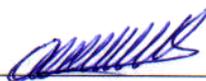


ELETRODEPOSIÇÃO DE Zn-Ni-P E Zn-Fe-P: PROPRIEDADES
ANTICORROSIVAS E ESTUDO DA INCORPORAÇÃO DE P

Alberto Pires Ordine

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS
EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:



Prof. Oscar Rosa Mattos, D. Sc.



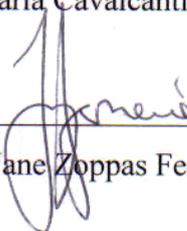
Dra. Susana Losada Díaz, D. Sc.



Prof. Oswaldo Esteves Barcia, D. Sc.



Profª Tânia Maria Cavalcanti Nogueira, D. Sc.



Profª Jane Zoppas Ferreira, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

MARÇO DE 2004

ORDINE, ALBERTO PIRES

Eletrodeposição de Zn-Ni-P e Zn-Fe-P:
propriedades anticorrosivas e estudo da
incorporação de P [Rio de Janeiro] 2004

VII,128p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, D. Sc.,
Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2004)

Tese – Universidade Federal do Rio de
Janeiro, COPPE

1. Eletrodeposição de Zn-Ni-P e Zn-Fe-P

I. COPPE/UFRJ

II. Título (série)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a CAPES, ao CNPq e a FAPERJ pelo apoio financeiro fornecido para o desenvolvimento desta tese.

A Susana que sempre me ajudou muito durante o desenvolvimento experimental da tese e na discussão de resultados.

A Isabel e Oscar pela cuidadosa orientação e pela oportunidade de um valioso aprendizado.

Aos componentes da banca pelo interesse e contribuição ao trabalho.

Aos técnicos Edilea e Hélio por toda ajuda em várias etapas do trabalho.

A José Roberto, Márcia e Reinaldo pelas análises de MEV.

Ao IPEN/USP e ao Instituto de Física –USP, pela colaboração com análises de difração de raios-X.

A Lídia pela ajuda com as análises de difração de raios-X.

Aos amigos do laboratório, do departamento, aos meus amigos inseparáveis e familiares, pela alegria de compartilhar esta conquista tão importante. A todos, obrigado pelo carinho e amizade.

Aos queridos Cintia, Eliane, Carlos e Augusto pelo incentivo de todo dia.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D. Sc.)

ELETRODEPOSIÇÃO DE Zn-Ni-P E Zn-Fe-P: PROPRIEDADES
ANTICORROSIVAS E ESTUDO DA INCORPORAÇÃO DE P

Alberto Pires Ordine

Março/2004

Orientadores: Oscar Rosa Mattos
Isabel Cristina Pereira Margarit

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Depósitos de Zn-Ni-P e Zn-Fe-P foram produzidos por eletrodeposição sobre aço ao carbono e submetidos a ensaio acelerado de corrosão. Investigou-se a morfologia, a composição e a estrutura dos depósitos. Seu desempenho à corrosão foi avaliado, com e sem a aplicação de um esquema de pintura. Observou-se uma dependência do desempenho com a composição e a estrutura do depósito de liga e com a formação de trincas durante o ensaio acelerado. Numa segunda abordagem do trabalho, utilizando o eletrodo de disco rotatório, técnicas de polarização e de impedância eletroquímica, a cinética de incorporação de P em ligas Ni-P foi investigada. Os resultados experimentais permitiram sugerir que a reação ocorre em duas etapas: a redução de H_2PO_2^- a uma espécie intermediária tendo H^+ como catalisador, e a redução de Ni^{2+} a Ni metálico, levando à conversão da espécie intermediária em P, com conseqüente incorporação à liga.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D. Sc.)

