studies on electrodeposition of corrosion resistant Ni-Fe-Mo alloy. Journal of Materials Science, v. 42, p. 2290-2296, 2007.
- [10] Santana, R. A. C., Campos, A. R. N., Prasad, S., Leite, V. D. Otimização do banho eletrolítico das ligas Fe-W-B resistente à corrosão. Química Nova, v. 30, n.2, p. 360-365, 2007.
- [11] Santana, R. A. C., Cassiano, P. N. S., Oliveira, A. L. M., Nascimento, I. O., Silva, T. F. T., Campos, A. R. N., Prasad, S. Otimização dos constituintes do banho eletrolítico da liga Ni-Mo obtida por eletrodeposição. Revista Eletrônica de Materiais e Processos (UFCG), v. v.5.2, p. 1-11, 2010.
- [12] Santana, R. A. C., Campos, A. R. N., Medeiros, E. A., Oliveira, A. L. M., Silva, L. M. F., Prasad, S. Studies on electrodeposition and corrosion behaviour of a Ni-W-Co amorphous alloy. Journal of Materials Science, v. 42, p. 9137-9144, 2007.
- [13] Haranjan Hegde, A., Venkatakrishna, K., Eliaz, N. Electrodeposition of Zn–Ni, Zn–Fe and Zn–Ni–Fe alloys. Surface & Coatings Technology, v. 205, p. 2031–2041, 2010.
- [14] Qiaoa, X., Li, H., Zhao, W., Li. D. Effects of deposition temperature on electrodeposition of zinc-nickel alloy coatings. Electrochimica Acta, v. 89, p. 771–777, 2013.

- [15] Calado, V, Montgomery, D. C. Planejamento de experimentos usando o estatística. Rio de Janeiro: Editora E-Papers, 2003.
- [16] Barros Neto, B., Scarminio, J. S., Bruns, R. E. Planejamento e otimização de experimentos. São Paulo: Editora Unicamp, 1996.
- [17] Chang L. M., Wang, Z.T., Shi, S.Y., Liu W. Study on microstructure and properties of electrodeposited Ni– W alloy coating with glycolic acid system. Journal of Alloys and Compounds, v. 509, p. 1501–1504, 2011.
- [18] Santana, R. A. C., Prasad, S., Campos, A. R. N., Araújo, F. O., Silva, G. P., Lima-Neto P. Electrodeposition and corrosion behaviour of a Ni–W– B amorphous alloy. Journal of Applied Electrochemistry. v. 36, p. 105-113, 2006.
- [19] Hanwei, H. E., Shouya, J. I. A. Direct Electrodeposition of Cu-Ni-W Alloys for the Liners for Shaped Charges. Journal of Materials Science and Technologic., v. 26 (5), p. 429-432, 2010.
- [20] Kumar, A. S. K, Ramachandran, R., Kalidhasan, S., Rajesh, V., Rajesh, N. Potential application of dodecylamine modified sodium montmorillonite as an effective adsorbent for hexavalent chromium. Chemical Engineering Journal, v. 211–212 p. 396-405, 2012.
- [21] de Lima-Neto, P., Correia A. N., Santana, R. A. C., Colares R. P., Barros, E. B., Casciano, P. N. S., Vaz, G. L. Morphological, structural, microhardness and electrochemical characterisations of electrodeposited Cr and Ni–W coatings. Electrochimca Acta, v 55, p. 2078-2086, 2010.