

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
*Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais -
PPGEM*

**CARACTERIZAÇÃO DAS LIGAS ZINCO-NÍQUEL ELETRODEPOSITADAS A
PARTIR DE SOLUÇÃO DE CLORETO**

POR

ANA LUIZA FERREIRA SPERB

Dissertação para obtenção do título de
Mestre em Engenharia

Porto Alegre

2001

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
*Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais-
PPGEM*

**CARACTERIZAÇÃO DAS LIGAS ZINCO-NÍQUEL ELETRODEPOSITADAS A
PARTIR DE SOLUÇÃO DE CLORETO**

ANA LUIZA FERREIRA SPERB
Engenheiro Químico

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia – PPGEM

Área de concentração: Ciência dos Materiais

Porto Alegre
2001

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia, área de concentração ciências dos materiais e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Profa. Dra. JANE ZOPPAS FERREIRA
UFRGS

Banca Examinadora:

Prof. Dra. Iduvirges Lourdes Müller
PPGEM - UFRGS

Prof. Dra. Denise Schermann Azambuja
Instituto de Química - UFRGS

Prof. Dra. Deyse Elisabeth Ortiz Sumam Carpenter
PPGEM - UFRGS

Prof. Dr. Jair Carlos Koppe
Coordenador do PPGEM

“A mente que se abre a uma nova idéia, jamais volta ao seu tamanho original”.

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

À Jane Zoppas Ferreira, meu especial agradecimento, por sua orientação e amizade,

Aos colegas e amigos do LACOR,

À Claudia B. Santos, também especial agradecimento, por sua colaboração,

À VARIG

AGRADECIMENTO PÓSTUMO

Ao meu querido colega, amigo e mestre, Eng. Carlos Alberto Cassou.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	3
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
2.1	CODEPOSIÇÃO ANÔMALA.....	6
2.2	ELETROLITOS	7
2.3	ÂNODOS PARA ELETRODEPOSIÇÃO	12
2.3.1	ÂNODOS INSOLÚVEIS	12
2.3.2	ÂNODOS SOLÚVEIS.....	12
2.4	EFEITO DA DENSIDADE DE CORRENTE.....	13
2.5	PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS DOS ELETRODEPÓSITOS.....	14
2.5.1	DUREZA E TENSÃO DO DEPÓSITO	14
2.5.2	CONDUTIVIDADE ELÉTRICA.....	18
2.6	PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO.....	18
2.6.1	COMPARAÇÃO COM LIGAS TERNÁRIAS	20
2.6.2	COMPARAÇÃO COM OUTRAS LIGAS	22
2.6.2.1	LIGAS A BASE DE NÍQUEL.....	26
2.6.2.2	LIGAS DE ZINCO	26
2.6.2.3	LIGAS A BASE DE ESTANHO.....	26
2.7	MORFOLOGIA.....	27
2.7.1	DEPÓSITOS LAMELARES	32
2.7.2	INFLUÊNCIA DA SOBREVOLTAGEM NA MORFOLOGIA DO DEPÓSITO	33
2.7.3	INFLUÊNCIA DO ÁCIDO BÓRICO NA MORFOLOGIA	34
2.7.4	FENÔMENO DE NUCLEAÇÃO.....	35
2.7.5	INFLUÊNCIA DA MORFOLOGIA NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO	36
2.8	AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO ATRAVÉS DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA	37
3	DETALHAMENTO EXPERIMENTAL	44
3.1	MATERIAIS.....	44
3.1.1	COMPOSIÇÃO DO BANHO.....	44
3.1.2	CONDIÇÕES DE DEPOSIÇÃO.....	45
3.2	CARACTERIZAÇÃO DOS DEPÓSITOS.....	45
3.2.1	MICROESTRUTURA	45
3.2.2	COMPOSIÇÃO QUÍMICA	46
3.2.3	MICRODUREZA	46
3.2.4	EFICIÊNCIA.....	46

3.2.5	CÉLULAS DE HULL.....	47
3.2.6	MEDIDAS DE TENSÃO DO DEPÓSITO	47
3.2.7	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	48
3.3	ENSAIOS REALIZADOS.....	49
3.3.1	CURVAS DE POLARIZAÇÃO CATÓDICA	49
3.3.2	CURVAS DE VOLTAMETRIA DE DISSOLUÇÃO ANÓDICA	50
3.3.3	CURVAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA.....	50
3.3.4	ENSAIOS DE IMPEDÂNCIA	51
3.3.5	RESISTÊNCIA À CORROSÃO.....	51
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
4.1	DEPOSIÇÃO DAS LIGAS ZINCO-NÍQUEL.....	52
4.1.1	CURVAS DE POLARIZAÇÃO CATÓDICA	53
4.1.2	CURVAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA.....	54
4.1.3	INFLUÊNCIA DA DENSIDADE DE CORRENTE NA DEPOSIÇÃO	58
4.1.4	VARREDURA DE DISSOLUÇÃO ANÓDICA	59
4.2	ENSAIOS DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA.....	62
4.2.1	OBSERVAÇÕES ANTES DO ENSAIO DE NÉVOA SALINA.....	63
4.2.2	OBSERVAÇÕES COM 48 HORAS DE ENSAIO DE NÉVOA SALINA	68
4.2.3	OBSERVAÇÕES COM 480 HORAS DE ENSAIO DE NÉVOA SALINA	74
4.3	ENSAIOS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	75
4.4	ENSAIOS DE MICRODUREZA DAS LIGAS ZINCO-NÍQUEL	77
4.5	ENSAIOS DE TENSÃO DO ELETRODEPÓSITO	78
5	CONCLUSÕES	80
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	82

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Perfil do Zinco-Níquel Ácido em relação a composição e espessura da liga Zn-Ni em função da densidade de corrente. Dados obtidos através de célula de Hull com aplicação de 2 A por 20 minutos.....	9
Figura 2. Efeito da densidade de corrente no teor de níquel dos depósitos (∇), na eficiência de corrente de deposição (O) e curva de polarização (\blacktriangle), durante o processo de deposição. $[Zn^{2+}] = 35 \text{ g.dm}^{-3}$, $[Ni^{2+}] = 12 \text{ g.dm}^{-3}$, pH 5,6.....	13
Figura 3 Diagrama de Fases Ni-Zn	16
Figura 4. Potencial de Corrosão X Tempo (Zn-Ni-P 100 g.dm^{-3} imersa em Na_2SO_4 0,5M + H_3BO_3 0,5M com pH 3. As ligas Zn-Ni-P foram depositadas a várias densidades de corrente, mA.cm^{-2} , em , em um banho de NiSO_4 0,5M + ZnSO_4 0,2M + Na_2SO_4 0,5M + 100 g.dm^{-3} de NaH_2PO_2 em pH 3)	21
Figura 5. Potencial de Corrosão(mV_{ECS}) x tempo (s) para as ligas Zn-Ni obtidas a diversas densidades de corrente (mA.cm^{-2}).....	29
Figura 6. Microestrutura do depósito de zinco-níquel com 13% de níquel.	31
Figura 7 Microestrutura do Zinco-Níquel eletrodepositado, com 13% de níquel após o tratamento de cromatização.	32
Figura 8. Diagramas de impedância para liga de Zn-Ni com 11% de Ni, não passivadas em meio cloreto sem NH_4Cl , pH 5,2 e potencial de circuito aberto de -990 mV_{ECS}	38
Figura 9. Diagramas de impedância para liga de Zn-Ni com 11% de Ni passivadas em meio cloreto sem NH_4Cl , pH 5,2 e potencial de circuito aberto de -985 mV_{ECS}	39
Figura 10. Diagramas de impedância eletroquímica em solução de NaCl 3,5% aerada após 3 (Δ) e 24h (Δ) de imersão (a) para Zinco e (b) para Zinco-Níquel	41
Figura 11. Curvas de polarização catódica i (mA.dm^{-2}) x E (V_{ECS}) para o Ni, Zn e Zn-Ni em solução de cloreto amoniacal, com pH 6.2	53
Figura 12 Curva de voltametria cíclica para o Zinco em solução de cloreto de amônio, óxido de zinco e ácido bórico com velocidade de varredura de $1,0 \text{ mVs}^{-1}$ e pH 6.2.....	55

Figura 13 Curva de voltametria cíclica para o Níquel, em solução de cloreto de amônio, cloreto de níquel e ácido bórico, com velocidade de varredura de 1,0 mVs ⁻¹ e pH 6.2.....	56
Figura 14 Curva de Voltametria Cíclica para a liga Zinco-Níquel, em solução de zinco-níquel, com velocidade de varredura de 1,0 mVs ⁻¹ e pH 6.2.	57
Figura 15. Variação do teor de níquel, com repetibilidade nas densidades de corrente de deposição, na solução de zinco-níquel em estudo.....	58
Figura 16. Curvas de dissolução anódica para as ligas Zinco-Níquel obtidas a 0,5; 2; 4 e 5 A.dm ⁻² , com velocidade de varredura de 0,16 mV.s ⁻¹ em meio de zinco-níquel ácido com pH 6.2.....	59
Figura 17. Curva de Impedância para liga Zn-Ni depositada com 0,5 A.dm ⁻²	64
Figura 18. Curva de Impedância da liga Zn-Ni depositada com 2 A.dm ⁻²	65
Figura 19. Curva de Impedância para a liga Zn-Ni obtida a 3 A.dm ⁻²	66
Figura 20. Curva de Impedância da liga Zn-Ni obtida a 4 A.dm ⁻²	66
Figura 21. Curva de Impedância para a liga Zn-Ni depositada com 0,5 A.dm ⁻² , após 48 h de névoa salina	70
Figura 22. Curva de Impedância para a liga Zn-Ni depositada com 2 A.dm ⁻² , após 48 h de névoa salina	71
Figura 23. Curva de Impedância para a liga Zn-Ni depositada com 3 A.dm ⁻² , após 48 h de névoa salina.....	72
Figura 24. Curva de Impedância para a liga Zn-Ni depositada com 4 A.dm ⁻² , após 48 h de névoa salina.....	73
Figura 25. Curva de Impedância para a liga Zn-Ni depositada com 5 A.dm ⁻² , após 48 h de névoa salina	73
Figura 26 Depósito de zinco-níquel com 2,5 A.dm ⁻² , ânodos de grafite, pH 5,4, durante 1 hora de deposição a 25°C. Aumento de 300x.....	75
Figura 27. Imagem de elétrons secundários da seção transversal do depósito da liga Zn-Ni com 2,5 Adm ⁻² , pH=6,2 . Aumento de 1600x.	75
Figura 28. Imagem de elétrons secundários da seção transversal do depósito da liga Zn-Ni com 2,5 Adm ⁻² com ânodos de zinco e níquel, pH = 6,2 . Aumento de 1100x	76

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros de Operação para Banho de Zinco-Níquel Ácido ¹	8
Tabela 2 Corrente galvânica gerada no acoplamento de corpos de prova de aço depositados com Cd-Ti e Zn-Ni com liga de alumínio, durante a imersão em solução salina 3,5% com a liga de alumínio 7075-T6	23
Tabela 3 . Correntes de Corrosão e Potenciais de Circuito Aberto em solução de NaCl 0,6M, a 25°C, para as Alternativas Consideradas na Aplicação Aeroespacial	25
Tabela 4 Propriedades das Ligas de Zinco Eletrodepositadas.....	27
Tabela 5. Características eletroquímicas dos depósitos de Zn-Ni, em névoa salina, após o tempo (h) para o aparecimento de 1% de corrosão branca e vermelha e parâmetros de corrosão eletroquímica obtidos para ligas de zinco-níquel (Cr: passivado).....	37
Tabela 6. Potenciais de Corrosão (mV/SCE) dos depósitos para o meio de NaCl 3,5% aerado e desaerado	40
Tabela 7. Valores de Resistência R (Ωcm^2) e Capacitância C ($\mu F.cm^{-2}$) do espectro de impedância obtidos em meio aerado e desaerado de solução de NaCl 3.5%. Os valores de Capacitância foram calculados utilizando a fórmula $C = 1/2\pi f_{max}R$	42
Tabela 8 .Composição do banho de Zinco-Níquel	44
Tabela 9 Soluções utilizadas para exame microscópico das ligas Zn-Ni	46
Tabela 10. Ensaio em Célula de Hull.....	47
Tabela 11 Composição Química das soluções utilizadas para obtenção das curvas de polarização catódica de zinco (solução 1), níquel (solução 2) e zinco-níquel (solução 3).	49
Tabela 12. Potenciais característicos das curvas de dissolução anódica das ligas Zn-Ni x densidade de corrente de deposição da liga em meio de Zn-Ni ácido, pH 6.2.	60
Tabela 13. Valores de Resistência R (Ωcm^2) e Capacitância C ($\mu F.cm^{-2}$) do espectro de impedância obtidos em Solução de NaCl 3.5% para as ligas Zn-Ni em relação ao teor de níquel da liga	63

Tabela 14 . Variação da microdureza das ligas zinco-níquel em relação ao tipo de ânodo utilizado na deposição a $2,5 \text{ A.dm}^{-2}$	77
Tabela 15. Variação da Microdureza em relação ao teor de níquel da liga	78

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A	pico de potencial A
B	pico de potencial B
ASTM	American Society for Testing and Materials
AISI	American Iron and Steel Institute
C	capacitância
C_{dl}	capacitância da dupla camada elétrica
Corr	corrosão
E	potencial
E_{COR}	potencial de corrosão
V_{ECS}	potencial em Volts em relação ao eletrodo de calomelano saturado
ECS	eletrodo de calomelano saturado
V	Volt
i_{COR}	densidade de corrente de corrosão
i	densidade de corrente
α	fase alfa
β	fase beta
δ	fase delta
γ	fase gama
η	fase eta
Δ	resultado obtido após 3 horas de teste
Δ	resultado obtido após 24 horas de teste
R	resistência
R_{ac}	resistência do gráfico de impedância
R_{tc}	resistência de transferência de carga
R_p	resistência de polarização
VHN	unidade de dureza Vicker
f_{max}	freqüência máxima
IM	plano imaginário
Z'	componente real da impedância
Z''	componente imaginário da impedância
M	molar

MEV microscópio eletrônico de varredura
pH potencial de Hidrogênio
ppm parte por milhão
PVC cloreto de polivinil
PVD deposição por plasma vaporizado
IVD deposição por íon vaporizado
PCA potencial de circuito aberto
SAE Society of Automotive Engineers
ESCA Espectroscopia de Eletrons para Análise Química

RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo da liga zinco-níquel obtida a partir de um banho ácido de cloretos, de formulação sugerida pela Boeing. A liga zinco níquel é uma proposta atual para a substituição de revestimentos de cádmio eletrodepositados, tanto na indústria aeronáutica como na indústria automobilística. O interesse nesta substituição surge da necessidade de se encontrar um processo menos poluente ao meio ambiente e ao operador que aplica o revestimento, economicamente viável e que também atenda legislação ambiental, cada vez mais restritiva.

As ligas zinco-níquel são de especial interesse, porque além de apresentarem as características descritas anteriormente, também conferem ao substrato ferroso, uma proteção do tipo catódico.

O estudo aqui apresentado avaliou uma faixa de densidade de corrente de deposição, entre 0,5 e 5 A.dm⁻² quanto aos teores de níquel das ligas formadas, a resistência a corrosão e outras características das ligas, através de curvas de polarização, voltametrias e ensaios de impedância eletroquímica e ensaios de névoa salina e outros ensaios . Especial atenção foi dada para a faixa de densidade de corrente considerada como ótima pela Boeing, entre 2 e 3 A.dm⁻².

ABSTRACT

This work presents a study about the Zn-Ni alloys electrodeposited from a chloride bath, which the solution composition is suggested by Boeing. Special interest was dedicated to the Zn-Ni alloys due to the possibility of these alloys serve as a substitute for the cadmium electrodeposits. The main focus actually rests on the environmental laws, that became more restrictive due to the potential risk offered by cadmium.

The alloys current density deposition range was between 0.5 and 5 A.dm⁻², and special attention was given between 2 and 3 A.dm⁻², which is considered by Boeing as the best range to electroplate the Zn-Ni alloys. The study was accomplished with polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy analysis on zinc-nickel alloys and the data were compared with salt spray tests results. The corrosion resistance of the deposits was first evaluated by observing the propagation of white rust followed by red rust on the deposits in the salt spray environment.

1 INTRODUÇÃO

O interesse pelas ligas zinco-níquel surgiu da necessidade de se encontrar uma alternativa para os revestimentos eletrodepositados de cádmio. Aproximadamente 2,3 milhões de quilos de cádmio são depositadas anualmente, nos Estados Unidos para proteger o aço contra a corrosão e por outros motivos. O aumento das restrições ambientais encorajou o desenvolvimento de alternativas para o cádmio.

Entretanto, na indústria aeroespacial, a fragilização por hidrogênio é uma consideração importante, porque a absorção de hidrogênio degrada a ductilidade do aço e, a níveis suficientes, pode causar a falha por fragilização, quando o metal é submetido a tensão. Peças de trem de pouso são componentes representativos de aços de alta resistência que são cadmiados.

Este trabalho explora e estuda algumas das características dos depósitos de zinco-níquel obtidos a partir de um banho ácido contendo cloretos, de composição recomendada pela Boeing e condições de deposição adequadas para aços de baixa liga, utilizados na aviação,. Banhos ácidos e alcalinos têm sido utilizados para eletrodepositar estas ligas, resultando em uma grande variedade de escolha para os projetistas e para a indústria.

Ligas eletrodepositadas de zinco com ferro, cobalto ou níquel estão sendo usadas para melhorar a resistência à corrosão de revestimentos em relação aos revestimentos comuns de zinco puro.

A função fundamental do ferro, níquel ou cobalto em uma liga de zinco é modificar o potencial de corrosão do depósito. A liga torna-se ligeiramente mais nobre que o zinco e por isso a taxa de corrosão do depósito é mais lenta. Ao mesmo tempo, o depósito ainda apresenta comportamento de sacrifício em relação ao substrato de aço. Conseqüentemente, para depósitos de uma mesma espessura, uma liga tem a vantagem de proteger o substrato de aço por um período de tempo mais longo que o zinco convencional.

O mercado para deposição de ligas aumentou com a indústria automobilística, a qual conta com cerca de 75% do mercado. Uma pequena porção de 20% vem da indústria aeroespacial. Os 5% restantes ficam distribuídos em diversas aplicações.

No mercado automotivo, as ligas têm sido usadas em grande escala na Ásia e Europa, e tem aumentado nos Estados Unidos. A maioria das companhias publica suas próprias especificações para as ligas, como no caso das principais companhias americanas (EUA): General Motors, Ford e Chrysler. A Sociedade de Engenharia Automotiva também tem suas especificações.

A indústria aeroespacial tem restrições especiais quanto a utilização do cádmio, o que leva a Boeing a publicar suas especificações para as ligas zinco-níquel. Em respostas a muitos interesses a ASTM tem também especificações publicadas para ligas de zinco-cobalto, zinco-níquel e zinco-ferro.¹

O interesse nas ligas protetivas está no fato de que metais mais positivos enobrecem o depósito de zinco e levam a um aumento da resistência a corrosão.²

Existe um grande interesse na deposição de ligas de zinco-níquel na aviação, como alternativa para depósitos de cádmio e cádmio-titânio. As soluções de zinco-níquel ácidas com cloretos estão sendo avaliadas quanto ao uso em aços de baixa resistência. Também estão sendo avaliados testes de deformação lenta como alternativos para os testes em corpos de prova de barras entalhadas para a avaliação da resistência a fragilização por hidrogênio na aplicação de zinco-níquel ácido em aços de alta resistência. Ao mesmo tempo, soluções alcalinas de zinco-níquel (*reflectalloy*), em combinação com uma camada eletrodepositada de níquel muito fina (*nickel strike*) estão sendo avaliadas para utilização em aços de alta resistência.³

Devido ao comprovado risco da utilização do cádmio à saúde, leis ambientais estão estimulando a consideração e o uso de sistemas protetores alternativos. A Deposição de Íon Vaporizado (IVD-*ion vapor deposition*) de alumínio e outras alternativas têm sido propostas, mas não apresentam todas as propriedades e características obtidas com o cádmio *LHE (low hydrogen embrittlement)* com baixa característica de fragilização. Além disso, um equipamento especializado é necessário para a aplicação de vapor de alumínio.

Embora as camadas de zinco-níquel eletrodepositadas sejam citadas desde o início do século XX, a adaptação comercial deste processo ocorreu a partir de 1980.⁴

Ligas de zinco-níquel foram eletrodepositadas comercialmente em 1905 e foram submetidas a várias patentes, emitidas a partir de 1947 até 1971. Entretanto, as maiorias destas patentes eram relacionadas com técnicas de deposição de alta

velocidade, inadequadas para a deposição em gancheiras ou em tambores.

A maioria das investigações da deposição de ligas zinco-níquel, a partir de soluções simples de sais, foi feita com objetivos acadêmicos e pouca informação está disponível em relação a quais banhos depositam ligas com propriedades físicas satisfatórias. Estudos da deposição de ligas zinco-níquel foram relatados a partir de soluções contendo sulfato, sulfamato, pirofosfato ou cloreto e também a partir de banhos amoniacais e cianídricos. Camadas de ligas zinco-níquel obtidas termicamente, para uso comercial, são preparadas aquecendo-se, separadamente, camadas depositadas de zinco e níquel, entre 260-400°C, por 2-6 horas, de modo a formar a liga por interdifusão.²

Com a crescente conscientização da indústria em relação aos efeitos nocivos dos produtos químicos que poluem o meio-ambiente e prejudicam a saúde e com as restrições cada vez maiores da legislação ambiental, aumentaram as buscas por soluções alternativas para os revestimentos de cádmio.

Camadas de zinco-níquel são de importância prática devido ao seu alto grau de resistência à corrosão e pela baixa fragilização por hidrogênio do substrato metálico. Portanto, estão sendo propostas como substituto adequado as camadas de cádmio. Este processo tem sido comercializado no Japão, para o uso em aplicações automotivas. As camadas depositadas de zinco-níquel são muito superiores as camadas obtidas a partir do banho de zinco puro convencional, em termos de resistência à corrosão e estabilidade térmica.⁵

Atualmente, as indústrias galvânicas estão utilizando banhos amoniacais para obter ligas de zinco-níquel com teor de níquel entre 10 e 15%, supostamente porque esta composição resulta na melhor proteção contra a corrosão.⁶

O objetivo deste trabalho é estudar o comportamento das ligas de zinco-níquel obtidas a partir de um eletrólito com cloreto de amônio e ácido bórico, que é um dos indicados para substituir os revestimentos de cádmio eletrodepositados utilizados na aviação civil e militar para proteção contra a corrosão de peças de aeronaves.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A eletrodeposição de ligas é um processo mais complexo que a deposição de um único metal. Para que dois ou mais metais formem uma liga, alguns requisitos são essenciais: os potenciais dos metais devem ser similares e pelo menos um deles deve ser possível se depositar independentemente.

A codeposição pode ocorrer de duas maneiras, normal ou anômala. A codeposição é dita normal quando o metal mais nobre se deposita preferencialmente, normalmente, por controle difusional. O exemplo mais conhecido deste tipo de deposição é a liga de latão (70Cu-30Zn). A codeposição anômala ocorre quando há deposição preferencial do metal menos nobre. Acontece nas ligas que contém um ou mais elementos do grupo do Fe, Co ou Ni. Como este é o caso da liga estudada no presente trabalho, ela será detalhada a seguir.