Zn-Ni-P AND Zn-Fe-P ELECTRODEPOSITION: ANTICORROSIVE
PROPERTIES AND STUDY OF THE INCORPORATION OF P

Alberto Pires Ordine

March/2004

Advisors: Oscar Rosa Mattos
Isabel Cristina Pereira Margarit

Department: Metallurgical and Materials Engineering

Zn-Ni-P and Zn-Fe-P alloys were obtained on carbon steel substrates by electrodeposition. The morphology, structure and composition of the alloys were investigated. Their corrosion behavior was evaluated by means of an accelerated corrosion test, with and without a top painting coating application. The protection mechanism could be related to the alloys composition and to the development of cracks during the test. In a second approach, a study on the kinetics of P incorporation during Ni-P alloy electrodeposition was accomplished by means of a rotating disk electrode as well as polarization techniques and electrochemical impedance. The experimental data showed that the deposition may involve two steps: the H_2PO_2^- reduction to an intermediate species, catalyzed by H^+ , and reduction of Ni^{2+} to metallic Ni, together with the conversion of the intermediate species to P.

ÍNDICE

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
II.1) Composição, estrutura e comportamento anticorrosivo das ligas	4
II.1.1) Zn-Ni e Zn-Fe	4
II.1.2) Ni-P e Fe-P	9
II.1.3) Zn-Ni-P e Zn-Fe-P	11
II.2) Eletrodeposição de Ni-P	15
CAPÍTULO III – MATERIAIS E MÉTODOS	19
III.1) Condições de eletrodeposição	19
III.2) Caracterização morfológica, de composição e estrutural dos depósitos	22
III.3) Avaliação do desempenho anticorrosivo	24
III.4) Ensaio de aderência	27
III.5) Estudo eletroquímico da eletrodeposição de Ni-P	28
III.5.1) Medidas de pH interfacial	28
III.5.2) Curvas de polarização e medidas de impedância eletroquímica	30
III.5.3) Análises de estrutura	30
CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
IV.1) Caracterização dos depósitos de liga	31
IV.1.1) Aspecto físico	31
IV.1.2) Morfologia, composição e estrutura das camadas de liga	35
IV.1.2.1) Ligas Zn-Ni-P	35

IV.1.2.2) Ligas Zn-Fe-P	46
IV.1.2.3) Ligas Zn-P	58
IV.2) Seleção das condições de eletrodeposição para os ensaios de corrosão	61
IV.3) Avaliação das propriedades anticorrosivas das ligas	64
IV.3.1) Medidas eletroquímicas dos depósitos não-pintados	64
IV.3.2) Medidas de espessura das amostras pintadas	69
IV.3.3) Medidas eletroquímicas das amostras pintadas	69
IV.3.4) Resultados do ensaio acelerado	70
IV.3.4.1) Depósitos sem pintura após ciclo de 250h	70
IV.3.4.2) Amostras pintadas após ciclo de 1500h	80
IV.3.4.3) Amostras pintadas e riscadas após ciclo de 1000h	85
IV.4) Ensaios de aderência das camadas de tinta	86
IV.5) Estudo da cinética de incorporação de P	89
IV.5.1) Medidas de pH interfacial	89
IV.5.2) Curvas de Polarização	97
IV.5.3) Medidas de impedância eletroquímica	99
IV.5.3.1) Resultados em pH 1,5	99
IV.5.3.2) Resultados em pH 4,0	109
IV.5.4) Análises de estrutura	114
IV.5.5) Discussão	115
CAPÍTULO V – CONCLUSÕES	118
CAPÍTULO VI – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	122

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Revestimentos cada vez mais resistentes à corrosão se tornam necessários devido à agressividade do meio em que são empregados e a um mercado consumidor cada vez mais exigente em relação à vida útil dos mesmos. Neste sentido, as ligas Zn-Ni e Zn-Fe são alternativas promissoras aos depósitos de Zn puro e ao aço galvanizado, porque apresentam aprimoradas propriedades mecânicas e anticorrosivas [1-5]. As ligas podem ser produzidas por galvanização à quente, aspersão térmica ou eletrodeposição e são empregadas como primeira camada de proteção de chapas de aço, principalmente na indústria de automóveis [6]. As ligas obtidas por eletrodeposição apresentam menores tensões residuais e são, portanto, menos frágeis. Além disso, pode se produzir revestimentos com variadas microestruturas e propriedades mecânicas, através do controle da composição do banho, do pH, da densidade de corrente, entre outros.

Eletrodepósitos Zn-Ni e Zn-Fe são cristalinos e, dependendo da composição dos elementos, podem apresentar mais de uma fase intermetálica. Com o objetivo de tornar a estrutura amorfa, um terceiro elemento pode ser incorporado, sendo os mais comuns fósforo (P), boro (B) ou silício (Si) [7]. Pouco se investigou sobre a incorporação de P em depósitos Zn-Ni e Zn-Fe [8-13], menos ainda sobre aqueles obtidos por eletrodeposição [8,9,13]. A estrutura somente se torna amorfa quando o teor de P é superior a 10% [14]. Neste caso, observou-se que a resistência à corrosão dos depósitos amorfos é, em geral, superior à dos cristalinos [15]. Embora a estrutura se mantenha cristalina com teores de P menores que 10%, a incorporação de P tem se mostrado capaz de refinar a microestrutura, aliviando tensões residuais e diminuindo a densidade de trincas, em comparação a depósitos isentos de P [10]. Com apenas 1% de P, já foi possível refinar a estrutura de grãos, o que também permitiu uma melhor aderência de camadas sobre o eletrodepósito [16]. Ligas não amorfas de Zn-Fe-P, mais ricas em Zn (teor > 70%), com pequenas quantidades de P (0,5%) apresentaram superior resistência à corrosão em relação a ligas Zn-Fe [8]. A co-deposição de P pode também tornar a corrosão na camada mais homogênea do que na liga binária, além de formar produtos de corrosão contendo P, que são mais efetivos em diminuir a corrosão localizada [8].

Diante dos fatos apresentados, o objetivo da tese se divide em duas abordagens. A primeira foi estudar como a incorporação de P em ligas Zn-Ni e Zn-Fe pode trazer benefícios para o desempenho anticorrosivo dos eletrodepósitos. Em função dos teores do P no depósito, pode-se ter uma estrutura amorfa ou cristalina. Mesmo a estrutura cristalina sofreu modificações devido à incorporação do P. Então, em outras palavras, nosso objetivo foi estudar como mudaram as propriedades dos depósitos em função da incorporação de P e como isso afetou o comportamento anticorrosivo do revestimento.

A segunda abordagem consistiu em estudar o mecanismo de incorporação de P nos eletrodepósitos. Como ponto de partida, este estudo concentrou-se no sistema Ni-P, uma vez que a deposição de P é co-induzida por elementos do grupo do ferro (Ni, Fe, Co) [17]. Para as ligas de Ni-P foi proposto um mecanismo indireto de deposição, em que a redução da fonte de P estaria vinculada à redução de hidrogênio, com a formação de um intermediário gasoso, a fosfina [18]. Um estudo eletroquímico foi desenvolvido no sentido de melhor entender o mecanismo de eletrodeposição de Ni-P.

O desenvolvimento experimental da tese foi dividido em duas etapas, de acordo com os enfoques sugeridos. A primeira etapa foi dedicada à caracterização de ligas Zn-Ni-P, Zn-Fe-P e Zn-P em função de diferentes condições de eletrodeposição. Variando-se o pH das soluções, os sais precursores e a densidade de corrente aplicada foram produzidos depósitos com características microestruturais diversas. Estas foram estudadas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) associada à espectroscopia de dispersão de energia (EDS), além de difração de raio-X. Com tais resultados, foi possível desenvolver um estudo de desempenho anticorrosivo de alguns depósitos selecionados, através de um teste acelerado de corrosão. Na segunda etapa do trabalho, técnicas eletroquímicas como curvas de polarização, impedância eletroquímica e medidas de pH interfacial foram utilizadas para melhor compreender o mecanismo de incorporação do P em ligas Ni-P.

Dessa forma, o texto da tese está organizado da seguinte maneira. O capítulo I consiste nesta introdução. No capítulo II, é apresentada uma revisão bibliográfica envolvendo os aspectos mais importantes para a melhor compreensão dos resultados experimentais apresentados. Primeiramente, é discutida a literatura referente à caracterização composicional, morfológica, estrutural e anticorrosiva dos depósitos de liga estudados. Uma vez que, no presente trabalho, além da caracterização das ligas ternárias Zn-Ni-P e Zn-Fe-P também foram avaliadas as ligas Zn-Ni, Zn-Fe, Ni-P e Fe-P, é também apresentada uma revisão bibliográfica relativa a estas últimas. O segundo

enfoque revisado consiste nas propostas sugeridas na literatura para o mecanismo de incorporação de P em ligas Ni-P.