2.1 CODEPOSIÇÃO ANÔMALA

A eletrodeposição de zinco-níquel ocorre de forma anômala, isto é, o metal menos nobre, neste caso, o zinco, se deposita preferencialmente. Na codeposição anômala, os efeitos de algumas variáveis de deposição são complexos, isto é, nem sempre há uma relação monotônica com a composição da liga eletrodepositada.⁷ Ligas de zinco-níquel têm sido sugeridas na literatura como substitutas para o cádmio porque resistem bem à corrosão em aços, tem superior formabilidade e melhor soldabilidade. Ligas zinco-níquel contendo de 15-20% em peso de níquel tem mostrado quatro vezes mais resistência à corrosão que depósitos de cádmio-titânio. Entretanto, devido ao alto teor de zinco no depósito, estas ligas são mais eletronegativas que o cádmio e se dissolvem mais rapidamente em ambientes corrosivos. Embora o níquel seja um metal mais nobre que o zinco, a codeposição do zinco-níquel é anômala e uma alta percentagem de zinco está presente no depósito final. O mecanismo para esta deposição preferencial tem sido amplamente discutido na literatura.^{24,8}

Muitos pesquisadores têm estudado como diminuir a anomalia e aumentar o teor de níquel no depósito, tanto pela introdução de espécies inertes no banho ou pelo desenvolvimento de uma liga ternária, como a liga de zinco-níquel-cádmio, com um teor de níquel maior, um potencial de corrosão mais positivo que o do cádmio mas ainda mais negativo em relação ao aço.

2.2 ELETRÓLITOS

A maioria dos eletrólitos comerciais para a eletrodeposição de ligas zinco-níquel pode ser dividida em eletrólitos ácidos e alcalinos.

Sistemas ácidos parecem predominar na Europa e produzem eletrodepósitos com uma concentração de níquel entre 8-15%. Sistemas alcalinos são amplamente utilizados nos Estados Unidos e Japão e, normalmente, produzem ligas com uma concentração de níquel de 5-9%. A maioria dos banhos ácidos são à base de sulfato, cloreto ou sulfato-cloreto. Banhos alcalinos, entretanto, possuem formulações mais próximas as do banho de zinco alcalino sem cianetos convencional e a principal diferença está nas adições de pequenas quantidades de níquel⁴.

A maioria dos banhos ácidos contém amônia e altos níveis de zinco e de níquel. O teor de zinco metálico varia de 28 a 40 gdm⁻³. A amônia está presente em cerca de 100 gdm⁻³ e o cloreto é muito alto, cerca de 200 a 250 gdm⁻³. Estes banhos, tipicamente, operam em pH entre 5.5 e 6.0, requerem aquecimento na faixa de 30 a 48°C e agitação a ar é recomendada para deposição com ganchetas.⁹

Em resposta a demanda para uma melhor resistência à corrosão, ambos os processos, ácidos e alcalinos tem sido desenvolvidos. Apenas zinco-ferro está disponível industrialmente, unicamente como processo alcalino.

Assim como o zinco convencional, ambos os processos, ácidos e alcalinos tem vantagens e desvantagens. Em geral, o processo ácido apresenta maior eficiência catódica. Processos alcalinos tendem a apresentar uma baixa eficiência catódica e conseqüentemente, exibem uma distribuição do depósito muito boa, acima da densidade normal de corrente. O processo ácido tem uma vantagem adicional de ser capaz de depositar sobre aços endurecidos e ferros fundidos.¹

O processo ácido é baseado no cloreto de amônio. Em trabalhos anteriores, os sistemas de ânodos de zinco e níquel ligados a retificadores diferentes eram freqüentemente usados. Hoje a prática mudou para cestas de ânodos de zinco com ânodos auxiliares de grafite. A Tabela 1 abaixo representa parâmetros típicos de operação para processo de zinco-níquel ácido¹

Tabela 1. Parâmetros de Operação para Banho de Zinco-Níquel Ácido¹

Parâmetros	Gancheira	Tambor
Zinco metal	(40 g.dm ⁻³)	
Níquel metal	(25 g.dm ⁻³)	(20 g.dm ⁻³)
Zinco-níquel	1.6-2.0	1.8-2.3
Cloreto de amônio	(276 g.dm ⁻³)	
pH	5.5-5.9	
Temperatura	(32,2-43,3°C)	
Ânodos	Zinco em cesta de titânio	
Ânodos auxiliares	Grafite	
Filtração	Contínua	

A Figura 1 mostra o perfil do teor da liga em função da densidade de corrente que demonstra a alta eficiência do processo ácido, bem como a boa distribuição de espessura da liga sobre uma ampla faixa de densidade de corrente.

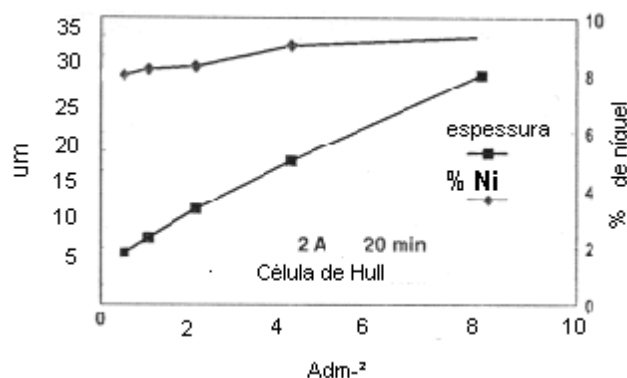


Figura 1 Perfil do Zinco-Níquel Ácido em relação a composição e espessura da liga Zn-Ni em função da densidade de corrente. Dados obtidos através de célula de Hull com aplicação de 2 A por 20 minutos.¹

Existe um processo de zinco-níquel fosco designado especificamente para a indústria aeroespacial.¹⁰ Este será o banho tratado neste estudo, que permite uma deposição com um mínimo de refinamento de grão e tem por objetivo um depósito opaco e poroso que permite o alívio de hidrogênio de substratos endurecidos mais facilmente.

Para a maioria dos eletrólitos contendo cloreto de amônio, zinco e níquel, a percentagem de níquel depositado, a 25C, é de 10 a 14% sobre uma ampla faixa de densidade de corrente. Estudos relatam que a percentagem de níquel depositado aumenta ligeiramente com o aumento da concentração de amônio no banho, mas quantidades mais altas apresentam problemas de solubilidade a baixas temperaturas e um valor de 220 g.dm⁻³ foi selecionado para a maioria dos casos estudados.⁶

Com valores fixados para a temperatura e concentração de cloreto de amônio, três fatores foram considerados determinantes na percentagem de níquel depositado: as concentrações de zinco e níquel no banho e o pH. Foi encontrado que o principal fator determinante na composição das ligas foi a concentração de Ni²⁺, seguido pelo pH e finalmente pela concentração de Zn²⁺. Os melhores depósitos foram obtidos a partir de eletrólitos contendo de 12 a 17 g.dm⁻³ de Ni²⁺, a partir de 45 g.dm⁻³ de Zn²⁺ e a pH entre 5.5 e 5.7. Estas ligas apresentavam teor de níquel entre 12 e 14% (a 2,0 A.dm⁻²), eram uniformes, compactas e a eficiência da corrente de deposição era cerca de 90%.⁶

Em um estudo para avaliar a influência da variação do pH na deposição de

ligas Zn-Ni-Fe, Fratesi e Roventi obtiveram camadas de zinco-níquel-ferro a partir de um banho para deposição desta liga, que continha cloretos e ácido bórico, sem utilizar acetato de sódio, utilizando ânodos de ferro puro e concluíram que o teor de níquel no depósito aumentava com o pH. ¹⁴

O papel do ácido bórico tem sido motivo de interesse na eletrodeposição de níquel e ligas de zinco-níquel. Atualmente, acredita-se que o ácido bórico tanto se complexa com os íons de níquel, agindo como um catalisador homogêneo, ou se adsorve na superfície do eletrodo afetando a morfologia e as características de composição da liga.

O papel do ácido bórico foi estudado na codeposição do Zn-Co em meio de sulfato e cloreto de amônio, sendo por esse motivo de interesse na investigação dos efeitos que seriam observados na deposição de ligas Zn-Ni. Cobalto e níquel são muito similares eletroquimicamente. O potencial de redução padrão para o Co é somente 30 mV mais negativo que o potencial de redução padrão do Níquel e os eletrodepósitos de fases de cobalto e de níquel puro exibem propriedades similares e o diagrama de fases binárias para as ligas Zn-Co e Zn-Ni também são similares.¹¹

Dados na literatura indicam que na deposição de ligas zinco-níquel, o ácido bórico aumenta a eficiência da corrente, o teor de níquel na liga e a densidade de nucleação do depósito. Estes efeitos têm sido atribuídos as interações adsortivas do ácido bórico na superfície do eletrodo.¹²

A composição do eletrólito também pode estar relacionada com a porosidade característica do revestimento que, por sua vez, está relacionada com fragilização por hidrogênio. Revestimentos mais porosos permitem o alívio de hidrogênio mais facilmente.

Os aços de baixa liga e alta resistência, substratos de interesse para a deposição das ligas zinco-níquel neste estudo, são muito sensíveis a fragilização por hidrogênio.

Hsu avaliou a fragilização por hidrogênio em corpos entalhados e tensionados conforme recomenda a norma ASTM F519, tipo 1a. Os corpos de prova depositados com ligas zinco-níquel e tratados termicamente para alívio de hidrogênio foram submetidos, continuamente, a uma tensão de carregamento estático a 75% da resistência a tração máxima do material, previamente determinada. A resistência à falha por mais de 200 horas corresponde a uma condição satisfatória do material

quanto à caracterização de baixa fragilização por hidrogênio. Nenhuma falha ocorreu em 150 amostras depositadas com zinco-níquel, exceto quando:

- O banho não continha aditivos;
- A solução foi contaminada com um abrillantador típico de banhos de cádmio cianídricos;
- Foi omitido o alívio de hidrogênio por tratamento térmico após a deposição.

Um aparelho analisador de hidrogênio, ultra-sensível, recomendado pela Boeing, foi utilizado para confirmar os estudos de fragilização e mostrou uma boa correlação entre o teor de hidrogênio para substratos de aço AISI 4340 das amostras após a deposição e o alívio de hidrogênio por tratamento térmico após a deposição. Nenhuma falha ocorreu nos corpos de prova entalhados quando o teor de hidrogênio do substrato estava abaixo de 1,0 ppm. Os corpos de prova depositados com 75 μm (0.003 polegadas) da liga zinco-níquel também apresentaram teores de hidrogênio abaixo de 1.0 ppm. Todas as falhas nos corpos de prova entalhados ocorreram com alta concentração de hidrogênio no substrato.⁴⁰

O alívio de Hidrogênio é também importante para algumas aplicações, como parafusos e fixadores, por exemplo. Especificações para deposição, cozimento e teste das peças têm sido descritas.¹

Para qualquer processo onde a eficiência de deposição catódica é menor que 100%, existe a possibilidade de algum hidrogênio descarregado ser introduzido no substrato do cátodo. Para aços de baixo carbono, isto pode ou não ser um problema. Entretanto para aços de alta resistência, a fragilização por hidrogênio é uma séria consequência para a aplicação de camadas a partir de banhos aquosos.²³ Wright também discute como foram conduzidos os testes para desenvolver um processo de zinco-níquel que teria os efeitos de fragilização por hidrogênio minimizados.¹³ Processos de deposição de zinco-níquel também foram desenvolvidos para a aviação e comercializados como “Corroban”. Neste caso, um aditivo é utilizado para controlar a porosidade da camada e facilitar o alívio de qualquer hidrogênio.²³

2.3 ÂNODOS PARA ELETRODEPOSIÇÃO

Vários ânodos do tipo solúveis e insolúveis foram relatados em literatura recente para banhos de eletrodeposição de zinco-níquel ácidos, mas alguns não desempenham papel satisfatório em operação mesmo quando o sistema é manuseado com grande cuidado.

2.3.1 ÂNODOS INSOLÚVEIS

A liga de chumbo antimoniado é um ânodo insolúvel. Quando utilizados, banhos de zinco e de níquel devem ser alimentados de tanques externos. Sais de carbonato seriam preferidos ao invés de sais de cloretos ou sulfatos a fim de evitar a introdução excessiva de ânions no banho de eletrodeposição.

Grafite tem uma atividade autocatalítica na oxidação de cloretos, portanto, se for utilizado como ânodo em soluções de cloreto, uma grande quantidade de cloro será gerada.

Grafite e materiais similares que tenham atividade eletrocatalítica para a oxidação de cloretos, por exemplo, titânio-platinizado, ligas de chumbo e de prata, não são adequados como ânodos para sistemas que contenham altos níveis de cloro. Uma grande quantidade de espuma é produzida devido à presença de surfactantes.

2.3.2 ÂNODOS SOLÚVEIS

Ambos, zinco e níquel, com retificadores separados são utilizados na maioria dos casos. Zidong Wei⁹ conclui na literatura que é necessário utilizar ânodos solúveis em banhos de zinco-níquel ácido com alto teor de cloreto e que ânodos de zinco são mais efetivos se separados dos ânodos de níquel. Quando zinco é utilizado como único ânodo em um banho de zinco níquel, o níquel deve ser repostado na solução de forma líquida. Como a liga obtida contém mais zinco do que níquel a reposição pode não ser tão trabalhosa quanto uma reposição de zinco, necessária se o níquel fosse escolhido com único ânodo. Ânodos de níquel sendo usados como

único ânodo foram relatados em eletrodeposição de ligas de zinco-níquel em banhos alcalinos⁹.

2.4 EFEITO DA DENSIDADE DE CORRENTE

A Figura 2, mostra o efeito da densidade de corrente na composição das ligas e na eficiência catódica para os banhos otimizados de cloreto de amônio, zinco e níquel. Como observado em outros casos, a percentagem de níquel permanece, praticamente, constante sobre uma ampla faixa de densidade de corrente e aumenta notavelmente em densidades de corrente mais baixa. O aumento da percentagem de níquel depositado coincide com um marcado decréscimo no potencial e eficiência de corrente.^{6,14}

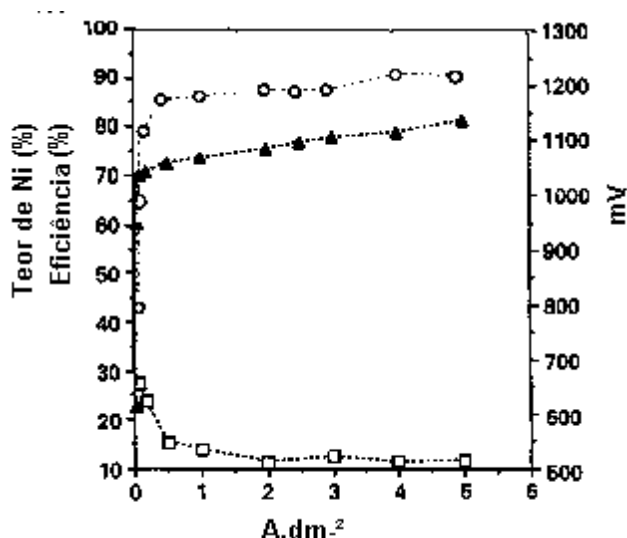


Figura 2. Efeito da densidade de corrente no teor de níquel dos depósitos (▽), na eficiência de corrente de deposição (O) e curva de polarização (▲), durante o processo de deposição. $[Zn^{2+}] = 35 \text{ g.dm}^{-3}$, $[Ni^{2+}] = 12 \text{ g.dm}^{-3}$, pH 5,6⁶

Com este eletrólito, depósitos homogêneos, brilhantes e semi brilhantes foram obtidos com densidade de corrente de até 7,0 A.dm⁻². Aditivos orgânicos foram adicionados ao banho para melhorar a aparência dos depósitos e diminuir a tensão. O efeito desses aditivos foi, em todos os casos, direcionar o potencial de deposição

para valores mais positivos, enquanto nenhum deles afetou, marcadamente, a eficiência do processo de deposição.⁶

No banho de zinco-níquel da Boeing, para aços de alta resistência, a densidade de corrente de deposição ótima situa-se entre 2,2 e 3,2 A.dm⁻², o teor de zinco metálico de 5,2 a 15 g.dm⁻³ e de níquel metálico de 10,5 a 30 g.dm⁻³, pH entre 5.9 e 6.5.^{40,10}

2.5 PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS DOS ELETRODEPÓSITOS

2.5.1 DUREZA E TENSÃO DO DEPÓSITO

A dureza e a tensão dos depósitos, freqüentemente, estão relacionadas, mas não podem ser tomadas como uma medida de resistência e ductilidade porque não há uma relação consistente entre dureza e resistência ou ductilidade.

A tensão dos depósitos de zinco, freqüentemente, é compressiva, o que favorece a maximização do limite de resistência dos aços revestidos com zinco. A magnitude da tensão pode ser controlada pela composição do banho e pelas condições da eletrodeposição. A composição da solução e a densidade de corrente são fatores críticos no controle da tensão. Qualquer tensão de tração, inicialmente, exibida por um depósito de zinco, é sempre convertida para uma tensão de compressão a medida que o depósito envelhece. A única consequência séria da tensão de um depósito de zinco é que áreas adjacentes de alta tensão e baixa tensão podem causar uma corrosão indesejada.⁴⁰

Ligas contendo mais que 20% de Ni tendem a apresentar altas tensões de tração, são frágeis e apresentam potenciais galvânicos mais nobres em relação ao ferro e ao aço. Todas estas características são indesejáveis. Depósitos com 5 a 15% de Ni são razoavelmente dúteis, ligeiramente tensionados em compressão, apresentando potenciais que são anódicos em relação ao ferro ou aço e aparentam proteger melhor o substrato ferroso do que uma camada equivalente de zinco puro. Todas estas características são desejáveis.¹⁵

Depósitos comercialmente interessantes, com teores de níquel de 12 a 15% são de fase γ pura. A resistência a tração da fase γ é citada como sendo 260 MPa e sua alongação é aproximadamente 0,7%. Valores de dureza para uma liga com 12% de níquel variam de 260 a 400 HV. A tensão interna dos eletrodepósitos é também de interesse, particularmente se relacionado a adesão do depósito. Foram relatados valores entre 190 e 340 Mpa para a fase γ . A incidência de micro trincas na superfície de algumas ligas de zinco-níquel podem estar associadas a tensão interna do depósito. Entretanto a ocorrência deste fenômeno parece não ser impedimento para a resistência a corrosão total da liga.¹⁶

Roehl¹⁷ observou tensões de compressão (3,4 a 9,7 MPa) para ligas contendo cerca de 7 a 9% de Ni, depositadas a partir de banhos com pH entre 2.5 a 3.5. Uma rápida transição para tensões de tração ocorre com cerca de 10% de Ni e em torno de 15% de Ni observa uma tensão de tração cerca de 34 MPa. Em estudo posterior Roehl e Dillon¹⁸ encontram que a tensão de tração dos depósitos contendo mais que 10% de Ni podem ser reduzidas aumentando-se o pH do banho para cerca de 4.0.

De acordo com a observação de Roehl, de que a deposição a pH mais elevado resulta em menos tensão, um outro dado de tensão , de 3,5 x MPa para uma liga com 17% de Ni , obtida a partir de um banho de sulfamato com pH 2.6 e 27 Mpa para uma liga 10% de Ni obtida a partir de um banho de sulfamato com pH 3.8 são citados.⁷

Outros autores também encontraram que a tensão interna de uma liga com 5 a 10% de Ni foi essencialmente igual a tensão do zinco depositado a partir de um banho de zinco com cloreto de amônio.²²

O diagrama de fases Ni-Zn da Figura 3, ilustra as fases possíveis na combinação dos dois metais em estudo na liga eletrodepositada.

Figura 3 Diagrama de Fases Ni-Zn¹⁹

A tensão do depósito ao longo de toda a faixa de composição foi medida por Kurachi et al. ²⁰ onde:

- Ligas com a fase α apresentam tensão de tração que alcançam um valor máximo quando o teor de zinco da liga é de 20%.
- Ligas com a fase γ mostraram tensões de compressão que atingem um valor máximo de compressão quando o teor de zinco alcança de 75 a 80%.
- Misturas das duas fases $\alpha + \eta$ apresentam um valor de tensão de compressão mínimo com 85 % de zinco na liga.
- As tensões de compressão decrescem a medida que o teor de níquel aumenta na liga.

Uma pequena tensão de compressão (0,35 kg.mm⁻²) foi observada em ligas de zinco-níquel com 6,5 a 9,5 % de níquel. A tensão passou para tração e alcançou

um nível de $3,5 \text{ kg.mm}^{-2}$ quando o teor de níquel foi aumentado para 15 %, mas foi reduzida quando o pH foi aumentado para 4,0. A tensão de compressão foi maximizada para ligas de zinco-níquel depositadas em banho de sulfato, com teores de níquel de 20 a 25 %, que correspondia a fase gama. Um depósito contendo 17 % de níquel, a partir de uma solução de sulfamato, apresentou uma tensão de tração de $0,36 \text{ kg.mm}^{-2}$, quando o pH da solução era de 2,6, enquanto outro contendo 10 % de níquel teve uma tensão mais alta, de $2,8 \text{ kg.mm}^{-2}$, quando o pH foi aumentado para 3,8. ⁴⁰

Rajagopalan²¹ mediu a microdureza para as ligas de zinco-níquel em toda a faixa de composição com um indentador piramidal Vickers. Para camadas com mais de $8 \text{ }\mu\text{m}$ de espessura, a medição não foi influenciada pelo substrato. Ligas contendo mais que 70% de Ni apresentaram dureza Vickers constante em torno de 600. Abaixo de 70% de Ni a microdureza decrescia quase que linearmente com o decréscimo do teor de Ni, até um valor de 65 Vickers para o zinco puro. Alguns depósitos mais duros, entre 150 e 180 Vickers para ligas com 5 a 10% de Ni foram encontrados por Tsuji e Kamitani.²²

Diversos autores mostraram que a codeposição de 10% de níquel aumentou a dureza dos depósitos de ligas de zinco de 70 para 120 kg.mm^{-2} . A dureza continuou a aumentar, linearmente, para cerca de 550 kg.mm^{-2} a medida que o teor de níquel foi aumentado, até 70%. Por outro lado, ligas de zinco contendo 10 % de cádmio, apresentaram uma dureza de 110 kg.mm^{-2} . Aumentos nos teores de cádmio das ligas amaciaram o depósito. Com 88% de cádmio, a dureza foi de apenas 35 kg.mm^{-2} .

As dureza dos eletrodepósitos de zinco, como uma regra geral, variam entre 35 e 125 kg.mm^{-2} . Diferenças como o tipo de indentador e a carga usada para a determinação da dureza, poderiam contribuir para esta variação, mas nem sempre são reportadas. Banhos de zinco ácidos, a base de sulfatos, sem agentes refinadores de grãos, apresentam valores de dureza entre 35 e 80 kg.mm^{-2} . Aumentando a densidade de corrente, aumenta a dureza. Mudanças de pH tem pouco efeito. Adições de gelatina aumentavam, ligeiramente, a dureza dos depósitos enquanto adições de dextrin, entre 1 e 10 g.dm^{-1} , endureciam, consideravelmente, os depósitos. Um envelhecimento do depósito, por 25 minutos, pode aumentar a dureza de um depósito de zinco, a partir de um banho de sulfato de zinco, a $2,5$

Adm⁻², de 80 para 140 kg.mm⁻².

Todos esses resultados permitem concluir que o aumento do pH diminui a tensão do depósito sem interferir na dureza. O aumento do teor de níquel aumenta a tensão e a dureza do depósito.

2.5.2 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

Cádmio tem sido utilizado em eletrônica por sua alta condutividade elétrica. Depósitos de zinco-níquel Boeing apresentam uma baixa resistência elétrica(0,41 - 0,43 miliohms), quando comparados aos depósitos de Cádmio (0,36-0,37 miliohms)⁴⁰.