No capítulo III são descritos os procedimentos experimentais empregados no desenvolvimento do presente trabalho. Esta descrição contempla a preparação do substrato e as condições de eletrodeposição investigadas, bem como a caracterização física e morfológica dos depósitos de liga obtidos. É também apresentada uma descrição do método de avaliação anticorrosiva em função do tipo de amostra através de ensaios acelerados de corrosão e de avaliação de aderência. Por fim, os ensaios eletroquímicos empregados no estudo de mecanismo de incorporação de P são apresentados.

O capítulo IV dedica-se à apresentação e discussão dos resultados da tese. Da mesma forma que nos capítulos anteriores, o texto é dividido em duas partes. A primeira consistindo no estudo de caracterização e avaliação anticorrosiva das ligas e a segunda, dedicada à compreensão do mecanismo eletroquímico de deposição de Ni-P.

O capítulo V aponta as principais conclusões da tese e o capítulo VI apresenta as referências bibliográficas numeradas conforme aparecem no texto.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta revisão bibliográfica procura se basear na forma em que foi desenvolvido o trabalho experimental da tese que, por sua vez, apresentou duas abordagens. A primeira, mais aplicada, consistiu na caracterização e avaliação anticorrosiva de ligas Zn-Ni-P e Zn-Fe-P, e a segunda, mais fundamental, consistiu no estudo eletroquímico da incorporação de P, durante a eletrodeposição. Dessa forma, esta revisão também está dividida em duas partes correspondentes, destacando as informações mais importantes para a melhor compreensão dos resultados experimentais a seguir. Na primeira parte, o texto dedica-se à caracterização das ligas, em relação a composição, a estrutura e o comportamento anticorrosivo. Na segunda parte, a revisão discute o mecanismo de eletrodeposição de Ni-P.

II.1) COMPOSIÇÃO, ESTRUTURA E COMPORTAMENTO ANTICORROSIVO DAS LIGAS.

II.1.1) Zn-Ni e Zn-Fe

Durante a co-deposição de ligas de Zn com elementos do grupo do Fe (Ni, Fe, Co), pode-se observar um fenômeno particular conhecido como co-deposição anômala, quando o elemento menos nobre (Zn) se deposita preferencialmente sob determinadas condições. A composição da liga e suas características estruturais, mecânicas e eletroquímicas são função de muitas variáveis de deposição, como a natureza e concentração do sal precursor, o pH da solução, a temperatura, a agitação mecânica, a corrente aplicada e a presença de aditivos, entre outras. Por exemplo, depósitos de liga de Zn-Ni podem ser produzidos a partir soluções de sais de cloreto, sulfato, bem como de hidróxidos e o pH pode ser ácido ou alcalino, sendo que o pH ácido é o mais empregado. Os eletrólitos fracamente ácidos conduzem a teores de Ni de 12 a 14% na liga, com alta eficiência de corrente e co-deposição anômala. Devido às tensões residuais, esta liga tem, tipicamente, uma morfologia trincada. Entretanto, a valores de pH mais elevados, o efeito das tensões residuais pode ser minimizado [19]. Quando o

banho é alcalino, a deposição da liga é tipicamente normal (Ni se deposita preferencialmente ao Zn) [20].

Os depósitos de Zn-Ni e Zn-Fe consistem de diferentes fases cristalinas, e a presença destas fases está sempre associada à composição da liga. Depósitos de liga Zn-Ni podem conter uma ou mais fases, que podem ser α , β , δ , γ e η , sendo as mais comuns α (Ni), γ ($\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$) e η (Zn). A fase α é uma solução sólida de Ni cúbico de face centrada, contendo até 30% de Zn solúvel na sua estrutura. A fase γ tem de 13% a 20% de Ni e é uma estrutura cúbica complexa, sendo conhecida como a fase que confere a maior resistência à corrosão entre as ligas Zn-Ni [20,21]. A fase η é uma solução de Zn hexagonal que admite a solubilização de menos de 1% de Ni na sua estrutura. Depósitos Zn-Fe podem apresentar as fases ζ , δ , η , Γ e Γ_1 . Até teores de 6% Fe na liga, BESSEYRIAS *et al.* [22] observaram a fase ζ , entre 9 e 11% Fe, a fase δ , com 18% Fe, a fase Γ_1 e entre 24 e 27% Fe, a fase Γ . PANAGOPOULOS *et al.* [4] observaram as fases δ e η até 6% Fe e a fase Γ_1 com 14% Fe. PARK e SZPUNAR [21] também registraram a fase η até 10% Fe e GE *et al.* [23], a fase ζ de 6 a 7,4% Fe.

As condições de eletrodeposição empregadas determinam a composição, a morfologia e a estrutura dos depósitos de liga formados. Quando a razão $\text{Ni}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ no eletrólito foi mantida entre 0,5 e 1,0 por ZHONGDA WU *et al.* [24], os depósitos apresentaram teor de Ni entre 10% e 15% e, com o aumento da razão $\text{Ni}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$, a liga deixou de ser uma mistura de fases $\gamma\text{-Ni}_5\text{Zn}_{21}$ e $\delta\text{-Ni}_3\text{Zn}_{22}$ para se constituir de uma única fase $\gamma\text{-Ni}_5\text{Zn}_{21}$. Os autores também observaram que o teor de Ni nos depósitos aumenta com o aumento de temperatura (de 18 °C para 58 °C) ou com a diminuição da densidade de corrente (de 40 para até 1 mA/cm²). O efeito do pH sobre a eletrodeposição de Zn-Ni foi investigado por GAVRILA *et al.* [25]. A baixos valores de pH e de densidade de corrente (5 mA/cm²), foi observada a presença única da fase γ , com 20% Ni na liga. Aumentando-se a densidade de corrente (para 50 mA/cm²), os autores verificaram a ocorrência de uma segunda fase, η , juntamente com a queda dos teores de Ni para 10%. Em pH alcalino, duas fases foram observadas: em baixa densidade de corrente (5 mA/cm²), γ e β (com 6% Ni) e em mais alta densidade de corrente (50 mA/cm²), γ e δ (com 10% Ni).

LIAO *et al.* [26] relacionaram morfologia e composição de ligas Zn-Fe com a velocidade de rotação do eletrodo e a densidade de corrente de eletrodeposição. Em pH ácido, PARK e SZPUNAR [21], aumentando a densidade de corrente de 50 a 500

mA/cm^2 , observaram mudanças na textura e um aumento do teor de Fe de 1,8 para 10,5% em camadas de Zn-Fe. Por sua vez, em pH alcalino, JULVE [27] observou o aumento no teor de Fe (de 0,2 a 1%) com a elevação do pH, da concentração de Fe^{2+} , da temperatura (de 10 a 40 $^{\circ}\text{C}$) e com a diminuição da densidade de corrente (de 3,5 a 1,0 mA/cm^2).

Depósitos de liga Zn-Fe e Zn-Ni normalmente apresentam estrutura cristalina. Entretanto, estruturas amorfas podem ser obtidas em condições particulares de eletrodeposição. Por exemplo, através do uso de corrente pulsada, ALFANTAZI e ERB [3] observaram uma mudança da estrutura nanocristalina para amorfa em depósitos de Zn-Ni, com conseqüente aumento do teor de Ni nos depósitos. Com teores de Ni menores que 8%, foi observada a coexistência das fases η e γ e, com teores de Ni maiores que 10%, observou-se unicamente a fase γ , com cristalitos da ordem de $1\mu\text{m}$. Com teores de Ni maiores que 50%, verificou-se a presença da fase α e o tamanho dos cristalitos caiu para menos de 20 nm. Finalmente, para teores de Ni maiores que 60%, os autores obtiveram depósitos amorfos.

No que diz respeito ao comportamento à corrosão das ligas Zn-Ni e Zn-Fe, RAMANAUSKAS *et al.* [28,29] verificaram por meio de ensaios eletroquímicos uma cinética de corrosão mais lenta de camadas de Zn-Ni quando comparadas com as de Zn-Fe e Zn puro. Essas observações foram corroboradas por meio de ensaios de campo e acelerados em névoa salina. A Tabela II-1 ilustra o comportamento dessas camadas expostas ao ensaio de névoa salina.