2.6 PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO

Ligas contendo zinco tem recebido considerável atenção como substitutas para o cádmio. O zinco é um substituto atraente porque também atua como ânodo de sacrifício aos substratos ferrosos, entretanto, os produtos de corrosão (*white rust*) tendem a ser volumosos quando comparados com os produtos de corrosão dos materiais ferrosos (*red rust*). Isto pode causar problemas com fixadores que tem que ser periodicamente removidos e reinstalados para a manutenção dos limites de torque, reparos e operações de manutenção.²³

Os depósitos de zinco-níquel oferecem uma proteção de sacrifício ao aço, assim como os depósitos de cádmio e de cádmio-titânio. O banho de cloretos produz depósitos que são equivalentes ou superiores aos depósitos de cádmio e cádmio-titânio em termos de resistência à corrosão e características de baixa fragilização. O depósito apresenta estrutura contínua e nivelada. A porosidade foi otimizada para permitir o alívio de hidrogênio. A proteção contra a corrosão dos depósitos de zinco-níquel Boeing foram demonstrados em 32 painéis depositados por mais de 16 processos diferentes variados dentro da faixa de operação recomendada.²⁴ Os resultados encontrados foram:

- Nenhum dos painéis apresentou produtos de corrosão branca ou vermelha, em 96 horas de exposição em névoa salina.

- Após 500 horas de névoa salina, os mesmos painéis variavam de nenhum a algum produto de corrosão branca e nenhum painel apresentou produto de oxidação vermelha.

- Após 1500 horas de exposição em névoa salina, alguns dos painéis mostraram ainda somente leves descolorações ou manchas.

Os potenciais de eletrodo em solução de cloreto de sódio 3,5% após 4 meses de ensaio em névoa salina, mudaram, ligeiramente, de -770 para -650 mV_{ECS} para o depósito da liga zinco-níquel, enquanto um depósito de cádmio-titânio o potencial aumentou de -750 para -440 mV_{ECS} após apenas 2 meses de ensaio de névoa salina. Estes resultados indicam que a liga zinco-níquel foi melhor que a liga de cádmio-titânio em relação a conservação das características de sacrifício quando depositadas sobre o aço.⁴⁰

Existem dois tipos básicos de banhos para eletrodeposição de zinco e ligas de zinco: ácidos e alcalinos. De acordo com estudos anteriores, o comportamento das camadas de zinco, depositadas de soluções distintas, especialmente em ambientes com alta concentração do íon cloreto, é diferente, e estas diferenças foram relacionadas com as propriedades físico-químicas dos produtos de corrosão. Avaliações foram feitas a partir de depósitos obtidos de um banho alcalino sem adição de cianetos. A vantagem de sistemas de deposição alcalinos, além da resistência a corrosão é o excelente poder de penetração, a facilidade de cromatização, a facilidade do tratamento de efluentes e o baixo custo. Conforme a composição, as ligas consideradas ótimas em relação a resistência a corrosão, sem tratamento de cromatização, foram: Zn-Co (0,6%), Zn-Fe (0,4%), e Zn-Ni (12%). A resistência a corrosão dos eletrodepósitos foi estudada em condições naturais de clima tropical úmido, com diferentes níveis de contaminação de Cl^- e SO_2 durante um ano de exposição, bem como em cabines de testes acelerados de névoa salina e SO_2 .²⁵

Geralmente, os únicos tipos de cromato disponíveis para as ligas de zinco-níquel são o amarelo ou verde oliva.

Corpos de prova com depósitos de zinco e zinco-níquel, com $20\ \mu\text{m}$ de espessura foram imersos em solução de NaCl 3,5%. Nas amostras banhadas com zinco foram observados pontos vermelhos após 80 horas de imersão e nenhuma

mudança foi observada na superfície das amostras banhadas com a liga zinco-níquel em 400 horas de imersão . Estes resultados e outros obtidos em ensaio de corrosão permitiram inferir que a liga de zinco-níquel protege mais que 5 vezes quando comparada ao zinco puro.²⁶

Muitos métodos têm sido propostos para melhorar a resistência à corrosão das ligas Zn-Ni sem aumentar o teor de níquel da liga. Inclusões de elementos não metálicos como P, Al_2O_3 , SiO_2 , e outros, tem sido encontrados como um modo de aumentar a resistência à corrosão de vários sistemas de ligas.³¹

Os depósitos de zinco-níquel têm o melhor desempenho de resistência à corrosão em névoa salina, se comparados com os depósitos de ligas (Zn-Fe, Zn-Co) bem como melhor desempenho nos testes de corrosão cíclica a quente.¹

2.6.1 COMPARAÇÃO COM LIGAS TERNÁRIAS

A resistência à corrosão e as características de deposição de duas ligas diferentes de Zn-Ni-P foram comparadas com as ligas de Zn-Ni para determinar fatores que contribuam para o aumento da resistência à corrosão e a estabilidade das mesmas. Micrografias obtidas com microscópio eletrônico de varredura mostraram que o tamanho do grão das ligas de Zn-Ni-P era muito menor que o das ligas de Zn-Ni. O aumento da característica amorfa da liga com o aumento no teor de fósforo poderia ser o maior fator contribuinte para o aumento da resistência à corrosão.

Em estudos de cronopotenciometria e de técnicas de polarização linear foram testados a resistência à corrosão e proteção de sacrifício.²⁸

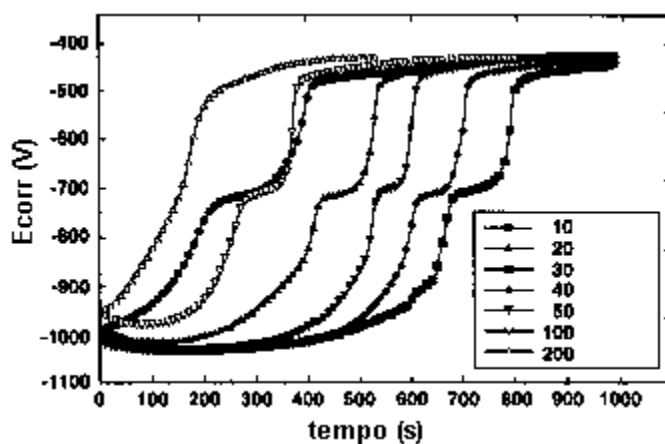


Figura 4. Potencial de Corrosão X Tempo (Zn-Ni-P 100 g.dm^{-3} imersa em Na_2SO_4 $0,5\text{M}$ + H_3BO_3 $0,5\text{M}$ com pH 3. As ligas Zn-Ni-P foram depositadas a várias densidades de corrente, mA.cm^{-2} , em , em um banho de NiSO_4 $0,5\text{M}$ + ZnSO_4 $0,2\text{M}$ + $\text{Na}_2 \text{SO}_4$ $0,5\text{M}$ + 100 g.dm^{-3} de NaH_2PO_2 em pH 3) ³¹

A Figura 4 mostra curvas de potencial de corrosão *versus* tempo de imersão em solução de sulfato de sódio $0,5 \text{ M}$ e ácido bórico $0,5\text{M}$, em pH 3, para ligas Zn-Ni-P (100 g.dm^{-3}) obtidas a várias densidades de corrente. As curvas mostram três patamares correspondentes a dissolução do zinco em diferentes fases, similares as curvas de dissolução para as ligas zinco-níquel. O gráfico também mostra que a estabilidade da liga ternária aumenta com o aumento da densidade de corrente até um máximo e então começa a decrescer. No caso das ligas de zinco-níquel em densidades de corrente mais baixas, o potencial de deposição não é suficientemente catódico para uma quantidade suficiente de zinco no depósito e , em densidades de corrente mais altas, o aumento da evolução de hidrogênio torna o depósito muito poroso. É interessante observar que a maior contribuição para aumentar a estabilidade da liga entre a família das ligas de Zn-Ni-P (100 g.dm^{-3}) com o aumento da densidade de corrente vem do patamar rico em zinco. A densidade de corrente na qual ocorre a estabilidade máxima para as ligas Zn-Ni-P é maior que a densidade para as ligas Zn-Ni (onde o melhor depósito é obtido a 20 Adm^{-2}). Este aumento na densidade de corrente na qual um depósito compacto é formado pode ser explicado levando-se em conta a reação de redução do fósforo. A presença de fósforo no

banho , a uma dada densidade de corrente torna o potencial ligeiramente mais anódico durante a deposição. Então, a uma dada densidade de corrente, a taxa de evolução do hidrogênio será menor na liga Zn-Ni-P, comparada com a liga Zn-Ni e os efeitos de porosidade irão aumentar somente em densidades de corrente mais altas. Na mesma figura, um potencial de corrosão mínimo pode ser observado dentro de 100 segundos do experimento de dissolução. Isto pode ser explicado devido a dissolução de um filme barreira que é sabido formar-se com o zinco em soluções neutras e levemente ácidas.

O potencial de repouso para as ligas Zn-Ni-P foi encontrado como sendo mais nobre do que das ligas Zn-Ni. Isto reduz a diferença de potencial para a corrosão galvânica destas ligas quando usadas como revestimentos protetores de substratos de aço. Também foi encontrado que o filme barreira protetor, rico em níquel, também contribui na redução da taxa de corrosão inicial no caso das ligas Zn-Ni-P quando comparadas com as ligas de Zn-Ni. Estas ligas Zn-Ni-P (100 g.dm⁻³) são catódicas em relação a substratos ferrosos por um período maior de tempo que as ligas de Zn-Ni e portanto podem servir como uma camada protetora de sacrifício no ferro por períodos de tempo maiores. Conseqüentemente, as novas ligas de Zn-Ni-P (100 g.dm⁻³) poderiam ser utilizadas como uma alternativa para as ligas de Zn-Ni, como revestimentos protetores de substratos ferrosos, como um filme barreira e como proteção de sacrifício³¹

Estudos de caracterização de ligas ternárias de Zn-Ni-Cd, relatam que a resistência por barreira destas ligas é dez vezes mais alta que para uma camada de Zn-Ni convencional. O objetivo do estudo destas ligas é induzir as propriedades barreira nas camadas de sacrifício de Zn-Ni e portanto, aumentando a vida destas camadas.²⁷

2.6.2 COMPARAÇÃO COM OUTRAS LIGAS

A resistência à corrosão das ligas zinco-níquel da Boeing, foi comparada com a resistência à corrosão das ligas cádmio-titânio⁴⁰ O substrato ainda estava protegido por 12,5 µm (0,0005 polegadas) de zinco-níquel após 7604 horas de ensaio de névoa salina, enquanto o centro do painel, revestido com a liga de cádmio-titânio, foi completamente corroído após 1848 horas de névoa salina. Outro teste de névoa

salina foi feito para avaliar a resistência à corrosão após a aplicação do *primer* (fundo) e da tinta sobre painéis depositados, riscados para expor o substrato e unidos com grafite usando fixadores de titânio. A camada de Cd-Ti foi completamente corroída após 336 horas de névoa salina, enquanto o depósito de zinco-níquel ainda estava protegendo o substrato de aço após 672 horas.

A corrente galvânica gerada entre um par de metais diferentes acoplados é uma boa indicação da taxa de dissolução do metal menos nobre. Quando as amostras depositadas com uma liga de zinco-níquel ou cádmio-titânio foram acopladas a painéis de uma liga de alumínio AA 7075-T6 e imersas em uma solução salina a 3,5% e a 25°C, o par com a liga de cádmio-titânio gerou uma corrente muito maior que com a liga de zinco-níquel, conforme a Tabela 2 abaixo:⁴⁰

Tabela 2 Corrente galvânica gerada no acoplamento de corpos de prova de aço depositados com Cd-Ti e Zn-Ni com liga de alumínio, durante a imersão em solução salina 3,5% com a liga de alumínio 7075-T6⁴⁰

<i>Densidade de Corrente Galvânica Média, $\mu A .cm^{-2}$</i>			
Depósito	Antes do ensaio	Após 1848 h de névoa salina	Após 3000 h de névoa salina
Cádmio-Titânio	3,6	564	
Zinco-Níquel	0,012		1,0

Ligas como Zn-Ni, Zn-Co, Zn-Fe e Zn-Cd têm uso amplamente difundido na indústria como substitutos para zinco eletrodepositado. Entre estas, ligas de Zn-Ni, especialmente cromatizadas são largamente usadas para prevenção de corrosão na indústria automobilística. Ligas de Zn-Ni com 8 a 20% de níquel apresentam melhor resistência à corrosão que os depósitos de zinco puro. A partir deste teor de níquel, a liga não pode ser mais usada para proteger substratos como aço porque a liga torna-se mais nobre e perde suas propriedades de sacrifício. Além disso, à medida que a liga se corrói, ocorre a dissolução do zinco ou da fase rica em zinco a qual transformaria a fase inicial de característica menos nobre, de sacrifício em uma outra mais nobre que o substrato de aço. Neste caso, o substrato de aço começa a proteger superficialmente o depósito de Zn-Ni.

Entre as propostas para a substituição do cádmio eletrodepositado estão alguns revestimentos a base de alumínio, depositados por uma técnica de deposição

física a vapor, melhorada e chamada de *Ion Vapor Deposition (IVD)*, de ligas zinco-cobalto, ligas a base de níquel, ligas a base de estanho e depósitos de zinco que também foram utilizados para avaliar o desempenho de camadas de zinco-níquel. Infelizmente, os depósitos a base de alumínio tendem a serem porosos e não tem um bom desempenho em ensaios de névoa salina ou de imersão. Um depósito de zinco-níquel com 14% de níquel pode ser comparado com camadas de alumínio obtidas por *IVD*, com depósitos de cádmio, com e sem cromatização e com uma liga Zn-Co.

A Tabela 3 mostra resultados de testes realizados em uma solução de NaCl 0,6M, a 25°C, que relacionam os Potenciais de Circuito Aberto com as Correntes de Corrosão para os revestimentos alternativos propostos para o cádmio eletrodepositado, usado nas peças de aeronaves.²⁸

Tabela 3 . Correntes de Corrosão e Potenciais de Circuito Aberto em solução de NaCl 0,6M, a 25°C, para as Alternativas Consideradas na Aplicação Aeroespacial²³

Revestimento	Condição	Corrente de Corrosão $\mu\text{A.cm}^{-2}$		V_{ECS}	
		1h	504h	1h	504h
Alternativo					
Cd	normal ¹	0.12	0.13	-0.80	-0.75
	cromatizado	-	-	-0.78	-0.75
Zinco	normal	10.6	10.2	-1.03	-1.03
	cromatizado	-	-	-	-
Al (PVD)	jateado ²	1.18	2.05	-0.73	-0.75
	jateado+cromatizado	0.10	0.10	-0.77	-0.73
Al (<i>sputtered</i>)	normal	0.01	-	-0.90	-0.72
Al-20Mg (<i>sputtered</i>)	normal	0.12	-	-0.92	-0.93
Zn-0.8Co	normal	3.17	0.11	-1.02	-0.89
	cromatizado	0.41	0.32	-0.94	-0.93
Zn-14Ni	normal	2.10	0.10	-0.95	-0.75
	cromatizado	0.31	0.30	-0.90	

¹ Normal são considerados os revestimentos como depositados, sem cromatização posterior.

² Jateamento ou *Peening* do revestimento produz uma camada mais densa e um aumento na resistência à corrosão.

2.6.2.1 LIGAS A BASE DE NÍQUEL

Níquel, ligas de níquel ou camadas compostas de níquel como substitutas para o cádmio, são tipicamente depositadas eletroliticamente ou quimicamente em presença de catalisador (*electroless*). Camadas de níquel eletrodepositadas exibem uma resistência à corrosão relativamente boa, especialmente em ambientes alcalinos, mas mancham facilmente em ambientes contendo atmosferas de enxofre e não se comportam tão bem quanto o cádmio em ambientes marinhos. A proteção é feita pela formação de uma barreira física entre o substrato e o ambiente, diferente dos depósitos de zinco e alumínio, que protegem por sacrifício.

Uma liga que contém titânio tem sido desenvolvida e está sendo investigada como uma possível substituta para o cádmio. Dependendo do teor de titânio, as camadas podem ser tanto anódicas como catódicas em relação ao aço.²⁸ Para as ligas obtidas por meio de deposição química, as propriedades variam com o teor de fósforo ou de boro da liga.

2.6.2.2 LIGAS DE ZINCO

Qualquer discussão sobre depósitos de ligas de zinco resulta em um modo de comparar as propriedades das ligas e as condições de operação. Com este fim, a Tabela 4 apresenta uma lista de itens de projeção em relação aos processos. O teor da liga obtida depende amplamente da concentração do elemento de liga no banho de deposição, mas outras condições de banho como temperatura e outros aditivos, também exercem importantes papéis.

2.6.2.3 LIGAS A BASE DE ESTANHO

Depósitos de estanho possuem uma temperatura máxima de serviço abaixo da temperatura de serviço do cádmio. Isto limita a aplicação destas ligas, quando

necessitam trabalhar em temperaturas mais altas, devido ao risco da fragilização dos aços por metal líquido.

Tabela 4 Propriedades das Ligas de Zinco Eletrodepositadas²³

LIGAS DE ZINCO					
	Zn-Co ácido	Zn-Co alcalino	Zn-Fe	Zn-Ni ácido	Zn-Ni alcalino
Teor da liga típico	0.4-1.0 %	0.4-1.0 %	0.3-1.0 %	7-13%	4-7%
Eletrólito	Cloreto de potássio, cloreto de amônio, ácido bórico	Cáustico	Cáustico	Cloreto de amônio	Cáustico
Torque-tensão (sem pós tratamento)	Menor que o zinco	Menor que o zinco	Igual ao zinco	Menor que o zinco	Menor que o zinco
Eficiência de Deposição	95-100%	50-80%	50-80%	90-95%	30-50%
Poder de Penetração	fraco	Bom	Bom	Fraco	bom
Equipamento	Resistente a ácidos	Aço doce	Aço doce	Resistente a ácidos	Aço doce
Acabamentos cromatizantes disponíveis	Amarelo, pardo	Amarelo, pardo	Amarelo, Negro	Amarelo, pardo	Amarelo, pardo

2.7 MORFOLOGIA

Foi observado para alguns depósitos de zinco-níquel obtidos a partir de banhos contendo cloreto de amônio, sem aditivos, que a morfologia dos depósitos depende do teor de níquel da liga e também da densidade de corrente.⁶ Entre 10 e 12% de níquel, os depósitos obtidos em altas densidades de corrente tem uma aparência quase nodular, enquanto que os obtidos em densidades de corrente mais baixas apresentaram grãos maiores, com bordas marcadas em forma de pontas. Quando a percentagem de níquel aumentou, cristalitos piramidais, com uma distribuição a densidades de corrente mais baixas foram observados. A faixa de composição da fase γ pura foi entre 10% e 25% de níquel para as ligas de zinco-

níquel obtidas em eletrólito puro de cloreto de amônio, sem aditivos. Ligas com teor de níquel mais baixo apresentaram as duas fases, δ + Zn.

Os perfis dos depósitos obtidos para diferentes composições das ligas sempre mostraram três zonas distintas quando estudados através de análises por *ESCA*:

- A superfície corresponde, essencialmente, a óxidos de zinco;
- O depósito de zinco-níquel, que é moderadamente uniforme na composição;
- Uma zona de difusão intermetálica.

Os perfis apresentaram evidências de centelhamento preferencial do zinco, uma vez que a percentagem de zinco nos depósitos era sempre mais baixa que a determinada por espectrometria de absorção atômica. Isto tem sido observado em outros casos quando os constituintes da liga diferem apreciavelmente em seus calores de sublimação e a energia de sublimação para o zinco é mais baixa que a do níquel por um fator de três. Este centelhamento preferencial do zinco foi menos importante para as ligas contendo baixas percentagens de níquel, obtidas com ou sem aditivos, as quais também apresentaram perfil de composição menos uniforme, com conteúdo de níquel mais alto nas primeiras camadas de depósito.

Por outro lado, um perfil de composição para as ligas zinco-níquel de composição similar, mas obtidos a partir de banhos diferentes foi desenvolvido e não apresentou este fenômeno de centelhamento preferencial do zinco e deste modo, a composição da liga determinada pelo *ESCA* coincide com a obtida por espectrofotometria de absorção atômica.⁶

A eletrodeposição anômala de ligas de zinco-níquel e zinco-cobalto com morfologia e composição controladas tem sido objeto de muitos estudos devido ao aumento da resistência a corrosão e à atividade catalítica. Estas duas funções completamente diferentes da liga requerem composições e morfologias muito diferentes. Para objetivos catalíticos, a liga deveria ter uma área superficial ativa alta, com alto teor de níquel ou cobalto. Para proteção contra a corrosão a liga necessita de uma área superficial baixa com alto teor de zinco, o qual é menos nobre que o aço (filme de sacrifício), ou alto teor de Ni ou Co, o qual é mais nobre que o aço (filme barreira).²⁹

Depósitos de zinco-níquel são um pouco diferentes dos depósitos de ferro e cobalto citados na literatura. O teor de Ni na liga é significativamente mais alto. Depósitos de zinco-níquel ácidos variam tipicamente de 7 a 13% de níquel e os depósitos de banhos alcalinos variam tipicamente de 3-7 % .¹

A literatura relata que a liga de zinco-níquel eletrodepositada apresenta três fases principais designadas como α , γ e η . A fase α é uma solução sólida de zinco em níquel com um equilíbrio de solubilidade de 30% de zinco e uma estrutura cúbica de face centrada. A fase γ é uma fase intermediária, com uma composição de $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ e com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado e a fase η é uma solução sólida de níquel em zinco com menos de 1% em níquel e uma estrutura cristalina hexagonal. A partir da composição destas fases e de seus potenciais de redução disponíveis na literatura pode ser dito que os patamares na Figura 5 são resultado da dissolução de várias fases da liga.

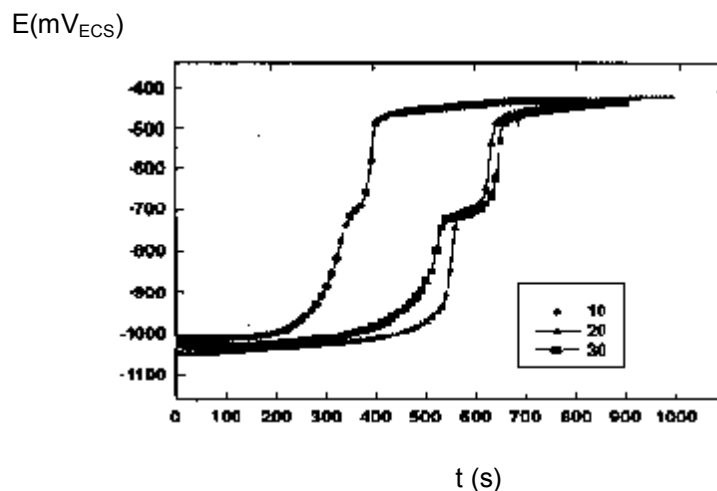


Figura 5. Potencial de Corrosão(mV_{ECS}) x tempo (s) para as ligas Zn-Ni obtidas a diversas densidades de corrente (mA.cm⁻²)³¹

O patamar inicial pode ocorrer devido a dissolução do zinco ou de uma fase rica em zinco (η , δ ou γ), o patamar intermediário resultante da dissolução de uma liga intermediária com zinco (β) e o patamar final de níquel ou de uma liga rica em níquel (α).

A Figura 5 também mostra que a liga depositada na densidade de corrente de $2 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ (89,5 de Zn e 10,3% de Ni) é a mais estável porque resiste por um tempo mais longo sob condições corrosivas similares. Isto pode ser explicado levando-se em conta a cinética das reações de descarga de ambos zinco e níquel. O sistema de deposição zinco-níquel, como a maioria de outros sistemas anômalo de codeposição, tem um máximo no teor de zinco como uma função da densidade de corrente de deposição.³⁰ De acordo com estudos anteriores, em densidades de corrente muito baixas sob baixos graus de polarização catódica, a reação principal é a deposição de níquel (cinética controlada) e uma reação de evolução de hidrogênio parasita. Nesta região, o potencial é insuficiente para a deposição do metal menos nobre, portanto o metal mais nobre (níquel) se deposita em maior quantidade. Com o aumento da densidade de corrente, o teor de zinco na liga aumenta até uma densidade de corrente intermediária onde o teor de zinco atinge um máximo. Na densidade de corrente de $1 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$, o potencial de deposição situa-se entre -1.0 e $-1.2 V_{\text{ECS}}$. Este potencial de deposição é insuficiente para depositar as quantidades necessárias de zinco na liga. Isto sugere que o depósito deve conter quantidades muito pequenas de zinco na liga, o que explica sua rápida dissolução. Na densidade de corrente de $2 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ existe zinco suficiente para a liga permanecer no seu potencial de repouso ou a cerca dele. Em densidades de corrente maiores que $2 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ o teor de zinco aumenta, mas também aumenta a taxa de evolução de hidrogênio. Conseqüentemente, os depósitos obtidos a densidades de corrente mais alta são inerentemente mais porosos. Como um resultado do aumento da porosidade, mais área superficial fica exposta na solução, causando na liga uma instabilidade maior que as ligas obtidas em densidade de corrente de $2 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$. Depósitos obtidos em densidades de corrente ainda mais altas que $3 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ também foram testados, mas suas instabilidades diminuíam progressivamente com o aumento da densidade de corrente.³¹

Krishniyer³¹ e outros autores comparam as morfologias das ligas Zn-Ni com as ligas Zn-Ni-P, com diferentes teores de P, todas obtidas em eletrólitos a base de sulfato. A morfologia da liga Zn-Ni consiste de grãos de tamanhos maiores, entre 0,5 e 1 μ m. A presença de P no depósito causa um decréscimo no tamanho do grão da liga. Este comportamento é tipicamente observado em sistemas de ligas ternárias, onde a terceira partícula aumenta a característica amorfa do depósito e também a resistência à corrosão das ligas. A composição média das ligas apresentou para as ligas Zn-Ni, 90% de Zn e 9,6% de Ni em peso. Para as ligas Zn-Ni-P, o teor de Zn foi de 90%, Ni de 9,4% e P de 0,5%.

Os depósitos obtidos a partir de banhos com cloretos se apresentam homogêneos e de grãos refinados, e ainda mais, nenhum defeito ou inclusão estão presentes. Os depósitos de zinco-níquel apresentam uma estrutura colunar e piramidal, como pode ser visto na Figura 6, os quais aparecem mais arredondados após o tratamento de cromatização.

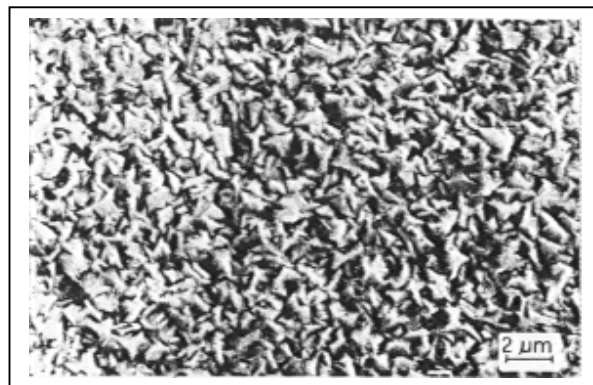


Figura 6. Microestrutura do depósito de zinco-níquel com 13% de níquel.³⁸

Após o tratamento com cromato, algumas trincas estreitas, profundas e visíveis, podem ser observadas na Figura 7.

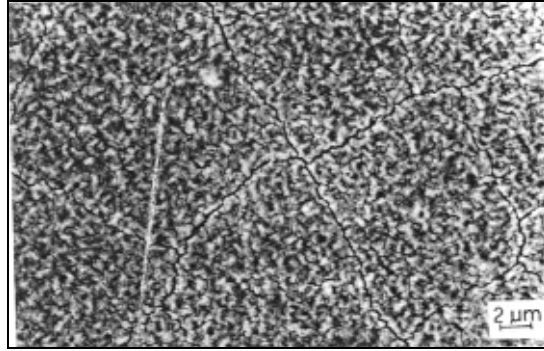


Figura 7 Microestrutura do Zinco-Níquel eletrodepositado, com 13% de níquel após o tratamento de cromatização. ³⁸

Estas trincas foram bem caracterizadas previamente por Fratesi et al³² são muito similares às observadas por Lambert³³ após o ataque corrosivo da camada de zinco-níquel em solução de NaCl. O banho de cromato (pH 1,8) e o tempo de tratamento (2 minutos) podem induzir ao pequeno fenômeno de corrosão observado³⁸.

2.7.1 DEPÓSITOS LAMELARES

A eletrodeposição de ligas é acompanhada por flutuações correspondentes a variações no potencial do cátodo. O período das flutuações, grosseiramente, corresponde à espessura da lamela. As flutuações de potencial observadas não são uma explicação, segundo Brenner,²⁴ mas sim um fenômeno resultante da mesma causa da deposição em camadas.

Como as lamelas podem ocorrer tanto para metais únicos quanto para ligas, a mesma explicação pode ser dada para os dois tipos de eletrodepósitos.

O fenômeno periódico tem sido vagamente explicado em bases de mudanças periódicas na composição da camada de difusão do cátodo. Sem dúvida, ocorrem mudanças periódicas na concentração dos átomos, mas uma explicação satisfatória também deve mostrar como isto acontece.

Na opinião de Brenner, as naturezas física e química do cátodo são fatores importantes, por favorecerem, simultaneamente, a deposição de um metal e retardar

a deposição do outro. O equilíbrio dinâmico estabelecido no cátodo é um balanço entre a concentração iônica e a influência da superfície catódica na relativa facilidade em reduzir metais. O fenômeno de periodicidade pode ser considerado como sendo disparado pelas mudanças na superfície do cátodo durante a deposição.²⁴

2.7.2 INFLUÊNCIA DA SOBREVOLTAGEM NA MORFOLOGIA DO DEPÓSITO

Barceló e outros autores estudaram a modificação causada nas características das ligas de zinco-níquel, obtidas a partir de banhos simples contendo somente zinco, níquel e cloretos de amônio, em relação a utilização dos aditivos redutores de tensão. Em um eletrólito contendo ácido bórico e 3 aditivos diferentes, constataram que todos os aditivos promoveram o direcionamento do potencial para valores mais negativos. Estes aditivos foram adsorvidos na superfície do cátodo.⁶

Este decréscimo de potencial resultou em um aumento da nucleação sobre o crescimento e os depósitos obtidos foram mais compactos e com grãos mais finos.

Para um eletrólito contendo cloreto de amônio, os aditivos testados não foram abrillantadores típicos e o potencial medido para estes banhos contendo aditivos foi sempre um pouco mais positivo que aqueles obtidos sem aditivos e entretanto o tamanho dos grãos não foi diminuído.

No estudo das ligas de Zn-Co eletrodepositadas a sobrevoltagens maiores (potenciais mais negativos), o filme da liga é composto de glóbulos grandes com uma densidade de nucleação de 10^7 núclei.cm⁻². À medida que a sobrevoltagem é diminuída, existe uma transição do depósito granular para um filme de granulação fina, com cerca de 10^9 núclei.cm⁻². Foi estimado, por estudos de microscopia eletrônica que quando a sobrevoltagem foi baixada de -1235mV para -1225mV, já não haviam mais evidências de estrutura globular e que todo o depósito era de grão refinado. Com mais uma redução na sobrevoltagem, mais um tipo de morfologia foi observado, de um filme muito poroso, com somente alguns grãos associados a ele.²⁹

Da teoria fundamental do processo de nucleação e crescimento, sabe-se que a taxa de nucleação e a taxa de crescimento são potencialmente dependentes. No

caso das ligas de Zn-Co sendo depositadas em altas sobrevoltagens, a taxa de crescimento excede a taxa de nucleação, produzindo o filme globular comentado acima. A baixas sobrevoltagens, existe uma transição, onde a taxa de nucleação excede a taxa de crescimento da liga, o que resulta em um filme de grãos finos²⁹

Foi visto por Karwas e outros autores, no estudo da morfologia das ligas zinco-cobalto, que a mudança de morfologia da liga é paralela a uma mudança no teor de zinco total da liga e o filme de grão fino como sendo a liga com maior teor de zinco. A eficiência da corrente no processo de deposição é também paralela ao teor de zinco total no filme, devido ao fato de que a sobrevoltagem de evolução de hidrogênio no zinco é maior que para o cobalto.²⁹

2.7.3 INFLUÊNCIA DO ÁCIDO BÓRICO NA MORFOLOGIA

Tem sido encontrado nos experimentos para deposição de zinco-níquel que a adição de ácido bórico pode mudar a morfologia de um depósito globular para um filme de grãos refinados. A fim de avaliar o efeito do ácido bórico nas características morfológicas dos filmes de ligas zinco-cobalto, uma série de testes foi realizada com variações do teor deste aditivo no banho. Com um banho contendo 10^{-3} M de ácido bórico, não há mudança na morfologia quando comparado com um depósito obtido a partir de um banho sem ácido bórico. Quando a concentração de ácido bórico é aumentada para 5×10^{-3} M existe uma transição para uma estrutura de grão refinado, similar a estrutura obtida em sobrevoltagem baixa e ausência de ácido bórico. Estimou-se que este filme é 80% mais refinado e que com aumentos maiores nas adições de ácido bórico não foram observadas mudanças maiores na morfologia. Para se obter uma cobertura completa da superfície com esta estrutura de grão fino, a concentração de ácido bórico teve que ser aumentada para 0,1 M.²⁹

Deste estudo foi concluído pelas micrografias que o efeito do ácido bórico na morfologia dos depósitos de zinco-cobalto é similar ao efeito nas ligas zinco-níquel. O ácido bórico parece afetar as taxas de nucleação e de crescimento, possivelmente por adsorção, resultando em um aumento na densidade de nucleação. Se o ácido bórico é complexado com íons de Co, como é assumido ocorrer com os íons de Ni, não será esperado observar este comportamento em uma concentração tão baixa de

ácido bórico. Quando este comportamento se inicia, a concentração de cobalto é 1,5 ordens de grandeza maior que a do ácido bórico, o que resultaria em uma quantidade desprezível de cobalto na forma complexada.

No estudo feito por Hoare³⁴, a evidência apresentada sustenta o conceito de que o ácido bórico meramente disfarçado como tamponador, atua como um catalisador homogêneo para a redução dos íons de Ni⁺². Em banhos de Níquel Watts, o ácido bórico exerce um papel bem maior do que meramente um tamponador. Pela complexação dos íons de níquel, o ácido bórico forma complexos a partir dos quais o níquel pode ser descarregado mais facilmente. No contexto, o ácido bórico age como um catalisador homogêneo que baixa a sobrevoltagem para a deposição de níquel. No banho de Watts, o níquel é depositado com eficiências próximas de 100%, com pouca ou nenhuma liberação de hidrogênio. Como o níquel é depositado sem a codeposição do hidrogênio, o pH não é modificado na interface metal-solução e o ácido bórico dissimula como um tampão. Ele é, realmente um catalisador homogêneo para a deposição de níquel em banho de níquel Watts.

Um outro estudo de Hoare³⁵ comenta que, o hidrogênio é liberado antes do níquel ser depositado em banhos sem ácido bórico, e, portanto deve exercer um papel de catalisador, baixando a sobrevoltagem de deposição do níquel para o ponto onde o níquel é depositado no lugar do hidrogênio.

Este comportamento torna-se possível pela formação de um complexo entre íons de Ni⁺² e ácido bórico. Estes complexos já têm sido relatados em outros trabalhos, mas os autores atribuíam tais complexos para justificar a ação de tampão do ácido bórico. Como nenhum outro pico foi observado no estudo de voltametria cíclica quando o ácido bórico foi adicionado a uma solução de NiSO₄, este complexo catalisador Ni-ácido bórico deve ser homogêneo em solução e não heterogêneo na superfície do eletrodo.³⁴

Nos banhos de zinco-níquel, portanto, o ácido bórico deve atuar como um catalisador na deposição do níquel.

2.7.4 FENÔMENO DE NUCLEAÇÃO

O efeito do ácido bórico no fenômeno de nucleação foi investigado para ajudar a explicar a mudança observada na morfologia. Em contraste aos filmes

observados a partir de depósitos obtidos de banhos sem ácido bórico, a taxa de crescimento para a nucleação maior é suprimida em presença de ácido bórico e se conclui a partir das micrografias do referido estudo que o ácido bórico inibe o crescimento da taxa de núcleos maiores e previne que ocorra um processo de nucleação secundário.

2.7.5 INFLUÊNCIA DA MORFOLOGIA NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO

A resistência à corrosão dos depósitos de zinco-níquel foi, primeiramente, avaliada pela observação da propagação da corrosão vermelha nos depósitos em ambiente de névoa salina. Para camadas de zinco-níquel passivadas, a propagação da corrosão branca também foi observada. A Tabela 5 mostra os resultados obtidos para ligas com composição entre 10 e 14% de Ni, a partir de dois tipos de solução, do tipo industrial, contendo cloreto ($1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$ de Zn^{+2} e $0,25 \text{ mol.dm}^{-3}$ de Ni^{+2}), sem agente complexante, com aditivos e algumas vezes sacarina, com pH 5,2.

Pode ser visto que a resistência à corrosão destas ligas foi muito boa, embora tenham sido observadas micro trincas na sua superfície. Tem sido teorizado que o mecanismo de corrosão na superfície da liga micro-trincada pode ser comparado à superfície do cromo micro-trincada: isto diminui a quantidade de ataque corrosivo sobre a superfície do metal através desta rede de micro trincas. Além disso, a sacarina não modifica a aparência da corrosão branca, mas aumenta a resistência à corrosão vermelha. As fissuras observadas nas seções transversais de algumas ligas obtidas com este aditivo, não afetaram os resultados de resistência à corrosão. Um aumento nas micro deformações das camadas que foram passivadas foi observado, particularmente nas camadas obtidas sem sacarina.³⁷

A resistência à corrosão e a maleabilidade, em princípio, dependem da estrutura cristalina, morfologia e microestrutura do depósito. Em regiões contendo altos teores de zinco se formam as fases η (hexagonal) e a fase γ (cúbico de corpo centrado). O controle de proporção destas duas fases é importante uma vez que a fase γ apresenta uma boa resistência à corrosão, mas é frágil. Por outro lado, a fase

η apresenta uma baixa resistência à corrosão, mas é dúctil. A relação η / γ está intimamente relacionada com a morfologia e microestrutura do depósito.³⁶

Tabela 5. Características eletroquímicas dos depósitos de Zn-Ni, em névoa salina, após o tempo (h) para o aparecimento de 1% de corrosão branca e vermelha e parâmetros de corrosão eletroquímica obtidos para ligas de zinco-níquel (Cr: passivado).³⁷

Banho	<i>Corr. Branca / h</i>	<i>Corr. Vermelha / h</i>	<i>E_{corr} / mV</i>	<i>R_p / kΩcm²</i>	<i>R_{ac} / kΩcm²</i>	<i>I_{corr} / μA cm⁻²</i>
Básico	-	800	-990	3.0	4.0	4.0
Básico+ sacarina	-	900	-980	2.9	3.5	3.8
Básico (Cr)	550	1400	-985	78.0	79.0	0.1
Básico+ sacarina+ (Cr)	525	1900	-975	79.0	80.0	0.1

2.8 AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO ATRAVÉS DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

A técnica de impedância eletroquímica tem sido usada com sucesso para avaliar a resistência à corrosão de ligas metálicas.

Barceló e colaboradores estudaram o comportamento das ligas eletrodepositadas com Zn-Ni em névoa salina e correlacionaram com os dados obtidos nos ensaios de impedância eletroquímica. As curvas de impedância das Figura 8 e Figura 9 foram obtidas para as camadas eletrodepositadas de zinco-níquel, a partir de uma solução industrial de cloreto, sem agente complexante (cloreto de amônio), contendo dois aditivos: um tensoativo (7,0 g.dm⁻³) e um aldeído aromático (0,2 g.dm⁻³) e, em vários casos, para se analisar o efeito nas propriedades do depósito, foi adicionada sacarina (2 g.dm⁻³).³⁷

Os diagramas de Nyquist para depósitos sem cromatização na Figura 8 mostram dois arcos capacitivos com uma resposta complexa a baixas frequências.

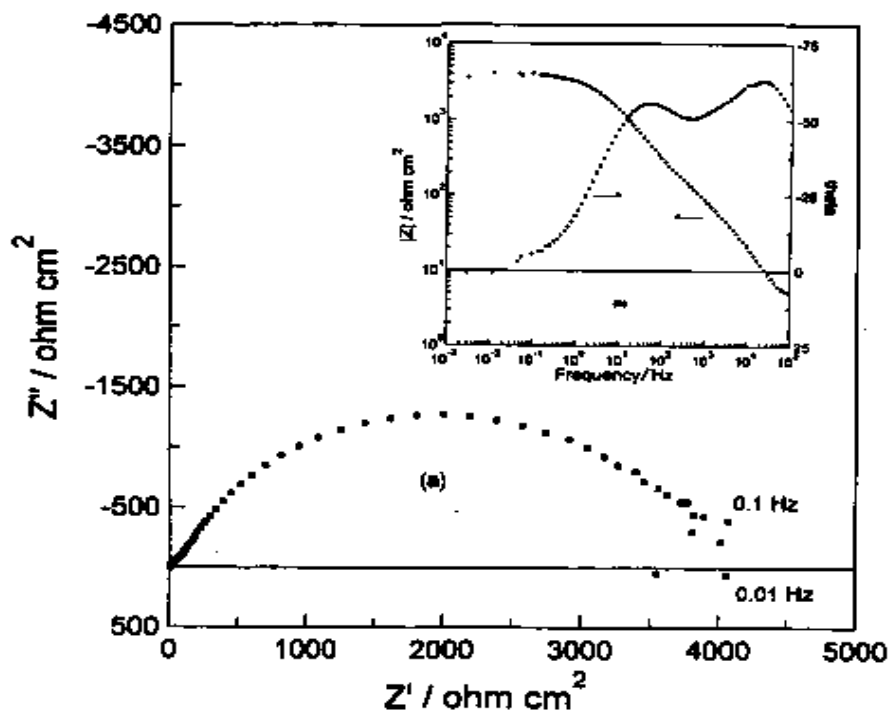


Figura 8. Diagramas de impedância para liga de Zn-Ni com 11% de Ni, não passivadas em meio cloreto sem NH_4Cl , pH 5,2 e potencial de circuito aberto de $-990 \text{ mV}_{\text{Ecs}}$ ³⁷

Estudos iniciais conduziram a um circuito equivalente onde o segundo arco capacitivo incluiu um componente de difusão. Este componente significa que valores obtidos a partir de curvas de impedância (R_{ac} na Tabela 5) foram maiores que os R_p determinados por medições de corrente contínua. Para camadas de zinco-níquel cromatizadas, diferentes elementos indutivos e capacitivos estiveram presentes e podem ser vistos na Figura 9, mas em algum caso observou-se componentes de difusão. Os valores de R_p estavam de acordo com a resistência máxima, mas não com a resistência total.³⁷

A parte indutiva da Figura 9, entretanto, evidencia um problema de medida, devido ao sistema não estar estacionário, não enfocado pelos autores.

De acordo com os resultados do ensaio de névoa salina, a presença da sacarina na solução de eletrodeposição, somente afetou a resposta da corrosão vermelha, retardando seu aparecimento. Finalmente, embora as medições eletroquímicas com estas ligas zinco-níquel fossem mais sensíveis que as observadas em outros casos, a correlação entre névoa salina e resultados de

corrosão eletroquímica poderiam ser estabelecidos. Os autores traçaram um paralelo entre os resultados das duas técnicas e chegaram a uma conclusão de cunho prático: revestimentos com R_p maiores que $35 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ ou i_{corr} inferior a $0.4 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ passariam no controle de qualidade industrial (480 h antes da corrosão branca, em câmara de névoa salina).³⁷

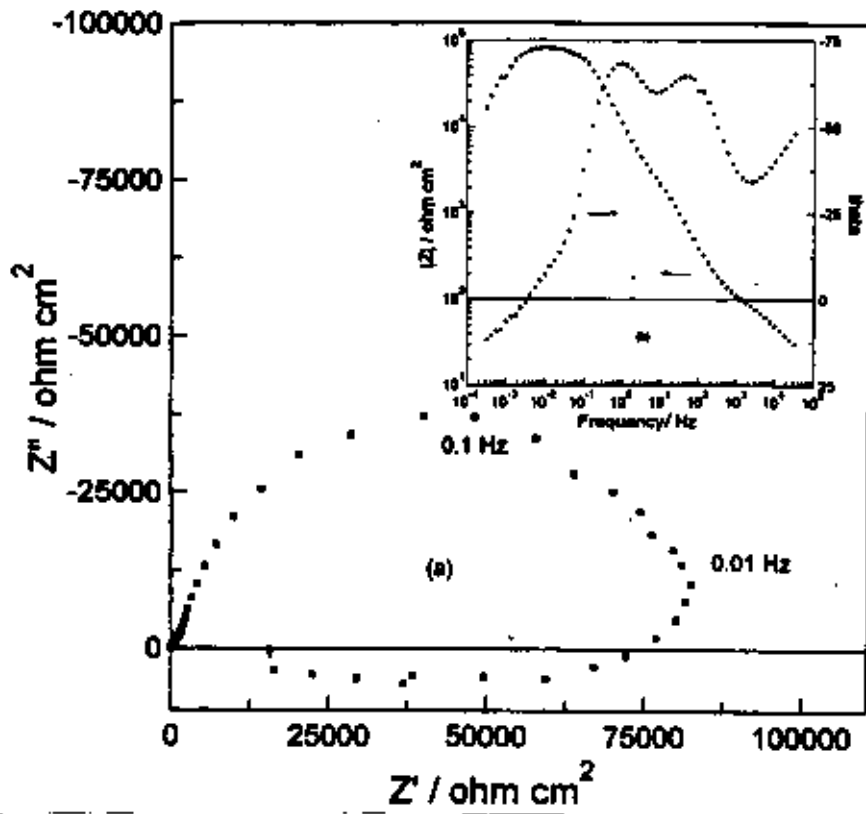


Figura 9. Diagramas de impedância para liga de Zn-Ni com 11% de Ni passivadas em meio cloreto sem NH_4Cl , pH 5,2 e potencial de circuito aberto de $-985 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.³⁷

Nos estudos de corrosão de ligas de zinco-níquel de Fedrizzi et al.³⁸, eletrodepósitos de zinco e zinco-níquel, com cerca de $10 \mu\text{m}$ de espessura, foram obtidos em ambos os lados de discos de aço com 1mm de espessura, a partir de um banho contendo cloretos na temperatura ambiente. As medições eletroquímicas iniciaram logo após a estabilização do potencial de corrosão (E_{cor}). Os valores do E_{cor} , estão apresentados na Tabela 6. O E_{cor} , para as ligas de zinco-níquel é mais nobre em relação aos depósitos de zinco. Além disso, este potencial torna-se mais nobre quanto mais longo é o tempo de imersão, como uma consequência do

enriquecimento de níquel na superfície. Entretanto, nenhum efeito evidente no potencial de corrosão resulta do tratamento de passivação.

Tabela 6. Potenciais de Corrosão (mV/SCE) dos depósitos para o meio de NaCl 3,5% aerado e desaerado³⁸

Material	Tempo (h)	Meio NaCl	
		Aerado	Desaerado
Zn	3	-1078	-1187
Zn-Ni Com 13% de Ni	3	-881	-950
	24	-854	-930
Zn Cromatizado	3	-1055	-1182
Zn-Ni Cromatizado	3	-870	-940
	24	-816	-921

Além disso, o E_{cor} de todas as amostras torna-se mais ativo quando a solução é desaerada, como uma consequência da não despolarização da reação catódica do oxigênio.