RAMANAUKAS *et al.* [28,29] verificaram que as camadas de Zn-Fe apresentaram 78 a 95% dos planos cristalográficos orientados paralelamente ao plano (201), semelhantemente observado para as camadas de Zn puro. Essa semelhança foi atribuída à baixa concentração de Fe na liga (0,4%). Pela mesma razão, análises de superfície por MEV mostraram uma morfologia semelhante para os dois tipos de depósitos: grãos finos e superfície pouco rugosa. Para as camadas de Zn-Ni, os autores destacam que 47% dos planos se apresentaram paralelos aos planos (002) e (004), 31% paralelos ao plano (101) e 15% paralelos ao plano (110). Através de análises de MEV, a superfície se mostrou diferente, rugosa e com grãos grandes e nodulares. O melhor desempenho anticorrosivo de Zn-Ni foi, portanto, atribuído pelos autores à maior densidade de empacotamento da estrutura.

Tabela II-1. Tempo para aparecimento de corrosão vermelha e perda de massa para os depósitos de Zn, Zn-Ni e Zn-Fe, em ensaio de névoa salina [28].

Depósito	Tempo para aparecimento de corrosão vermelha (h)	Perda de massa após 150h (g/m ²)
Zn	175	52,3
Zn-0,4%Fe	174	52,4
Zn-12%Ni	300	13,6

De acordo com GAVRILA *et al.* [25], o comportamento protetor do Zn-Ni é devido muito mais aos teores de Ni na liga do que ao tipo de estrutura da mesma. Segundo os autores, durante a corrosão do depósito formam-se produtos de corrosão de Zn (hidróxidos), levando a um enriquecimento de Ni na liga. Neste sentido, produtos de corrosão de Zn, essencialmente $\text{NaZn}_4\text{Cl}(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, foram também detectados em camadas de Zn-Ni após exposição em atmosferas marinhas e urbanas [2], independente do meio e da composição inicial da liga. GAVRILA *et al.* [25] mostraram que o enriquecimento de Ni na liga provocado pelo processo corrosivo seria um resultado da transformação progressiva da fase $\gamma\text{-Ni}_5\text{Zn}_{21}$ na fase $\beta\text{-NiZn}$ e desta, na fase $\alpha\text{-Ni}$. Este processo provocaria a diminuição da desidratação do hidróxido de zinco ($\text{Zn}(\text{OH})_2$) a óxido de zinco (ZnO). Como a espécie hidróxido é mais isolante que o óxido, a reação catódica de redução de oxigênio (O_2) seria desfavorecida, resultando numa redução da taxa de corrosão. Ou seja, a formação do hidróxido de zinco estabilizado pelo enriquecimento de Ni formaria uma barreira de proteção ao substrato (aço). Por outro lado, FABRI MIRANDA *et al.* [30] mostraram a importância da estrutura trincada típica de camadas de Zn-Ni no mecanismo de proteção da liga conferida ao substrato. Apesar de GAVRILA *et al.* [25] não terem discutido este efeito, em seu trabalho também observaram o desenvolvimento de trincas nos depósitos após 24 horas de imersão em solução salina neutra.

FABRI MIRANDA *et al.* [30] produziram ligas Zn-13%Ni por eletrodeposição, a partir de um banho de sais de sulfato. O desempenho anticorrosivo foi avaliado através de ensaios de exposição natural em ambiente marinho por 2 anos e ambiente industrial por 3 anos. O enriquecimento de Ni nos depósitos de Zn-Ni foi também observado e os produtos de corrosão continham hidróxido e carbonato de Zn. A avaliação da morfologia por MEV mostrou muitas trincas no depósito de Zn-Ni,

diferentemente de no depósito de Zn puro. Estas trincas surgiram desde a superfície do depósito até a interface com o aço e aumentaram com o tempo de exposição, mais rapidamente em atmosfera marinha do que em industrial. Medidas de potencial após remoção dos produtos de corrosão não revelaram um aumento de potencial, como se esperaria para uma superfície mais enriquecida em Ni. O aumento de potencial durante a formação dos produtos de corrosão foi associado às heterogeneidades inerentes ao processo de deterioração mais do que à ação eletroquímica de uma camada enriquecida em Ni. Medidas de impedância eletroquímica apontaram diferenças significativas entre as cinéticas de deterioração de camadas de Zn-Ni e de Zn puro. Os autores concluíram que a estrutura trincada de Zn-Ni foi a responsável pelo seu melhor desempenho em relação ao Zn puro. Dessa forma, uma maior área superficial da camada foi considerada capaz de conferir melhor proteção catódica ao aço. Este efeito estrutural foi considerado pelos autores mais importante do que a natureza dos produtos de corrosão, que não se apresentaram compactos o suficiente para bloquear a estrutura trincada e produzir uma barreira de proteção.