Os diagramas de impedância, obtidos em solução aerada de cloreto de sódio 3,5% são mostrados a seguir:

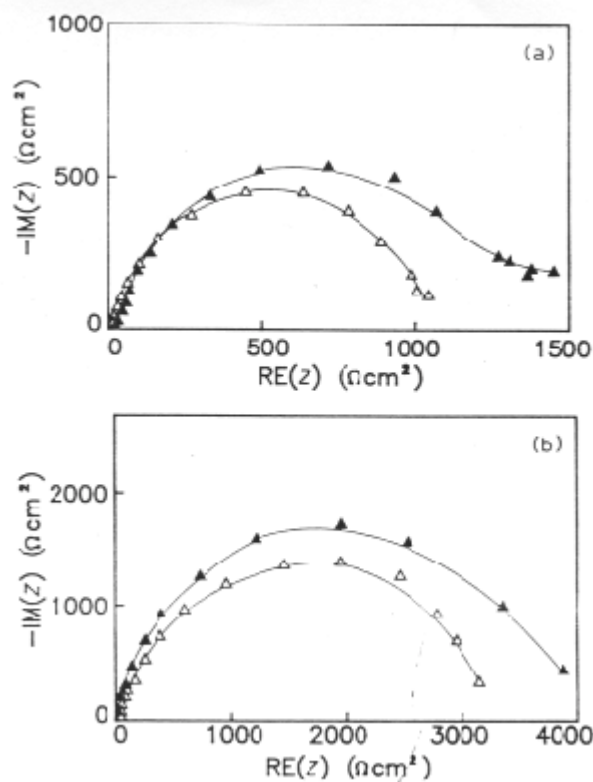


Figura 10. Diagramas de impedância eletroquímica em solução de NaCl 3,5% aerada após 3(Δ) e 24h (\blacktriangle) de imersão (a) para Zinco e (b) para Zinco-Níquel³⁸

Na Tabela 7 foram coletados dados de Resistência (R) e Capacitância (C) resultantes da análise espectral de impedância. Os gráficos de impedância relevantes para os depósitos de zinco da Figura 10 mostram um arco capacitivo bem definido. Devido as condições experimentais, nenhuma evidência de outros arcos capacitivo ou indutivo foi encontrada nas frequências mais baixas (até 10 mHz).

É conhecido que se o processo é puramente controlado por transferência de carga controlada, o espectro de impedância será um perfeito semicírculo: a forma do gráfico de impedância para os eletrodepósitos de zinco sugere que a corrosão do zinco ocorre sob controle de transferência de cargas, como indicado por outros autores. A forma do diagrama suporta a hipótese de que o valor de resistência de polarização (R_p) é o mesmo que o da resistência de transferência de carga (R_{tc}), o qual é facilmente estimado no eixo de impedância real, por extrapolação da tendência da impedância nas frequências mais baixas.³⁸

Tabela 7. Valores de Resistência R (Ωcm^2) e Capacitância C ($\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$) do espectro de impedância obtidos em meio aerado e desaerado de solução de NaCl 3.5%. Os valores de Capacitância foram calculados utilizando a fórmula $C = 1/2\pi f_{\text{max}}R$ ³⁸

Material	Tempo (h)	Meio Aerado		Meio desaerado	
		$R(\Omega\text{cm}^2)$	$C(\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2})$	$R(\Omega\text{cm}^2)$	$C(\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2})$
Zn	3	1100*	73	2700	39
	24	1400	291		
Zn-Ni	3	3100	81	5000	26
	24	3900	647		
Zn Cromatizado	3	1800*	5.6*	7500**	21
	3	1700	4246		
	24	1400*	72*		
	24	1000	26539		
Zn-Ni Cromatizado	3	320 000	8	280 000	5.7
	24	205 000	7.7		

*Diagrama de Impedância mostrando dois arcos capacitivos.

**Por extrapolação do primeiro arco capacitivo.

Os parâmetros relevantes para a liga zinco-níquel da Figura 10 estabilizam após 3 horas de imersão e a R_{tc} alcança valores de $3000 \Omega\text{cm}^2$. Estes resultados também estão em concordância com os valores de R_p obtidos por métodos eletroquímicos de corrente contínua. O diagrama de impedância consiste de um arco capacitivo quase semicircular e sua forma se mantém inalterada durante 24 horas de imersão. Entretanto, o valor de R_{tc} mostra um leve aumento até $3900 \Omega\text{cm}^2$ o qual pode estar relacionado com o enriquecimento de níquel na superfície e devido a presença de uma barreira dos produtos de corrosão do zinco. O aumento simultâneo do valor capacitivo sustenta a suposição da presença de produtos de corrosão. Estes resultados estão de acordo com o mecanismo de dissolução preferencial do zinco, proposto por Lambert³³, para este tipo de liga. Durante a desinificação, a superfície do eletrodepósito realmente torna-se um composto de produtos de corrosão de zinco sobre uma fase enriquecida de níquel. Esta cobertura oferece uma proteção galvânica mais baixa que o substrato de aço e atua principalmente como uma barreira de proteção, corroendo mais lentamente, se comparado com o

depósito de zinco em solução aerada de NaCl, como indicado pelos valores mais altos de R_{tc} .

A interpretação dos dados relativos a materiais passivados é mais difícil e o comportamento da corrosão depende estritamente do tipo do processo de obtenção do cromato. O tempo de tratamento, a temperatura, a composição e o pH do cromatizante são críticos para a produção de camadas de boa qualidade.

Os valores de R para as ligas Zn-Ni são praticamente os mesmos obtidos pelos dois grupos de pesquisadores, o que demonstra uma boa repetibilidade da técnica de impedância eletroquímica. Entretanto, deve ser salientado aqui os cuidados que devem ser tomados durante a determinação dos diagramas de impedância, pois podem levar a conclusões errôneas, mesmo que qualitativamente.

3 DETALHAMENTO EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS

Os depósitos de zinco-níquel, foram obtidos por deposição eletrolítica, com uma fonte Hewlett Packard / 3468A Multimeter, Fonte de Corrente N°.6438, DC 0-60 V, 0-5 A, em uma célula de polietileno retangular de 600 ml, a espessuras variadas na etapa inicial e depois a espessuras constantes, em torno de 13 μm . na temperatura ambiente. As densidades de corrente de deposição foram variadas, entre 0,5 e 5 $\text{A}\cdot\text{dm}^{-3}$, em corpos de prova de aço SAE 4130 , de dimensões de (20 x 100 x 10) mm. Os corpos de prova foram isolados em um dos lados com fita adesiva de PVC ou pintados com uma laca resistente a soluções ácidas. A área exposta dos corpos de prova para deposição era de 0,15 dm^2 e a distância entre ânodo e cátodo era de 12 cm.

3.1.1 COMPOSIÇÃO DO BANHO

A composição do banho baseada na formulação da Boeing¹⁰ está sem os aditivos recomendados conforme apresentada na Tabela 8,. As concentrações e ajustes de pH foram feitos para atender a referência citada. Todos os reagentes utilizados foram puros, para análise (p.a.) e todas as soluções foram preparadas com água deionizada.

Tabela 8 .Composição do banho de Zinco-Níquel¹⁰

Reagentes		Concentração ($\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$)
Cloreto de Amônio	NH_4Cl	171,5
Cloreto de Níquel (cristais)	$\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	74
Óxido de Zinco	ZnO	11
Ácido Bórico	H_3BO_3	20

O pH do banho foi ajustado com uma solução de hidróxido de amônia 28%, para pH entre 6,1 e 6.3.

3.1.2 CONDIÇÕES DE DEPOSIÇÃO

As ligas foram depositadas entre 21 e 23°C. Os substratos de aço SAE 4130, eram previamente jateados com óxido de alumínio grão 180 e posteriormente protegidos com óleo para evitar a corrosão. Antes da deposição eram limpos com desengraxe em fase vapor de percloroetileno e depois ativados por imersão em HCl 20% durante 1 minuto. Foram utilizados ânodos de Zn-Ni, numa relação de área anódica de Ni para Zn de 1 para 3.

Durante o estudo, depósitos de zinco-níquel foram obtidos com espessuras variadas para se estudar as características de deposição, microestrutura e microdureza.

Foram realizados ensaios em células de Hull para a caracterização da faixa de densidade de corrente de deposição recomendada para a obtenção de depósitos de boa qualidade e verificação do comportamento da deposição fora da faixa recomendada.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS DEPÓSITOS

3.2.1 MICROESTRUTURA

A microestrutura dos depósitos foi estudada através de microscopia ótica, com microscópios estereoscópios WILD M7A LEITZ WETZLAR e OLYMPUS PMG3. As amostras depositadas e seus produtos de corrosão foram fotografados com um aumento de 200x. Para os ataques metalográficos foram utilizadas as soluções recomendadas no Metals Handbook³⁹, descritas na Tabela 9, para a observação do corte da seção transversal. As amostras também foram observadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV) e, com microsonda eletrônica, e foram detectados os elementos presentes, na área observada, bem como seus teores.

Tabela 9 Soluções utilizadas para exame microscópico das ligas Zn-Ni³⁹

Solução	Composição
1 (a)	200 g de CrO ₃ , 15 g de Na ₂ SO ₄ , 1000 ml de água
2 (b)	50 g de CrO ₃ , 4 g de Na ₂ SO ₄ , 1000 ml de água
3	200g de CrO ₃ , 1000 ml de água
4	5 ml de HNO ₃ e 100 ml de água
5	5 g de Fe Cl ₃ , 10 ml de HCl, 240 ml de álcool etílico

O tempo de ataque com estas soluções foi em torno de 5 segundos.

3.2.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA

Para o estudo da composição química, as ligas foram depositadas em diversas densidades de corrente em substrato de cobre, com ânodo de grafite, a 22°C, com pH 6,2. Após a dissolução dos depósitos em ácido nítrico (30%), suas composições foram determinadas por espectrometria de emissão por plasma, na VARIG, no equipamento ARL 3520B ICP ANALYSER

3.2.3 MICRODUREZA

As medições de microdureza foram realizadas em um micro-durômetro Vickers LEITZ MINILOAD 2, com cargas de 50 e 100 gramas, aplicadas na seção transversal de amostras embutidas em resina termofixa.

3.2.4 EFICIÊNCIA

Eficiências da corrente de deposição foram determinadas experimentalmente a partir da quantidade de metal depositado e foi encontrada uma aproximação de 100% ao longo da faixa de densidades de corrente investigada.

3.2.5 CÉLULAS DE HULL

Os ensaios de célula de Hull foram realizados com o objetivo de verificar o comportamento da deposição ao longo da faixa de densidades de corrente escolhida.

As correntes aplicadas foram de 1, 2 e 3 A por 5 minutos. Os corpos de provas utilizados foram de latão polido, ativados em solução de H₂SO₄ 10%. Todos os ensaios foram realizados a temperatura ambiente, 21± 2°C.

As condições de investigação seguiram o mesmo caminho das condições preliminares de deposição. As variações foram as seguintes:

Tabela 10. Ensaios em Célula de Hull

<i>Teste N.</i>	<i>pH</i>	<i>Corrente (A)</i>	<i>Observações</i>
1	1,1	3	Com agitação
2	5,5	3	Com agitação + tensoativo 0,4 ml.dm ⁻³
3	5,4	2	Com agitação
4	4,7	2	Com agitação
5	5,4	1	Com agitação
6	5,4	3	Sem agitação
7	5,4	3	Com agitação

Após a realização dos ensaios, os painéis foram observados visualmente, nas varreduras correspondentes a amperagem aplicada.

3.2.6 MEDIDAS DE TENSÃO DO DEPÓSITO

As medidas de tensão no depósito foram obtidas através de um aparelho conhecido como *Brenner Senderoff Contractometer / Kimler Instruments – Model 100*, que consiste de uma espiral de aço inoxidável que está ligada a um

dinamômetro, através de uma braçadeira de teflon e um parafuso de aço e mede a tração ou compressão da mola de acordo com a tensão que é imposta pelo depósito, através da deflexão de um ponteiro. O teste é realizado em um copo de becker de 4 litros de banho, com os ânodos distribuídos, uniformemente, de modo circular em torno da mola. As tensões de tração e de compressão são reconhecidas de acordo com o sentido de deflexão do ponteiro do dinamômetro, que vai se movimentando ao longo do teste. O sentido horário de deflexão indica tensões de tração e o sentido anti-horário indica tensões de compressão. A mola é isolada internamente, com uma tinta resistente à solução, previamente pesada em balança de precisão. Após a pesagem, mola é colocada submersa no centro de um conjunto de quatro ânodos de zinco e níquel, dispostos em posições adjacentes a parede do copo becker, que contém a solução de Zn-Ni em estudo. A mola e o conjunto de ânodos são ligados a um retificador de corrente. O tempo de duração do teste é de 30 minutos, na temperatura de 23°C. As medidas foram realizadas de acordo com a norma ASTM B636-84. Ao se encerrar o tempo de deposição, são registrados os graus de deflexão do ponteiro e o sentido da deflexão. A mola é pesada, novamente, e com a diferença de peso é calculada a eficiência de deposição e tensão do depósito.

3.2.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Algumas amostras foram observadas em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV – JEOL JSM-5800 SCANNING MICROSCOPE), com microsonda EDS, a fim de se observar o comportamento das ligas com as prováveis diferenças do teor de níquel nos diferentes depósitos. As amostras observadas tinham espessura maior que 8µm, com ânodos de zinco-níquel, somente de níquel e de grafite. As amostras foram avaliadas quanto à morfologia, comportamento e produto de corrosão. A microsonda EDS foi utilizada para verificar a presença de elementos e teores na superfície da amostra.

3.3 ENSAIOS REALIZADOS

3.3.1 CURVAS DE POLARIZAÇÃO CATÓDICA

As curvas de polarização catódica foram realizadas em cuba de acrílico com um capilar de Luggin, eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) e contra-eletrodo de platina. As varreduras foram realizadas a partir do E_{cor} , desde -700 mV até -1300 mV para depósitos de zinco, níquel e zinco-níquel, com velocidades de $0,16$ mV.s⁻¹.

As deposições foram em corpos de provas de aço SAE 4130, lixados com lixa de óxido de alumínio, grão 400 e ativados em solução de ácido clorídrico 20%, durante 1 minuto. A temperatura de deposição foi de 23°C, num volume de solução de 250ml, em soluções com pH 6.2, ajustado com solução de hidróxido de amônia 28%. A composição das soluções pode ser vista na Tabela 11 abaixo. Foi utilizado um intensiostato do LACOR, com corrente máxima de 2A, excursão máxima de saída de 20V, medidor de corrente digital com 3^{1/2} dígito, resolução de 1 mA e ajuste de corrente contínua de 0 a 2 A.

Tabela 11 Composição Química das soluções utilizadas para obtenção das curvas de polarização catódica de zinco (solução 1), níquel (solução 2) e zinco-níquel (solução 3).

Reagentes		Concentração (g.dm ⁻³)		
		Solução 1	Solução 2	Solução 3
Cloreto de Amônio	NH ₄ Cl	171,5	171,5	171,5
Cloreto de Níquel (cristais)	NiCl ₂ .6H ₂ O	-	74	74
Óxido de Zinco	ZnO	11	-	11
Ácido Bórico	H ₃ BO ₃	20	20	20

3.3.2 CURVAS DE VOLTAMETRIA DE DISSOLUÇÃO ANÓDICA

Os ensaios de voltametria de dissolução anódica foram realizados em corpos de provas de cobre com zinco-níquel e apenas com níquel. O objetivo destes ensaios foi verificar se depósitos obtidos em diferentes densidades de corrente e diferentes composições da liga zinco-níquel apresentavam comportamentos distintos durante a dissolução.

O meio de dissolução foi o próprio banho de zinco-níquel pH 6.2 utilizado para deposição, a temperatura ambiente, eletrodo de referência de calomelano saturado (com capilar de Luggin) e contra eletrodo de platina, partindo sempre do potencial de corrosão da amostra.

Todas as curvas foram repetidas pelo menos uma vez.

Os ensaios foram realizados em um potenciostato PAR 273 EGG, com o *software* Model 352 Corrosion Analysis v. 1.00, a temperatura ambiente, na própria solução de deposição. As velocidades de varredura foram de $0,16\text{mVs}^{-1}$, para depósitos a variadas densidades de corrente (0,5; 2,0; 4,0; 5,0) Adm^{-2} . O potencial inicial de dissolução foi de - 800 mV para ligas de zinco-níquel e de - 500 mV para os depósitos de níquel e o potencial final foi de - 200mV para zinco-níquel e 0 mV para o níquel.

3.3.3 CURVAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA

Nas curvas de voltametria cíclica, para solução de zinco-níquel, o potencial inicial foi de -126 mV até - 1250 mV e finalizou em -126 mV, com velocidades de $0,5\text{mV.s}^{-1}$ e $1,0\text{mV.s}^{-1}$. Para a solução de zinco o potencial inicial foi de -400 mV até - 1400 mV e finalizou em -400mV, com velocidade de $1,0\text{mV.s}^{-1}$. Para a solução de níquel, o potencial inicial foi de -100 mV até - 1200 mV e finalizou em - 100 mV, com velocidade de $1,0\text{mV.s}^{-1}$. estas curvas foram obtidas a partir da solução padrão de zinco-níquel em estudo na Tabela 8, sendo que para a curva de zinco foi retirado do eletrólito o componente que continha níquel e foi utilizado

eletrodo de zinco e para a curva de níquel retirou-se o componente do banho que continha zinco e foi utilizado eletrodo de níquel.

3.3.4 ENSAIOS DE IMPEDÂNCIA

A espectroscopia de impedância eletroquímica foi realizada no potencial de circuito aberto e sob controle potencioestático em torno de -830 mV e amplitude de 5. mV, durante um tempo de imersão de duas a três horas. A varredura de frequências foi desde 100 kHz até 10 mHz.

As medições foram realizadas em um analisador de resposta em frequência SI 1255 HF FREQUENCY RESPONSE ANALYSER SCHLUMBERGER, acoplado a um IMPEDANCE POTENCIOSTATO OHMNIMETRA MOD. PG-19, e a um osciloscópio SS-5705 IWATSU OSCILLOSCOPE 40 MHz.

O meio empregado foi uma solução de NaCl 0,6M, em condição aerada.

A célula utilizada foi de vidro, e tinha uma área exposta de 2 cm^2 , o eletrodo de referência foi o eletrodo de calomelano saturado (ECS), e o contra eletrodo de platina. Todas as medições foram realizadas a $22 \pm 1^\circ\text{C}$.

Estes ensaios foram realizados com chapas de aço SAE 4130, eletrodepositadas com zinco-níquel, num total de três medidas consecutivas para cada amostra: como depositadas, com 48 horas de névoa salina, com 480 horas de névoa salina e nas amostras que apresentaram corrosão mais acentuada.

O objetivo deste estudo foi de observar e demonstrar como varia o comportamento das ligas para a faixa de densidades de corrente escolhida.

Os resultados serão apresentados por diagramas de Nyquist.

3.3.5 RESISTÊNCIA À CORROSÃO

A análise da resistência à corrosão das ligas obtidas foi determinada através de observações de ensaios em câmara de névoa salina com cloreto de sódio, de acordo com a norma ASTM B117-85, após períodos de envelhecimento de, no mínimo, 24 horas até 1032 horas, com observações feitas a intervalos de 24 horas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados dos ensaios eletroquímicos realizados para o estudo a partir da variação da densidade de corrente de deposição sobre a codeposição das ligas de zinco-níquel obtidas em meio levemente ácido de cloreto, a temperatura ambiente. Inicialmente será apresentada uma caracterização da composição da liga com a variação da densidade de corrente e depois os efeitos desta variação serão avaliados quanto a resistência à corrosão. Durante a discussão será feita uma comparação entre as teorias propostas na literatura e os resultados obtidos neste trabalho.

O processo da Boeing, no qual é baseado este trabalho, deposita uma liga de zinco níquel contendo de 6 a 20% de níquel.

O ciclo de processo utilizado na Boeing para deposição de zinco-níquel consiste das seguintes etapas:

- Desengraxe em fase vapor;
- Jato abrasivo;
- Enxágüe em água fria,
- Ativação do substrato em ácido diluído;
- Enxágüe em água fria;
- Deposição da liga;
- Enxágüe em água fria;
- Secagem.

Após o alívio de hidrogênio, por tratamento térmico de no mínimo 12 horas a $190,6 \pm 14^{\circ}\text{C}$, dentro de 8 horas a partir da deposição, as peças são cromatizadas, enxaguadas e secas⁴⁰.

4.1 DEPOSIÇÃO DAS LIGAS ZINCO-NÍQUEL

As ligas de zinco níquel deste estudo foram depositadas a partir de uma solução de base amoniacal com óxido de zinco, cloreto de níquel, ácido bórico e sem aditivos. A faixa de densidades de corrente escolhida para ser estudada foi de

0,5 a 5 $A.dm^{-2}$, sobre corpos de prova SAE 4130, na qual se inclui a faixa de densidade de corrente sugerida como ótima para deposição, pela especificação da Boeing para banhar aços de baixa liga, que vai de 2,2 a 3,3 $Adm^{-2}.^{10}$.

4.1.1 CURVAS DE POLARIZAÇÃO CATÓDICA

As curvas de polarização catódica foram realizadas para a deposição de zinco,níquel e de zinco-níquel, com velocidade de varredura de $0,16 mV.s^{-1}$, sobre corpos de prova SAE 4130 .

O potencial inicial de varredura para a deposição foi de $-700 mV_{ECS}$ até um potencial final de $-1300 mV_{ECS}$.

A Figura 11 mostra as curvas de polarização catódica para a liga zinco-níquel e para os metais individuais, zinco e níquel. O potencial de deposição para o níquel foi cerca de $-1050 mV$, enquanto que para o zinco foi de $-1125 mV$. O potencial de deposição da liga zinco-níquel mostra-se próximo do potencial de deposição do metal menos nobre (zinco). Isto indica claramente que o zinco se deposita preferencialmente ao níquel, efeito denominado de codeposição anômala.

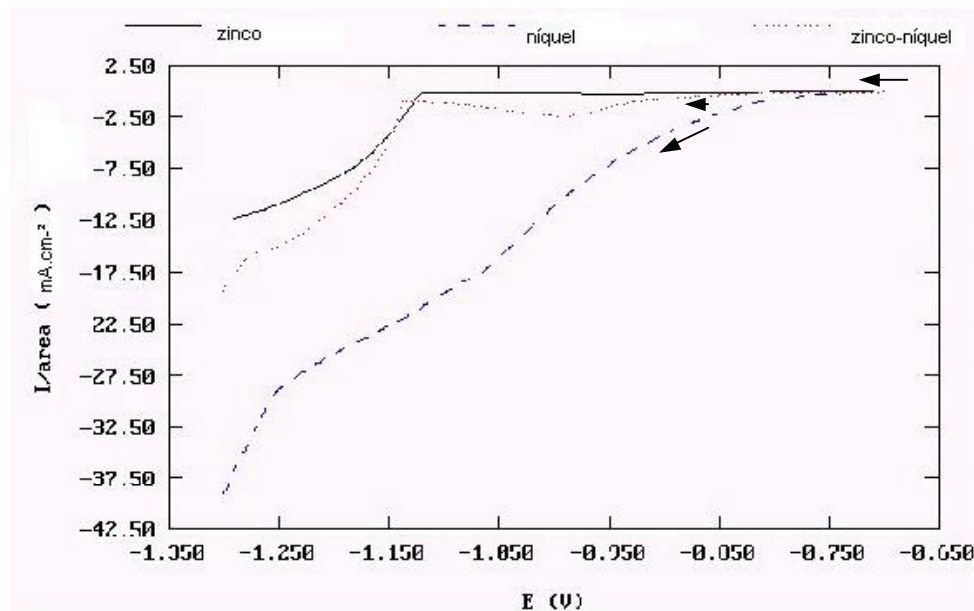


Figura 11. Curvas de polarização catódica $i (mA.dm^{-2}) \times E (V_{ECS})$ para o Ni, Zn e Zn-Ni em solução de cloreto amoniacal, com pH 6.2

4.1.2 CURVAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA

A voltametria cíclica foi realizada no sentido catódico-anódico, ou seja, aplicou-se uma varredura catódica para formar a liga e a polarização foi invertida para estudar a dissolução da mesma. A varredura para esta curva foi desde -126 mV a -1250 mV e retornando a -126 mV.

Através da análise das curvas dos ensaios de voltametria cíclica, obtidas com uma velocidade de varredura de $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, em solução de cloreto com os metais individuais, observa-se que o potencial característico do zinco puro é de -850 mV e o potencial característico do níquel puro é -340 mV, como mostrado nas Figura 12 e Figura 13. Observa-se na Figura 14 da curva de voltametria para a liga zinco-níquel, a presença de dois picos característicos a -600 mV e -380 mV, conforme a que serão chamados de **A** e **B**, respectivamente, ao longo da discussão dos resultados e que podem indicar a dissolução de outras fases zinco-níquel, formadas durante a deposição. Observa-se que o segundo pico da liga zinco-níquel corresponde ao potencial do níquel.

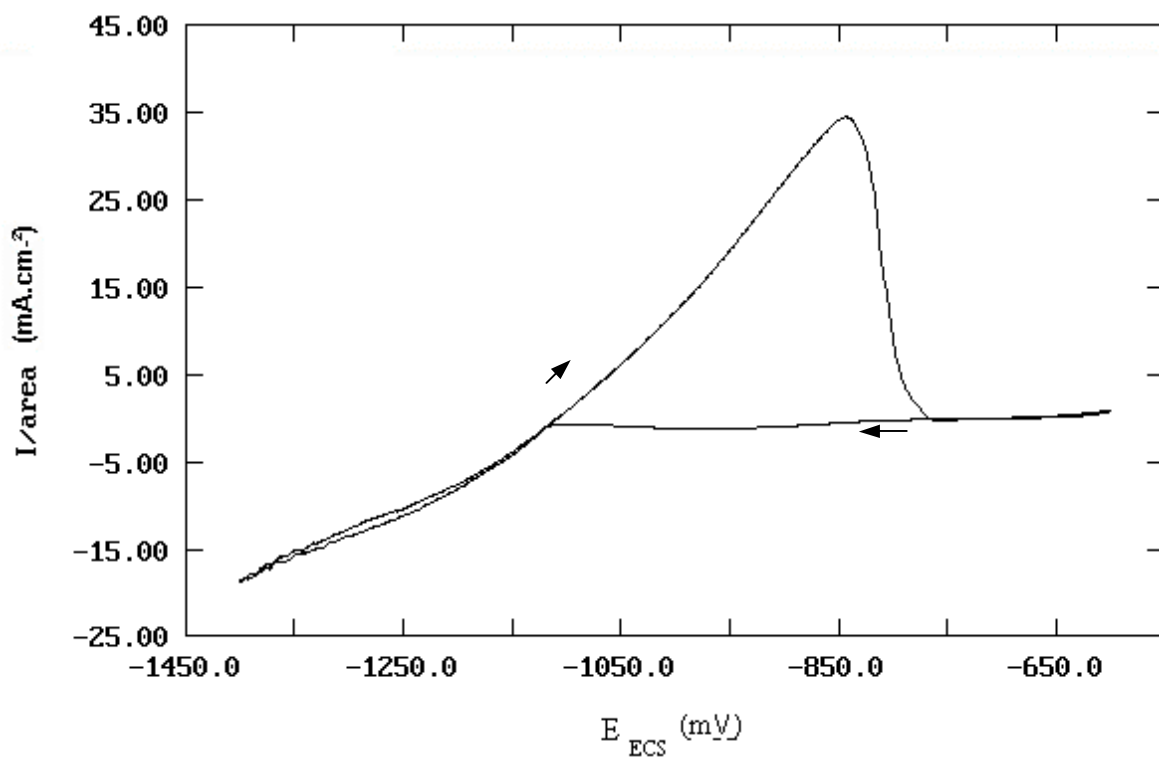


Figura 12 Curva de voltametria cíclica para o Zinco em solução de cloreto de amônio, óxido de zinco e ácido bórico com velocidade de varredura de $1,0 \text{ mVs}^{-1}$ e pH 6.2.

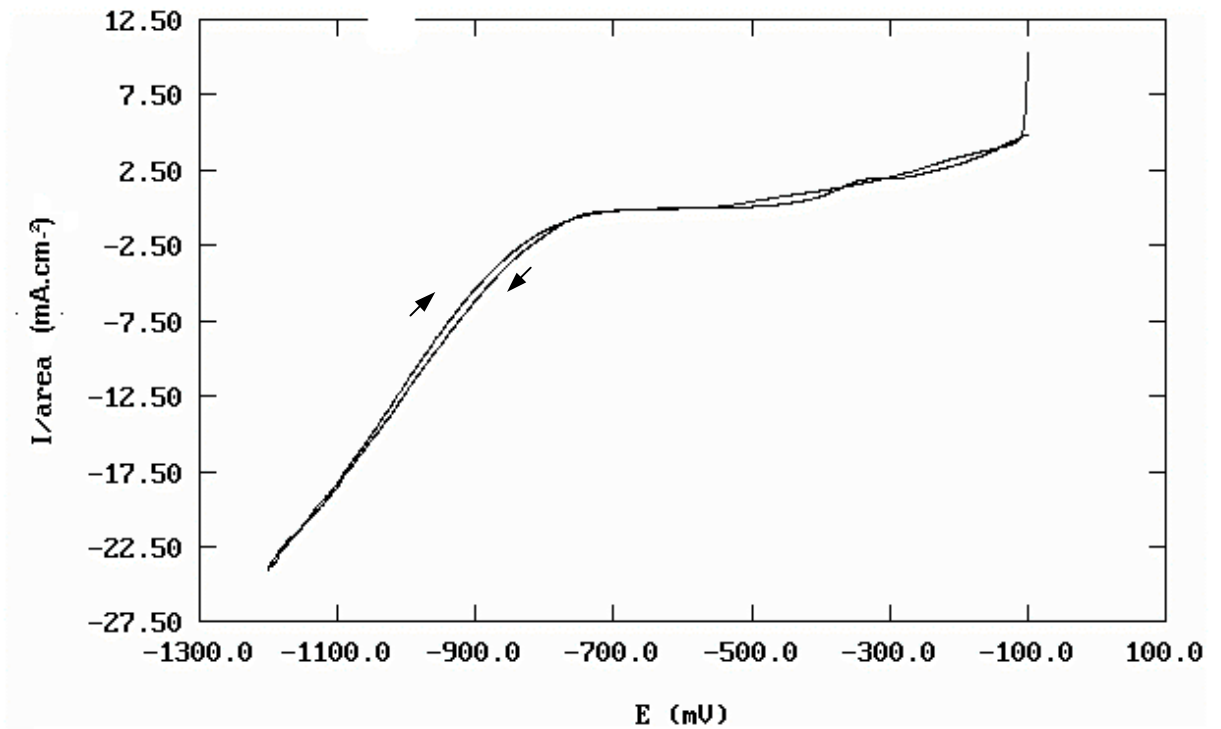


Figura 13 Curva de voltametria cíclica para o Níquel, em solução de cloreto de amônio, cloreto de níquel e ácido bórico, com velocidade de varredura de $1,0 \text{ mVs}^{-1}$ e pH 6.2.

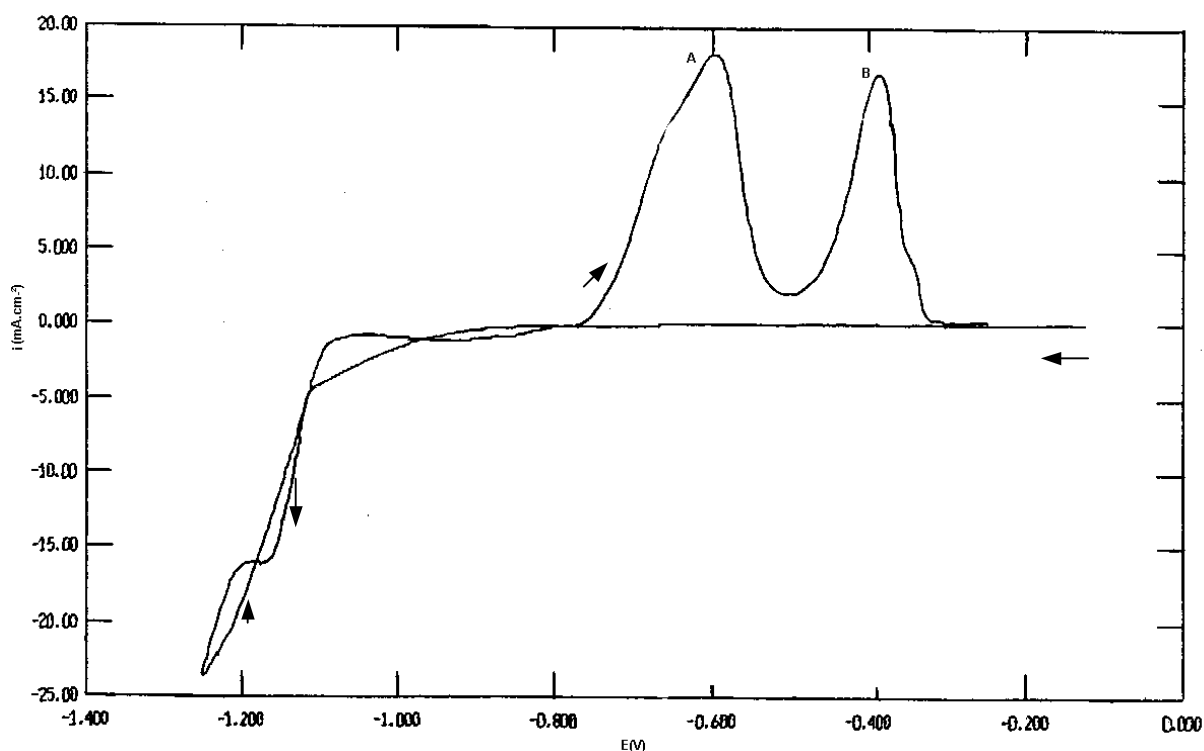


Figura 14 Curva de Voltametria Cíclica para a liga Zinco-Níquel, em solução de zinco-níquel, com velocidade de varredura de $1,0 \text{ mVs}^{-1}$ e pH 6.2.

Ambos os depósitos de zinco puro e níquel puro, como também a deposição do zinco-níquel são caracterizadas pela ausência de qualquer pico catódico. Entretanto, as correntes de dissolução durante a varredura anódica são maiores para o zinco e níquel puro se comparadas a corrente de dissolução da liga zinco-níquel. Os resultados aqui encontrados estão de acordo com Durairajan et al, que compara curvas de voltametria cíclica para o zinco puro, níquel puro, zinco-níquel e zinco-níquel-cádmio, obtidas a partir de um eletrólito de sulfatos. Conforme os autores, as correntes de dissolução do metal durante a varredura anódica são maiores para o caso do zinco puro e do zinco níquel, comparados com o depósito da liga ternária zinco-níquel-cádmio. Isto se atribui a melhoria das propriedades-barreira das ligas zinco-níquel-cádmio, as quais apresentam potencial de corrosão muito próximo do potencial de corrosão do substrato de aço baixo carbono. No caso dos depósitos de zinco-níquel-cádmio, um filme-barreira efetivo se forma sobre a

superfície. Esta mesma justificativa se aplica para a liga codepositada de zinco-níquel, se comparadas aos depósitos de zinco e níquel puros.

4.1.3 INFLUÊNCIA DA DENSIDADE DE CORRENTE NA DEPOSIÇÃO

Ao se depositar com densidade de corrente acima de 4 A.dm^{-2} , os depósitos obtidos tem aparência “queimada”, escura, porosa e pouca aderência ao substrato. Abaixo de 4 A.dm^{-2} os depósitos obtidos durante as curvas de polarização catódica intensiostática têm aparência cinza e a tonalidade varia com a densidade de corrente, desde um cinza metálico claro até um cinza mais escuro. Esta variação de cor é uma das primeiras evidências de variação na composição química do depósito. Pela coloração mais clara em densidade de corrente mais baixa se pode suspeitar de maior teor de zinco destes depósitos.

Portanto, a avaliação da composição das ligas, pela dissolução dos depósitos em ácido nítrico 30% e posterior determinação da composição química por espectroscopia de indução por plasma, indicou um aumento no teor de níquel na liga com o aumento da densidade de corrente, conforme mostrado no gráfico da Figura 15.

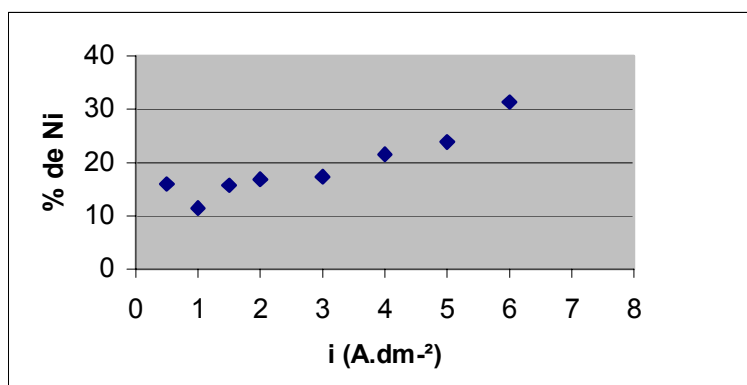


Figura 15. Variação do teor de níquel, com repetibilidade nas densidades de corrente de deposição, na solução de zinco-níquel em estudo.

Observa-se na Figura 15, a existência de uma zona de transição entre 0,5 e 1,0 A.dm⁻², em relação a composição da liga formada, quando o teor de níquel diminui em torno de 1,0 A.dm⁻², para voltar a aumentar a partir daí.

4.1.4 VARREDURA DE DISSOLUÇÃO ANÓDICA

Com o objetivo de caracterizar as ligas zinco-níquel obtidas em densidades de corrente diferentes, as amostras correspondentes a Figura 15 foram submetidas a uma varredura de dissolução anódica. Analisando as curvas de dissolução anódica da Figura 16, observa-se que:

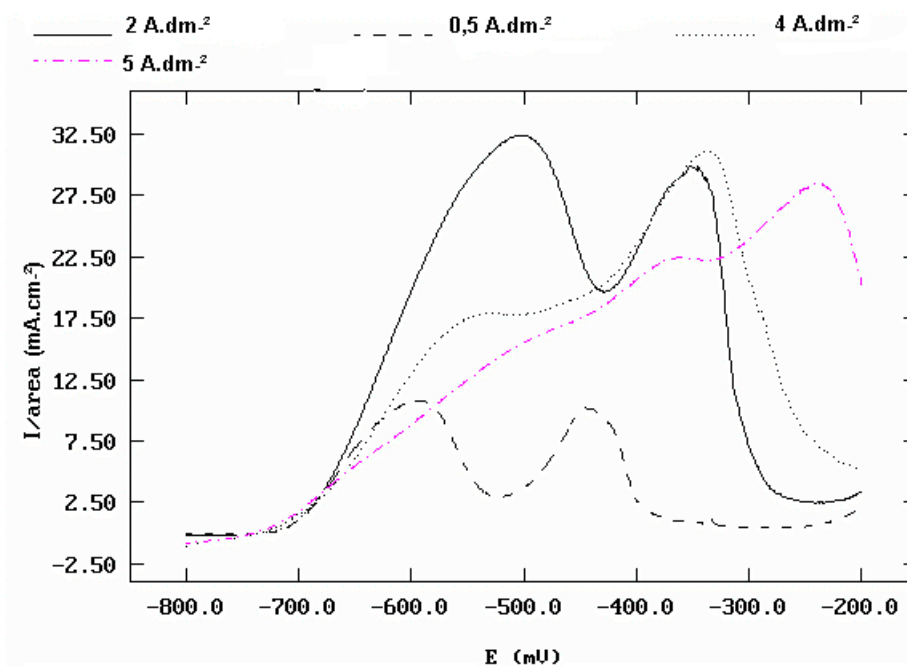


Figura 16. Curvas de dissolução anódica para as ligas Zinco-Níquel obtidas a 0,5; 2; 4 e 5 A.dm⁻², com velocidade de varredura de 0,16 mV.s⁻¹ em meio de zinco-níquel ácido com pH 6.2.

Todas as curvas apresentam dois picos característicos. Com o aumento da densidade de corrente de deposição há um enriquecimento de níquel na liga, o que justifica o deslocamento dos picos no sentido positivo do eixo de potenciais, indicando a presença de fases mais ricas em níquel.

A Tabela 12 apresenta os potenciais dos picos relativos a Figura 16 . Pode ser observado que as ligas obtidas a 0,5 e 2 A.dm⁻², apesar de possuírem praticamente a mesma composição, possuem comportamento eletroquímico diferenciado durante a dissolução. Isso sugere a formação de fases diferentes. A composição química apresentada na Tabela 12 foi obtida por dissolução do depósito e análise da concentração total de Zn e Ni foi realizada em espectroscopia eletrônica de indução por plasma, não retratando, portanto, o tipo de fase formada.

Tabela 12. Potenciais característicos das curvas de dissolução anódica das ligas Zn-Ni x densidade de corrente de deposição da liga em meio de Zn-Ni ácido, pH 6.2.

Densidade de Corrente <i>i</i> (A.dm ⁻²)	% Ni	E_{cor}	Picos de Potenciais Característicos	
		(mV)	A (mV)	B (mV)
0,5	16	-748	-620	-430
2	17	-718	-500	-350
4	21	-748	-550	-320
5	24	-751	-380	-240

Popov e outros autores²⁷, no estudo de ligas ternárias expuseram uma amostra de liga zinco-níquel de área superficial conhecida ao meio corrosivo e monitoraram o potencial de circuito aberto e concluíram que ligas de zinco-níquel depositam em três fases:

- Uma fase rica em Zn, chamada eta (η), com $E_{cor} = -1050 \text{ mV}_{ECS}$;
- Uma fase intermediária chamada gamma (γ), com $E_{cor} = -780 \text{ mV}_{ECS}$;
- Uma fase rica em níquel, alpha (α), $E_{cor} = -450 \text{ mV}_{ECS}$

A fase η é composta, em sua maioria, por zinco e tem um potencial de circuito aberto comparado ao do zinco puro. Depósitos com a fase η exibem cristais homogêneos de forma hexagonal, mas uma vez formado o par galvânico, eles se dissolvem rapidamente e a superfície torna-se enriquecida pela fase γ . A fase intermediária ou γ tem uma relação de zinco para níquel de 4:1, é de estrutura cúbica de corpo centrado e geralmente representa uma boa barreira de resistência à

dissolução. Mas a espessura desta fase é muito pequena e esta desaparece em um curto espaço de tempo. A dissolução da fase γ iria expor a fase rica em níquel ao ambiente. Um pequeno defeito nesta camada se houvesse, poderia levar a dissolução do metal menos nobre, no caso, o aço. Portanto, um aumento na vida da camada protetora iria simplesmente depender da vida da fase mais eletronegativa, a qual seria a fase rica em zinco, fase η , no caso dos depósitos da liga zinco-níquel.

A literatura também compara potenciais de corrosão e a estabilidade das ligas eletrodepositadas como uma função do tempo. Foi observado um deslocamento do potencial de corrosão de -1140 mV da liga zinco-níquel, obtida em meio de sulfatos, para um potencial de corrosão de -635 mV da liga ternária zinco-níquel-cádmio, obtida a partir de um eletrólito contendo sulfato de cádmio. A partir dos potenciais de corrosão observados, foi possível concluir que a presença de 3g.dm^{-3} de sulfato de cádmio no banho de zinco-níquel com sulfatos resulta na deposição de uma liga ternária de zinco-níquel-cádmio, com teor de zinco menor e uma resistência à corrosão maior quando comparadas com as ligas zinco-níquel. O potencial de repouso deste depósito é de -635 mV_{ECS}, o qual é mais alto que o potencial de corrosão do cádmio (-798 mV_{ECS}), mas mais baixo que o potencial de corrosão do aço. Então, esta nova liga de zinco-níquel-cádmio tem uma compatibilidade galvânica com muitos metais que necessitam proteção, incluindo o aço e o alumínio. Quando o aço é protegido com uma liga zinco-níquel-cádmio, a sobrepotencial (sobrepotencial galvânico) é, aproximadamente de 100 mV ou menor, comparada ao sobrepotencial de -670 mV_{ECS} quando a liga zinco-níquel protege um substrato de aço.²⁷

Nas ligas de Zn-Ni obtidas na

Figura 16, os potenciais de circuito aberto são apresentados na Tabela 12 com os respectivos percentuais de níquel. Estes potenciais quando comparados com o potencial de circuito aberto de -780 mV_{ECS} da fase (γ), obtido por Popov e seus colaboradores²⁷, caracterizam a presença dessa fase intermediária. Os potenciais de circuito aberto das ligas obtidas na Tabela 12 são menos nobres que o potencial das ligas ternárias de Zn-Ni-Cd obtidas em meio de sulfato, descritas na literatura²⁷. Os potenciais de circuito aberto da Tabela 12 são próximos ao potencial de corrosão do

cádmio ($-798 \text{ mV}_{\text{ECS}}^{27}$), embora ainda menos nobres que o potencial de corrosão do aço. Estes resultados mostram que as ligas zinco-níquel podem ser alternativas para os depósitos de cádmio quanto a proteção contra à corrosão.

4.2 ENSAIOS DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

Foram eletrodepositadas 3 amostras em cada uma das densidades de corrente escolhidas e o acompanhamento foi feito do seguinte modo:

Uma das amostras foi levada para medição de impedância após ser eletrodepositada.

As outras duas foram levadas para a câmara de névoa salina, sendo que, após 48 horas uma delas foi retirada para medida da impedância e a outra permaneceu até 480 horas, quando também foi retirada para medida da impedância. Os resultados dos ensaios de impedância eletroquímica, em solução de NaCl 3,5%, foram obtidos dentro de um período de 3 horas, na temperatura ambiente.

As amostras também foram acompanhadas pela observação das superfícies durante o ensaio de névoa salina. Os resultados de resistência e impedância foram analisados em conjunto com os resultados de névoa salina.

Como já mencionado anteriormente, as amostras como depositadas apresentaram aparência homogênea, de grãos refinados, sem defeitos ou inclusões aparentes em baixas densidades de corrente. Com 4 Adm^{-2} as camadas ficam com uma aparência cinza escura e porosas. Isto está relacionado com o aumento da densidade de corrente de deposição.

Na Tabela 13 podem ser observados os valores característicos dos diagramas de impedância obtidos para as diferentes ligas, antes e após o ensaio de névoa salina.

Tabela 13. Valores de Resistência R (Ωcm^2) e Capacitância C ($\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$) do espectro de impedância obtidos em Solução de NaCl 3.5% para as ligas Zn-Ni em relação ao teor de níquel da liga

		Tempo (h de exposição em névoa salina)					
		0		48		480	
%Ni	i ($\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$)	R	C	R	C	R	C
16,0	0,5	320	1,2	6775	63	10.163	10
16,9	2,0	5112	12	7988	6.4	22.485	285
17,3	3,0	43	1,5	532	465	6509	1155
21,5	4,0	30	11	6257	326	5680	544
23,9	5,0	20	7	1200	765	325	36

4.2.1 OBSERVAÇÕES ANTES DO ENSAIO DE NÉVOA SALINA

Os resultados de resistência das camadas depositadas obtidas por ensaios de impedância mostram que:

- A amostra com teor de níquel de 16% obtida em densidade de corrente de 0,5 $\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$ apresentou valores de resistência e capacitância cerca de 10 vezes menores que a amostra depositada com 2 $\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$.
- As amostras com mesmo teor de níquel, em torno de 17%, obtidas em densidades de corrente de 2,0 e 3,0 $\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$ apresentaram valores capacitivos e resistivos diferentes. Esta diferença também indica a formação de ligas de mesmo teor de níquel, mas com fases diferentes. Observa-se que a resistência praticamente diminuiu 100 vezes quando passou de 2 para 3 $\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$ e a capacitância diminuiu também 10 vezes.
- Para as ligas depositadas com densidade de corrente de 4 e 5 $\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$, com 21% de Ni e 24% de Ni, respectivamente, os valores de resistência 30 e 20 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ foram os menores encontrados.

Os resultados encontrados serão comentados, observando-se os diagramas de impedância obtidos para as ligas de zinco-níquel, antes do ensaio de névoa salina, em relação às densidades de corrente aplicadas, comparando com os resultados encontrados na literatura.

A Figura 17 mostra curva de impedância realizada em amostras depositadas com $0,5 \text{ A.dm}^{-2}$. Observam-se dois arcos capacitivos, um de alta frequência, entre 1kHz e 100 kHz e outro arco a média frequência (10 Hz).

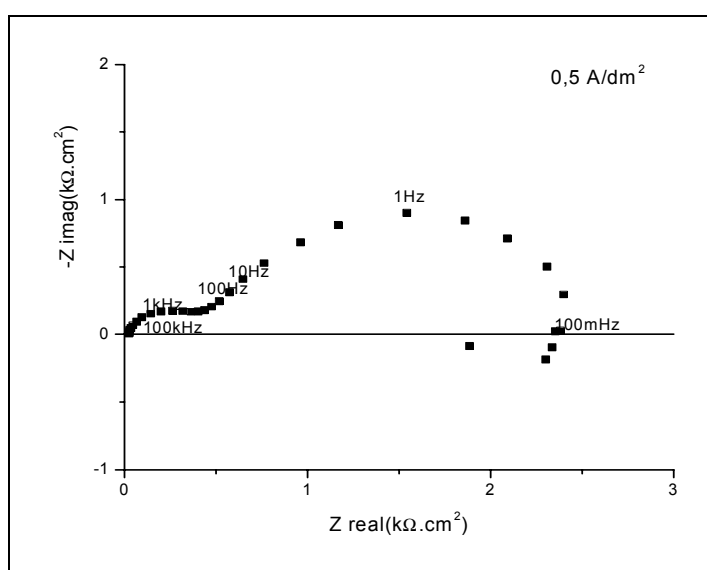


Figura 17. Curva de Impedância para liga Zn-Ni depositada com $0,5 \text{ A.dm}^{-2}$

Os arcos capacitivos a altas frequências foram interpretados por FABRI MIRANDA ⁴², durante o estudo de caracterização da codeposição das ligas zinco-níquel em meio de sulfato, como sendo a resistência de transferência de carga (R_{tc}) em paralelo com a capacitância da dupla camada (C_{dl}). A capacitância da dupla camada para os diagramas obtidos em meio sulfato variou de 1,6 a $15 \mu\text{F.cm}^{-2}$. Este foi o mesmo intervalo de capacitâncias encontrado no presente trabalho, com soluções de cloreto.

Na densidade de corrente de $2,0 \text{ A.dm}^{-2}$, conforme pode ser visto na Figura 18, o arco capacitivo a alta frequência praticamente desaparece e surge um outro a

freqüências mais baixas, menor que 1 Hz. Medidas sucessivas evidenciam a formação de um arco indutivo a freqüências menores que 0,1Hz . A 100 mHz pode ser observada uma tendência a formação de um arco indutivo a ou a possível existência deste.

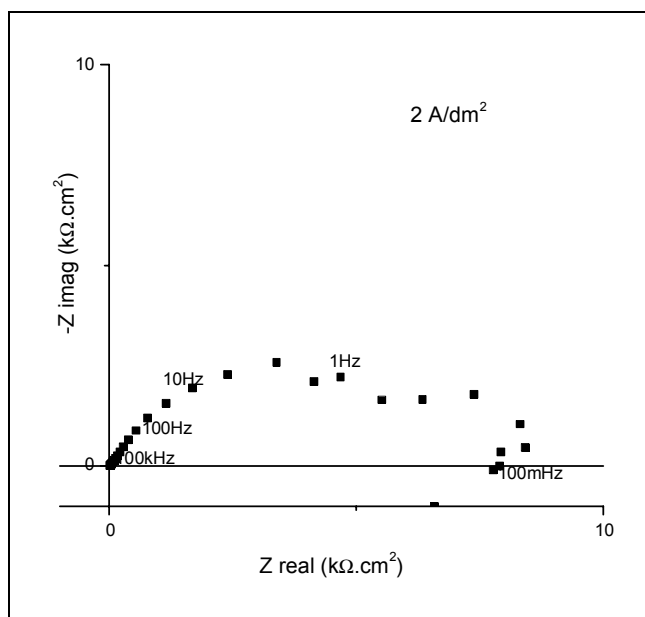


Figura 18. Curva de Impedância da liga Zn-Ni depositada com 2 A.dm^{-2}

A $3,0 \text{ A.dm}^{-2}$, a Figura 19 mostra que dois arcos capacitivos voltam a ficar evidentes, um a 10 kHz e outro a 5 Hz, com o primeiro a freqüências superiores ao obtido em $0,5 \text{ A.dm}^{-2}$. Aqui o comportamento indutivo fica mais acentuado.

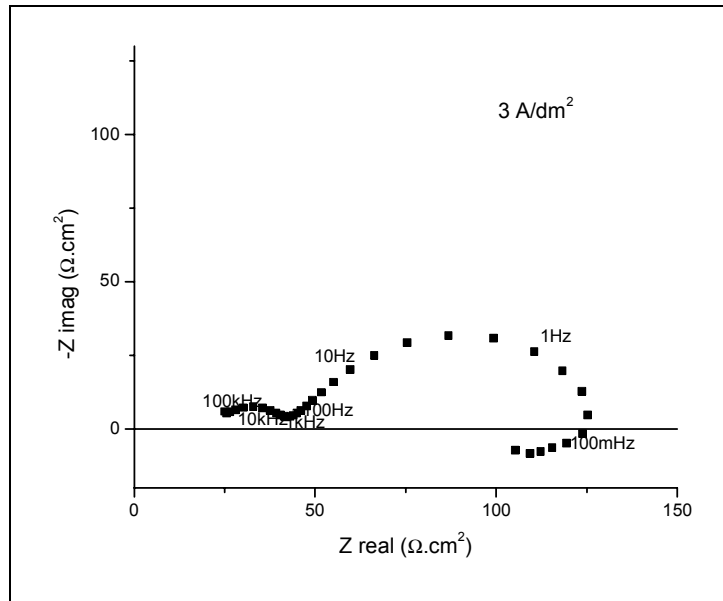


Figura 19. Curva de Impedância para a liga Zn-Ni obtida a 3 A.dm^{-2}

Para $4,0 \text{ A.dm}^{-2}$ observa-se o mesmo arco capacitivo, observado anteriormente, de frequência característica entre 10 e 1 Hz na primeira medida. Nas medidas seguintes os arcos vêm acoplados ao arco de relaxação da dupla camada e a frequência característica diminui para 1 Hz e pouca tendência a formação de um arco indutivo a 100 mHz.

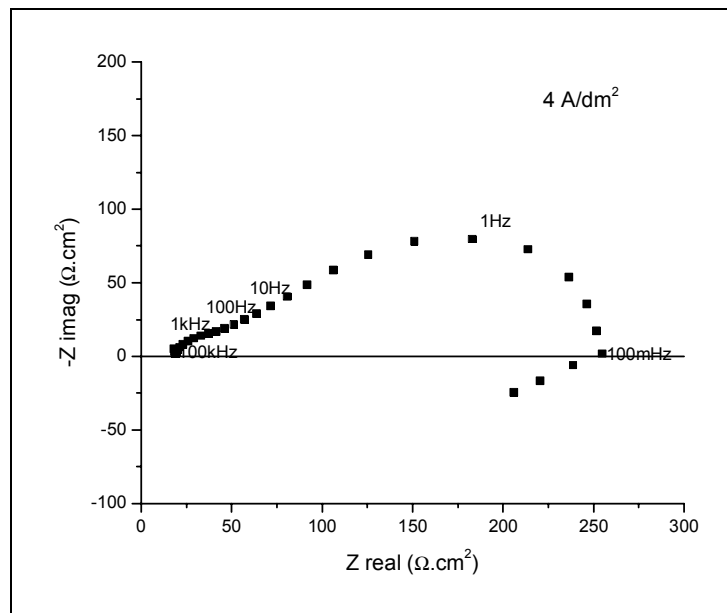


Figura 20. Curva de Impedância da liga Zn-Ni obtida a 4 A.dm^{-2}

Para as amostras obtidas a 4,0 e 5,0 A.dm⁻² o comportamento indutivo se tornou imperceptível.

Os arcos capacitivos a média e baixa frequências, obtidos na primeira medida dos ensaios, estão associados a camadas de Zn-Ni com resistências maiores, quando comparadas às resistências das camadas obtidas nos outros arcos capacitivos em baixas frequências, característicos das ligas zinco-níquel.

A formação de um arco capacitivo a frequências muito baixas foi observado nos gráficos de impedância para as ligas depositadas em 5,0 A.dm⁻², antes do ensaio de névoa salina.

CHASSAING E WIART⁴¹ no estudo de deposição das ligas zinco-níquel, indicaram ser possível que o tamanho do arco capacitivo de baixa frequência, comentado para baixas polarizações, onde teor de níquel é mais elevado e o tamanho do arco é maior, esteja ligado ao teor de níquel na liga anômala.

Como este arco capacitivo não foi observado para 0,5 A.dm⁻², Figura 17, o arco capacitivo a frequências muito baixas para as ligas depositadas em 5,0 A.dm⁻², pode ser um arco característico do substrato de aço SAE4130, que apresenta também um arco a baixíssimas frequências, em meio de NaCl 5%, com altos valores de impedância, devido à porosidade inerente ao depósito em altas densidades de corrente.

Os diagramas de impedância também mostram tendências à formação de arcos indutivos em baixas frequências para as densidades de corrente de 2,0; 3,0 e 4,0 A.dm⁻².

Na presença de um arco indutivo, o valor da resistência de polarização é diferente do valor da resistência de transferência de carga. O decréscimo da resistência de polarização confirma que o meio de cloreto pode dissolver os compostos presentes na superfície do depósito de zinco-níquel e tende a inibir a formação de filmes de produtos de corrosão, portanto favorecendo a corrosão da camada.

FABRI MIRANDA⁴², no estudo da deposição das ligas zinco-níquel, observa a presença de 4 arcos no início da região de codeposição anômala para as ligas de zinco-níquel obtidas a partir de eletrólito de sulfato, a médias e baixas frequências.

Nos diagramas obtidos a altas polarizações catódicas, na região de codeposição anômala, ao contrário da região do início de codeposição anômala, mostra somente três arcos a media e baixas frequências, um de natureza indutiva e os outros dois capacitivos.

Comparando a variação da composição química dos depósitos obtidos a várias densidades de corrente, podemos verificar um comportamento típico para as ligas conforme o teor de níquel em sua composição.

4.2.2 OBSERVAÇÕES COM 48 HORAS DE ENSAIO DE NÉVOA SALINA

Fazendo uma comparação entre as ligas obtidas com 0,5 e 2,0 A.dm⁻², ambas com 16% e 17% de níquel, respectivamente, observa-se que, as duas ligas possuem uma resistência na ordem de 10³ Ωcm²; e enquanto que, para a liga depositada com 0,5 A.dm⁻², houve um aumento significativo da resistência e da capacitância, para a liga a 2,0 A.dm⁻², houve um pequeno aumento da resistência e a capacitância reduziu a metade.

Os valores de resistência e capacitância mais elevados, após 48h para as ligas obtidas com 0,5 A.dm⁻² pode estar relacionado com a formação de produtos de corrosão da rápida dissolução da fase rica em zinco e até da exposição de uma fase intermediária mais rica em níquel. A resistência da fase formada a 0,5 A.dm⁻² pode estar associada a um depósito de grãos mais refinados que permanece com maior estabilidade ao longo deste período corrosivo e forma um filme barreira protetor, com pouco produto de corrosão de dissolução de zinco.

Em baixas densidades de corrente, a deposição de zinco fica inibida pelo baixo valor do potencial, inerente a baixa densidade de corrente. Estas camadas oferecem uma baixa proteção galvânica ao substrato de aço, o que pode ser atribuído a uma fase rica em níquel, porque atuam principalmente como uma barreira de proteção, que se corrói mais lentamente.

Em densidades de correntes mais elevadas o teor de níquel aumenta, mas também aumenta a evolução de hidrogênio e conseqüentemente os depósitos obtidos à densidade de corrente mais alta que $2,0 \text{ Adm}^{-2}$ são, inerentemente, mais porosos.³¹

Com densidade de corrente de $2,0 \text{ Adm}^{-2}$, Figura 18, para a liga com teor de níquel de 17%, o pequeno aumento da resistência e a diminuição da capacitância são evidências de formação de um filme protetor, durante o ensaio de névoa salina.

Para uma liga com igual teor de níquel, porém depositada com uma densidade de corrente maior, de 3 A.dm^{-2} , Figura 19, o comportamento muda significativamente. Há um aumento da resistência com notável aumento da capacitância que pode estar associado à dissolução de uma fase menos estável, rica em zinco e formação de produtos de corrosão ou também a um aumento da área superficial microscópica devido a porosidade, inerente ao aumento da densidade de corrente. Vale ressaltar a diferença de comportamento das fases das ligas formadas, atribuído ao aumento da densidade de corrente.

Para as ligas obtidas com $4,0$, Figura 20, e $5,0 \text{ A.dm}^{-2}$, o aumento do valor da resistência e simultaneamente do valor capacitivo pode estar relacionado com um enriquecimento de níquel na superfície e também formação de produtos de corrosão que formam uma barreira protetora. Este efeito poderia ser comparado a um comportamento de uma deposição normal desta faixa de densidade de corrente, onde a proteção se dá por um filme barreira de níquel e não como uma proteção galvânica.

Nos ensaios de impedância, após 48 horas de névoa salina, podemos salientar, com base na Tabela 13, que, na liga depositada com $0,5 \text{ A.dm}^{-2}$ observa-se a formação de arcos capacitivos não tão bem definidos a 1Hz. Não há indicações de arco indutivo, como pode ser visto na Figura 21.

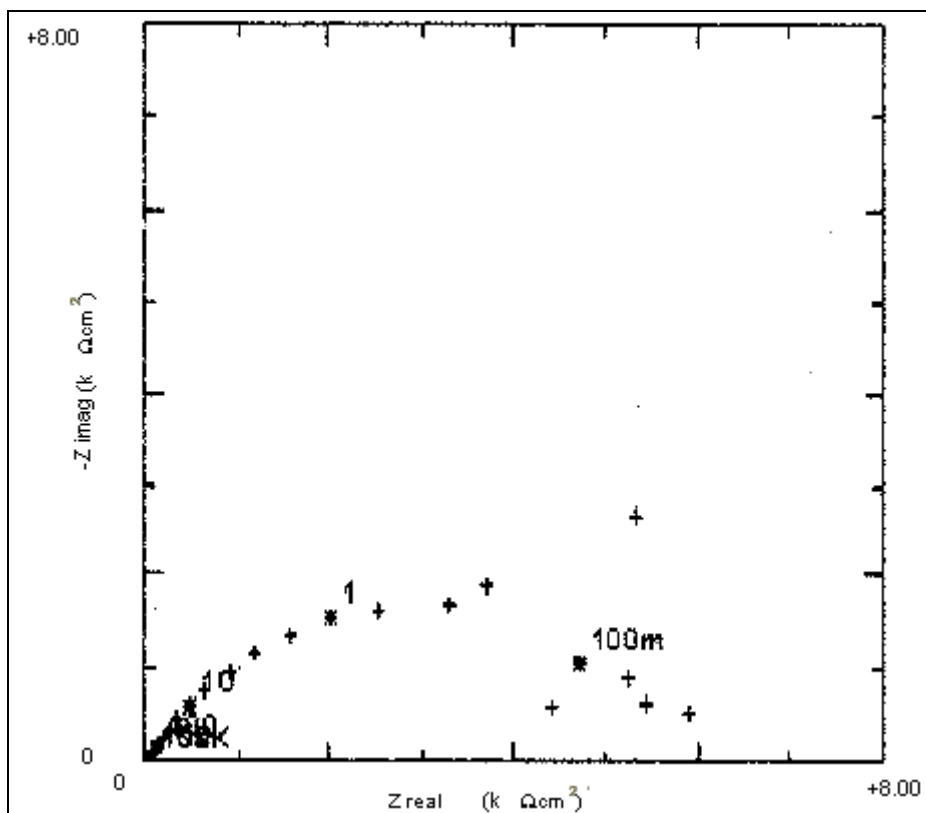


Figura 21. Curva de Impedância para a liga Zn-Ni depositada com $0,5 \text{ A.dm}^{-2}$, após 48 h de névoa salina

Para a liga depositada com $2,0 \text{ A.dm}^{-2}$ observa-se apenas um arco capacitivo bem definido com frequência entre 10 e 1 Hz e uma tendência muito pouco definida para o arco indutivo.

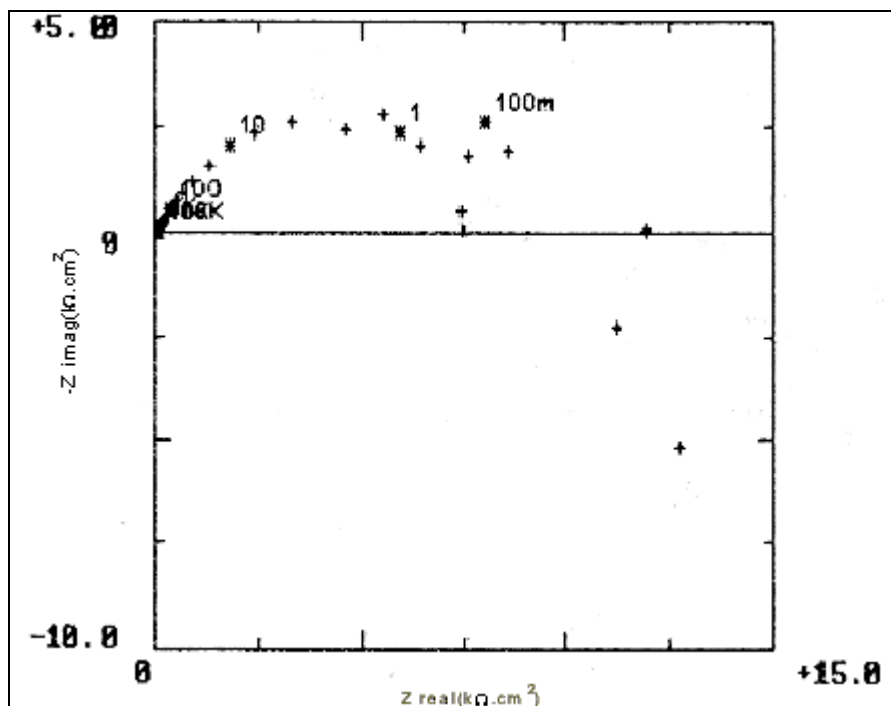


Figura 22. Curva de Impedância para a liga Zn-Ni depositada com 2 A.dm^{-2} , após 48 h de névoa salina

Para as amostras depositadas com $3,0 \text{ A.dm}^{-2}$ observa-se o arco capacitivo na Figura 23, bem definido a 1Hz e uma tendência para um arco indutivo a mais baixa frequência.

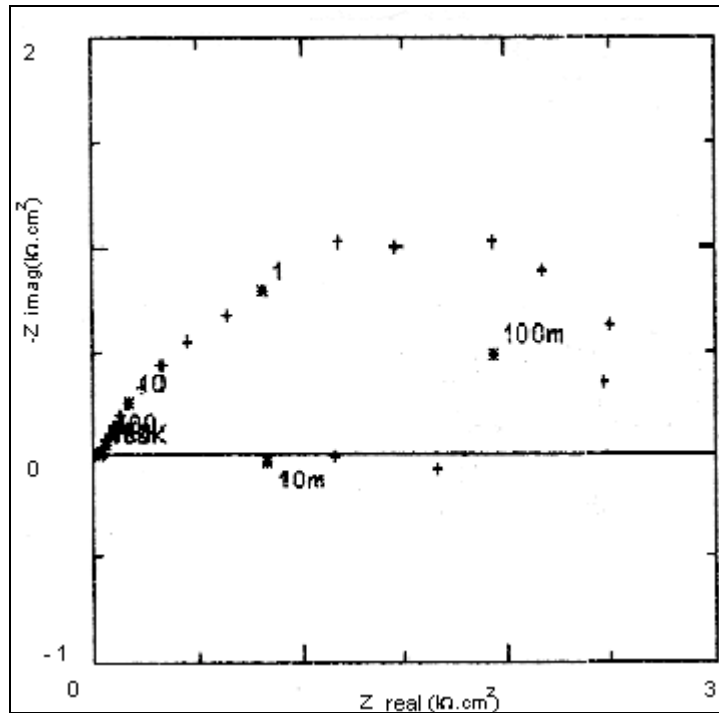


Figura 23. Curva de Impedância para a liga Zn-Ni depositada com 3 A.dm^{-2} , após 48 h de névoa salina.

Nas amostras depositadas com e $4,0 \text{ A.dm}^{-2}$, os arcos capacitivos se apresentam com pouca definição, conforme Figura 24, e não há evidências de formação de arco indutivo e na deposição da amostra com $5,0 \text{ A.dm}^{-2}$, conforme pode ser observado na Figura 25, um arco capacitivo se apresentou bem definido a 100 mHz.

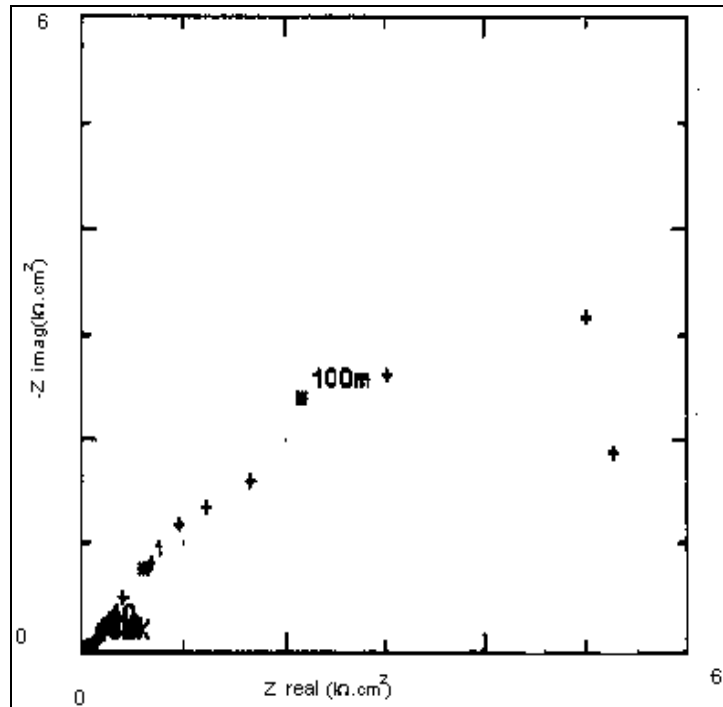


Figura 24. Curva de Impedância para a liga Zn-Ni depositada com 4 A.dm^{-2} , após 48 h de névoa salina.

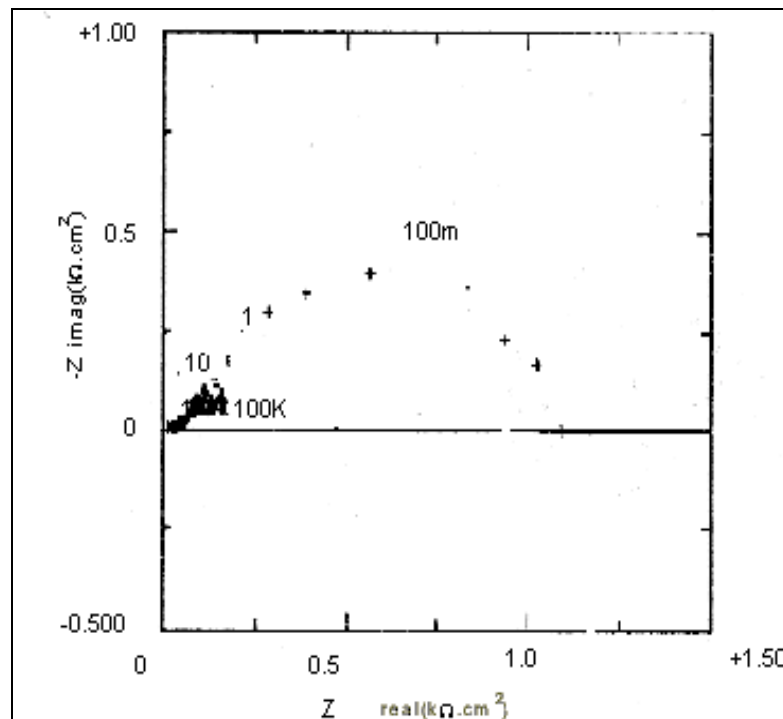


Figura 25. Curva de Impedância para a liga Zn-Ni depositada com 5 A.dm^{-2} , após 48 h de névoa salina

4.2.3 OBSERVAÇÕES COM 480 HORAS DE ENSAIO DE NÉVOA SALINA

O aumento notável da resistência e da capacitância para a liga de 2,0 A.dm⁻² indicam que a proteção do substrato está se dando pelo efeito barreira dos produtos de corrosão do zinco.

Embora apenas com 16% de níquel, a liga formada com 0,5 A.dm⁻² apresenta um aumento significativo da resistência que não é atribuído a formação de produtos de corrosão do zinco, devido ao baixo valor capacitivo, mas sim ao de um filme barreira protetor que pode estar associado a uma fase rica em níquel formada durante a deposição da liga.

Embora se verifique um aumento na resistência da liga depositada com 3,0 A.dm⁻², há também um aumento notável da capacitância, de 465 μF.cm⁻² para 1155 μF.cm⁻², quando supostamente poderá estar exposta uma fase intermediária rica em níquel mais estável, protetora, e também ao efeito barreira provocado por produtos de corrosão de uma fase menos estável rica em zinco.

Para as ligas de 4 e 5 A.dm⁻² a diminuição da resistência provavelmente está associada a porosidade e defeitos na camada depositada.

Neste período também aparecem alguns pontos localizados de corrosão vermelha que permanecem quase que inalterados por um período de 480 horas, enquanto a corrosão branca vai aumentando gradualmente. O aparecimento desta corrosão vermelha pode estar associado a pequenos defeitos ou imperfeições na fase rica mais nobre, rica em níquel, que se comportariam como sítios anódicos, favorecendo o rápido desenvolvimento da corrosão vermelha, conforme se pode observar nos resultados da baixa resistência na Tabela 13.

O restante das amostras após 1032 horas apresentava produtos de corrosão branca e as amostras depositadas com 0,5; 4,0 e 5,0 A.dm⁻² apresentaram escorrimento de produtos de corrosão vermelha e indicações de corrosão por frestas na região isolada com verniz. A amostra de 2,0 A.dm⁻² apresenta manchas sugerindo um início da corrosão por fresta na área isolada do corpo de prova.

Em 1032 horas de ensaio, a corrosão branca estava distribuída junto com a corrosão vermelha em áreas localizadas dos corpos de prova de 4 e 5 A.dm⁻².

4.3 ENSAIOS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Como podemos observar, através da Figura 26 e Figura 27, o depósito de zinco-níquel apresenta característica lamelar, com pequenas trincas e áreas de diferentes colorações que podem estar associadas a diferenças de composições das fases.

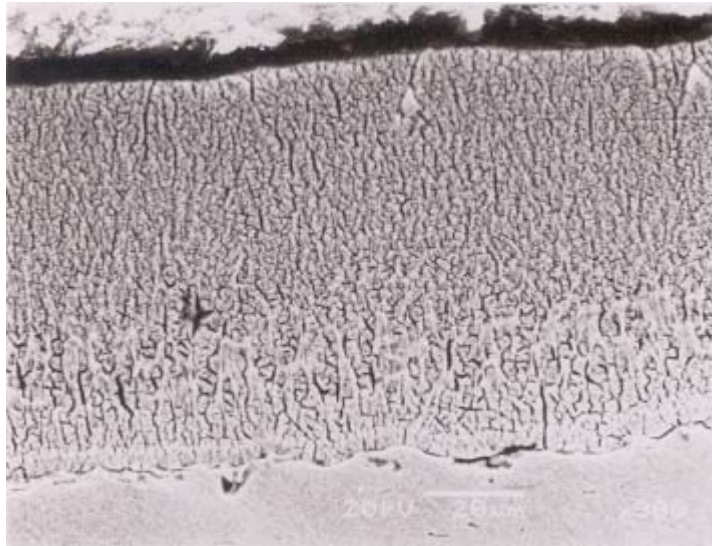


Figura 26 Depósito de zinco-níquel com $2,5 \text{ A.dm}^{-2}$, ânodos de grafite, pH 5,4, durante 1 hora de deposição a 25°C . Aumento de 300x.



Figura 27. Imagem de elétrons secundários da seção transversal do depósito da liga Zn-Ni com $2,5 \text{ Adm}^{-2}$, pH=6,2 . Aumento de 1600x.

As análises por microsonda de elétrons secundários realizadas para este depósito obtido com ânodos de grafite indicaram a presença de carbono, oxigênio, níquel e zinco. Os teores de níquel encontrados foram de 35, 41 e 86%, nos quatro pontos verificados, e também observou-se ausência de cloro em todos os pontos analisados.

Em uma outra amostra depositada nas mesmas condições, porém utilizando ânodos de zinco-níquel pode-se observar as mesmas características de depósito lamelar e o crescimento destes depósitos na forma de dendritas, Figura 28.

A formação destas dendritas vem aumentar bastante a área superficial depositada e está presente tanto nos depósitos obtidos com ânodos de zinco-níquel como no depósito obtido com ânodo de grafite. As dendritas ficam mais acentuadas para os depósitos obtidos com ânodos de zinco-níquel.

O resultado da análise em um ponto sobre a dendrita da liga depositada com ânodos de grafite apresenta teor de níquel de 35,6%.



Figura 28. Imagem de elétrons secundários da seção transversal do depósito da liga Zn-Ni com $2,5 \text{ Adm}^{-2}$ com ânodos de zinco e níquel, $\text{pH} = 6,2$. Aumento de 1100x

Na análise realizada sobre um ponto na dendrita da liga obtida com ânodos de zinco-níquel da seção transversal da Figura 28 foi encontrado um valor de níquel de 22% e a presença de zinco, oxigênio, cloro, silício e ferro. Uma medição em um

ponto mais próximo do substrato apresentou Níquel, Zinco, Cloro e Ferro, mas não apresentou oxigênio. O teor de níquel neste ponto foi de 19%.

4.4 ENSAIOS DE MICRODUREZA DAS LIGAS ZINCO-NÍQUEL

Os ensaios de microdureza ficaram dificultados porque os depósitos eram muito frágeis e quebradiços.

Medições de microdureza, foram realizadas com carga de 50g, em amostras depositadas com $2,5 \text{ Adm}^{-2}$, que é uma densidade de corrente intermediária, dentro da faixa recomendada para deposição¹⁰, com diferentes tipos de ânodos. Os resultados encontrados são descritos na Tabela 14.

Tabela 14 . Variação da microdureza das ligas zinco-níquel em relação ao tipo de ânodo utilizado na deposição a $2,5 \text{ A.dm}^{-2}$.

TIPO DE ÂNODO	MICRODUREZA (HV)
ZINCO/NÍQUEL	227
ZINCO	355
GRAFITE	398
NÍQUEL	427

Para ligas depositadas utilizando ânodos de zinco-níquel, as amostras depositadas com $1,0$ e $2,0 \text{ A.dm}^{-2}$ apresentaram valores de 400 e 303 HV respectivamente, medidas com carga de 50g . A amostra obtida com $3,0 \text{ A.dm}^{-2}$, nas mesmas condições e contendo 17% de níquel, apresentou um valor de microdureza de 292 HV . Outra liga obtida também a $3,0 \text{ A.dm}^{-2}$ com ânodos de grafite apresentou um valor de microdureza maior, em torno de 484 HV .

Os resultados da Tabela 14 indicam que a natureza do ânodo exerce uma influência sobre a dureza da liga formada, sugerindo que a reação anódica pode interferir no depósito formado.

A Tabela 15 apresenta os valores de microdureza dos depósitos com diferentes ligas. Observou-se que o aumento do teor de níquel provoca o aumento da dureza das ligas.

Os resultados da Tabela 14 e da Tabela 15 indicam que pode haver uma relação entre o ânodo utilizado na eletrodeposição e o teor de níquel presente na liga depositada.

Tabela 15. Variação da Microdureza em relação ao teor de níquel da liga ²⁶

% Ni	% Zn no depósito	Dureza Vickers (HV) Com carga de 50 g
23	77	450
18	82	370
14	86	330
10	90	300

4.5 ENSAIOS DE TENSÃO DO ELETRODEPÓSITO

Os ensaios realizados em densidade de corrente de 2,5 e 3,5 A.dm⁻² e pH 6.0 apresentaram resultados de tensão de tração em torno de 20,68 MPa. O teor de Ni nestes depósitos foi de 24%. Um ensaio nas mesmas condições com densidade de corrente de 1,5 A.dm⁻² apresentou tensão de compressão no depósito, após 30 minutos de eletrodeposição (3,39 MPa).

Um ensaio comparativo, com densidade de corrente de 4,0 A.dm⁻², foi realizado com uma solução de banho de cádmio cianetado e sem aditivos, utilizada na aviação. A tensão no depósito após 30 minutos de eletrodeposição foi zero.

Conforme a literatura, depósitos de zinco (ou de outros metais) com tensões de compressão melhoram o limite de fadiga do aço, enquanto depósitos tensionados em tração reduzem este limite. Um depósito contendo 17% de Ni, obtido a partir de

uma solução de sulfamato, apresentou uma tensão de tração de 3,45 MPa, quando o pH da solução era de 2.6, enquanto outro com 10% de Ni, apresentou uma tensão de tração de 19,3 MPa, quando o pH da solução foi aumentado para 3.8. Tensões de compressão em torno de 3,45 MPa foram encontradas para depósitos contendo de 6,5 a 9,5% de Ni. A tensão passou a ser de tração e alcançou um nível de 34,5 Mpa quando o teor de níquel do depósito alcançou 15%, mas foi reduzido quando o pH foi aumentado para 3.8. ⁴³

Isso indica que as tensões de tração podem ser provocadas pelo aumento do teor de níquel no depósito, mas que também podem ser alteradas ou inibidas pelas condições de deposição como densidade de corrente e pH.

5 CONCLUSÕES

- A deposição da liga zinco-níquel é anômala para toda a faixa de densidade de corrente considerada, pois o zinco se deposita em maior quantidade que o níquel.
- A proteção galvânica que as ligas zinco-níquel conferem ao substrato se deve a estabilidade de uma fase rica em zinco, formada durante a deposição da liga.
- As ligas formadas a partir de eletrólito contendo cloreto de amônio e ácido bórico apresentam teores mais elevados de níquel do que as ligas formadas através de eletrólitos contendo sulfatos ou outros eletrólitos sem ácido bórico.
- O aumento da densidade de corrente de deposição, a partir de $1,0 \text{ A.dm}^{-2}$, aumenta o teor de níquel na liga depositada e também aumenta a porosidade do depósito.
- Depósitos obtidos a partir do eletrólito de zinco-níquel sugerido pela Boeing, sem aditivos, formam ligas não protetoras com teor de níquel maior que 21%.
- As ligas obtidas neste estudo apresentam área superficial efetiva considerável devido ao tipo de deposição dendrítica da camada, sendo recomendáveis também como um bom ancoramento para sistemas de pintura.
- Os depósitos mais protetores foram os obtidos com $2,0$ e $3,0 \text{ A.dm}^{-2}$, com 17% de níquel .
- O depósito de zinco-níquel mais adequado para a substituição do depósito de cádmio poderia ser o obtido com $2,0 \text{ A.dm}^{-2}$, porque possui melhor resistência à corrosão, menor volume de produtos de corrosão se comparado com o depósito obtido a $3,0 \text{ A.dm}^{-2}$, e porosidade suficiente para permitir o alívio de hidrogênio.

- As ligas que apresentaram maior resistência à corrosão após 480 horas de ensaio de névoa salina foram as depositadas com 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 A.dm⁻².
- Todos os depósitos realizados com ânodos de grafite apresentaram carbono nos depósitos.
- Os depósitos de zinco-níquel obtidos neste estudo e avaliados na seção transversal apresentaram uma característica lamelar, já observada em outras ligas. O crescimento do depósito é em forma de dendritas, que contribuem para o aumento da área superficial do mesmo.
- A microdureza das ligas de zinco-níquel varia com o tipo de ânodo utilizado na eletrodeposição, sendo o ânodo de níquel puro, o que produz camadas mais duras.
- O aumento do teor de níquel das ligas provoca o aumento da dureza das ligas
- A tensão de tração dos depósitos de zinco-níquel, obtidos dentro da faixa de densidade de corrente recomendada para deposição está dentro da faixa de tração aceitável pela BOEING para os eletrodepósitos em aços de baixa liga e alta resistência.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O estudo aqui apresentado sobre a deposição das ligas zinco-níquel, como um depósito viável para a substituição do cádmio, na indústria e na aviação, propõe ainda estudos complementares, tais como:

1. O estudo mais detalhado da curva de dissolução anódica para a investigação da possível presença outros picos anódicos além dos observados neste estudo.
2. Avaliar a possibilidade de eletrodepositar ligas zinco-níquel sobre substratos de alumínio e suas ligas
3. Estudar detalhadamente a influência dos diferentes ânodos, utilizados no processo de eletrodeposição, sobre a formação da liga zinco-níquel.
4. Avaliar e estudar a possibilidade de se obter depósitos consistentes utilizando-se a técnica de eletrodeposição por esfregamento da solução sobre o cátodo, fora do tanque. Isto possibilitaria a proteção das peças sem que fosse necessária sua remoção até uma oficina de galvanoplastia.
5. Avaliar e estudar a compatibilidade das ligas zinco-níquel com sistemas de pintura que utilizam um fundo epóxi e acabamento de tinta à base de resina poliuretano, sistema hoje utilizado na pintura de aeronaves, através de ensaios de corrosão, impedância eletroquímica e ensaios de aderência.
6. Estudar a passivação das ligas com diferentes cromatizantes, utilizando a técnica de impedância eletroquímica.
7. Estudar a suscetibilidade dos aços de baixa liga e alta resistência à fragilização por hidrogênio, quando banhados com a formulação para banho de zinco-níquel, a partir de cloretos, estudada neste trabalho.
8. Estudar o comportamento dos metais zinco e níquel, das águas servidas dos processos de eletrodeposição da liga zinco-níquel, frente ao tratamento de precipitação convencional utilizado nas estações de tratamento de efluentes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ CROTTY, DAVID E GRIFFIN, ROBERT. Performance Characteristics of Zinc Alloys. **Plating and Surface Finishing Magazine** . Vol.84, No. 4.Apr/1997.
- ² S.R. RAJAGOPALAN, **Electrodeposition of Nickel-Zinc Alloys**, Materials Science Div., National Aeronautical Laboratory, Bangalore, India.
- ³ The BOEING COMPANY, **Boeing Environmental and Materials/Process Efforts**, 1999.
- ⁴ ROTHSTEIN, MARC L., Electrochemical Corrosion Measurements For The Metal Finishing Industry. **Plating and Surface Finishing**, Nov./1986.
- ⁵ LOWENHEIM, FREDERICK A., Modern Electroplating, **The Electrochemical Society**, Inc., 3.ed. New York, 1974.
- ⁶ G. BARCELÓ, J. GARCIA, M. SARRET, C. MÜLLER, J. PREGONAS. Properties of Zn-Ni Alloy Deposits from Ammonium Baths. **Journal of Applied Electrochemistry** 24. 1249-1255. 1994.
- ⁷ D. E. HALL. Electrodeposited Zinc-Nickel Alloy Coatings- A Review. **Plating and Surface Finishing**. Nov/1983.

⁸ N.S.GRIGORYAN, V.N. KUDRYAVTSEV, P.A. ZHDAN, I. Y. KOLOTYRKIN, E.A. VOLYNSKAYA, AND T.A. VAGRAMYAN, **Zasch. Met.**, 25,288 1989.

⁹ WEI, ZIDONG. Selection of an Anode for Acid Zinc-Nickel Electroplating. **Metal Finishing**. Department of Chemical Engineering, Shandong University of Technology, Jinan, China., Vol. 97, No. 2. . Feb/1999.

¹⁰ BOEING: Zinc-Nickel Alloy, **BAC 5637**

¹¹ M. HANSEN, **Constitution of Binary Alloys**, New York, McGraw –Hill, p. 520 e 1059. 1959.

¹² C. KARWAS E T. HEPEL. **Journal of Electrochemical Society**, Vol. 135, 839. 1988.

¹³ Wright, D.A. et al. , Verification of the Development of low Hydrogen Embrittling Zinc-Nickel Electroplate by Low Strain Rate Testing. **Metal Finishing**, Vol.93, No.4. 1995.

¹⁴ M.M. YOUNAN AND T. OKI, Nagoya University, Japan; M.A. ARAFAT AND A.T. EL-MALLAH, National Research Center, Dokki, Cairo, Egypt. Influence of Electrolyte and Pure Iron Anodes on Zinc-Nickel-Iron Deposition. **Metal Finishing**, Vol.94, No.6.June/1996.

¹⁵ R. G. BAKER AND C. A . HOLDEN Zinc-Nickel Alloy Electrodeposits: Rack Plating. **Plating and surface Finishing**, Mar/1985.

¹⁶ G.D. WILCOX, D. R. GABE, Electrodeposited Zinc Alloy Coatings, **Corrosion Science**, 1993.

¹⁷ E.J. ROEHL, U.S. patent 33,420,754 (Jan. 7, 1969)

¹⁸ E.J. ROEHL E H. R. DILLON, U.S. patent 3,558,442 (Jan 26, 1971)

¹⁹ ASM HANDBOOK, **Alloy Phase Diagrams**, ASM International, Vol.3. 1992.

²⁰ M. KURACHI, K. FUJIWARA E T. TENAKA, Proc. Cong. Int. Union Electrodeposition Surf. Finishing., N. Ibl, ed., p.152 .1973.

²¹ S. R. RAJAGOPALAN, **Metal Finishing**, 70,52 Dec/1972.

²² H. TSUJI E KAMITANI, Proc. AES 69th Annual Conference, paper P-2. June 20-24/1982.

²³ BROOMAN, E. W. Corrosion Behavior of Environmentally Acceptable Alternatives to Cadmium and Chromium Coatings-Cadmium, Part II- **Metal Finishing**, Vol.98, No.6, Jun/2000.

²⁴ BRENNER, ABNER., **Electrodeposition of Alloys, Principles and Practices.** London, Academic Press, Vol. I e II. 1963.

²⁵ R. RAMANAUSKAS, L. MULESHKOVA, L. MALDONADO AND P. DOBROVOLSIS. Characterization Of The Corrosion Behavior Of Zn And Zn Alloy Electrodeposits: Atmospheric And Accelerated Tests. **Corrosion and Science – The Journal of Environmental Degradation of Materials and its Control.** Pergamon. Volume 40, N°2/3. 1998.

²⁶ G. RAMESH BAPU, G. DEVARAJ, J. AYYAPPARAJU E R. SUBRAMANIAN. Electrodeposition of Zinc-Nickelç Alloys. **Metal Finishing Magazine.** Feb/1987.

²⁷ ANAND DURAIRAJAN, BALA S. HARA, RALPH E. WHITE, BRANKO N. POPOV. Development of a New Electrodeposition Process for Plating of Zn-Ni-X (X=Cd,P) Alloys. Department of Chemical Engineering University of South Carolina, Columbia. **Journal of Electrochemical Society**, Vol. 147, No.5. May/2000.

²⁸ E.W. BROOMAN, Corrosion Behavior of Environmentally Acceptable Alternatives to Cadmium and Chromium Coatings: Cadmium, Part I, **Metal Finishing**, Vol.98, NO.4. April/2000.

²⁹ KARWAS, CHRISTOPHER AND HEPEL, TADEUSZ. Morphology and Composition of Electrodeposited Cobalt-Zinc Alloys and the Influence of Boric Acid. Department of Chemistry and Institute of Colloid and Surface Science, Clarkson University, Postdam, New York 13676. **Journal of Electrochemical Society.**, Vol.136, No. 6, June/1989.

³⁰ Y. P. LIN & J.R, SELMAN, **Journal of Electrochemical Society**, 140, 1299. 1993

³¹ A. KRISHNIYER, M. RAMASUBRAMANIAN, B. N. POPOV & R.E. WHITE. Electrodeposition & Characterization of a Corrosion Resistant Zinc-Nickel-Phosphorous Alloy. **Plating and Surface Finishing**, Vol. 86, No. 1. Jan/1999.

³² R. FRATESI, G. ROVENTI E L. FEDRIZZI. Preceedings of the XXIII A .I.M. National Congress. Ancona, Italy, p.417. Sep/1990.

³³ M.R. LAMBERT et al. SAE Technical Paper SeriesNo. 831817. Detroit, MI, 1983, p.81.

³⁴ J.P.HOARE. On The Role of Boric Acid in Watts Bath **Journal of Electrochemical Society**, Vol 133, No. 12 (2491), Dez /1986.

³⁵ J.P.HOARE. **Journal of Electrochemical Society**., Vol 134, No. 12, Dez/1987.

³⁶ KAZUO KONDO, MITSUNORI YOKOYAMA, AND KUNIO SHINOHARA. Morphology Evolution of Zinc-Nickel Binary Alloys Electrodeposited with Pulse Current. **Journal of Electrochemical Society**. Vol 142, No. 7, July/1995.

³⁷ BARCELÓ G., GARCÍA E., SARRET M., MÜLLER C.. Characterization of zinc-nickel alloys obtained from an industrial chloride bath". **Journal of Applied Electrochemistry**. 28. 1113-1120. 1998.

³⁸ FEDRIZZI L., CIAGHI L., BONORA P., FRATESI R., ROVENTI G.. Corrosion Behavior of Electrogalvanized Steel in Sodium Chloride and Ammonium Sulfate Solutions; a Study by E.I.S. **Journal of Applied Electrochemistry**. 22. 247-254. 1992

³⁹ Metals Handbook, **Metallography and Microstructures**, Ninth Edition, Volume 9, página 488.

⁴⁰ HSU, GRACE F. , Zinc-Nickel Alloy Plating: An Alternative to Cadmium. **Plating and surface Finishing**. Apr/1984.

⁴¹ CHASSAING, E. E WIART, R. . Electrocrystallization Mechanism of Zn-Ni Alloys in Chloride Electrolytes. **Electrochimica Acta**, Vol. 37. N.3, pp: 545-553.1992.

⁴² FABRI MIRANDA, F.J.. **Etude du Mécanisme de L'Électrocrystallisation des Alliages Zn-Ni en Milieu Sulfate**. Thèse du Doctorat de L'Université PARIS VI. 1996.

⁴³ SAFRANEK, H. WILLIAN, **The Properties of Electrodeposited Metals and Alloys**, AESF, Second Edition. 1986.