A resistência à corrosão de ligas Zn-Fe foi investigada por ensaios eletroquímicos em meios contendo cloreto [21,22,31]. Ligas com teores de Fe de até 17% apresentaram dissolução preferencial de Zn. Por outro lado, as fases Γ_1 (18% Fe) e Γ (24% Fe), que continham teores de Fe maiores que 17%, apresentaram dissolução homogênea da liga [22]. Adicionalmente, CHANG e WEI [31] observaram uma menor taxa de corrosão de depósitos de liga Zn-Fe com 25% de Fe. Acima desse valor, a taxa de corrosão aumentou levemente e abaixo de 25% Fe, aumentou acentuadamente. Por outro lado, PARK e SZPUNAR [21] estudaram o comportamento de ligas Zn-Fe até 10% Fe e sugeriram uma melhor resistência à corrosão para depósitos Zn-Fe com teores de Fe muito baixos (< 3%). Atribuíram a três fatores o desempenho anticorrosivo das ligas: textura, morfologia e composição.

O efeito da composição de ligas Zn-Fe sobre sua resistência à corrosão foi também investigado por SAGIYAMA e HIRAYA [32]. Depósitos de liga Zn-Fe, com teores de ferro variando de 6 a 79%, foram avaliados em testes de exposição atmosférica marinha (perda de massa) e medidas eletroquímicas em NaCl 5%. MEV, espectroscopia Auger e difração de raios-X foram utilizadas como técnicas auxiliares de caracterização. Foi proposto um mecanismo de dissolução para as ligas Zn-Fe, com base no teor de Fe na liga e nas características dos produtos de corrosão formados. De 0 a 14% de Fe na liga, ocorreria supressão da redução do oxigênio, devido à formação de

produtos de corrosão isolantes contendo Zn. Acima de 14% de Fe, observou-se a formação também de α -FeOOH poroso, através do qual existiria maior facilidade de penetração do oxigênio, aumentando a taxa de corrosão. A estrutura trincada dos depósitos Zn-Ni não foi observada para os depósitos Zn-Fe.

Outro ponto importante no estudo das ligas Zn-Ni e Zn-Fe é o posterior tratamento do depósito e sua atuação em conjunto com camadas cromatizadas, fosfatizadas e de pintura. FRATESI e ROVENTI [33] observaram aprimorada resistência à corrosão de camadas de Zn-Ni em relação às de Zn puro, ambas cromatizadas, quando avaliadas em névoa salina e através de ensaios eletroquímicos (imersão em NaCl 0,6M). GAVRILA *et al.* [25] também empregaram a cromatização sobre as camadas de Zn-Ni, observando notável resistência à corrosão do sistema. BAJAT *et al.* [34] verificaram o aprimoramento do desempenho anticorrosivo em ensaios de imersão em NaCl 3% de sistemas de pintura epóxi sobre aço ao carbono com o uso de camadas intermediárias de liga Zn-Ni. O mesmo tipo de estudo foi realizado mais recentemente com a aplicação de camadas de liga Zn-Fe [35], indicando melhora nas propriedades anticorrosivas do sistema de pintura epóxi em condições específicas de deposição da liga Zn-Fe.

II.1.2) Ni-P e Fe-P

Em função do teor de P em ligas Ni-P (1 a 15%P), mudanças de estrutura e de textura foram investigadas por LEWIS e MARSHALL [36]. Até 2% P, o depósito se apresentou totalmente cristalino. Entre 2% e 8% P, observou-se a coexistência de fases cristalinas e amorfa e, a partir de 8% P, o depósito tornou-se totalmente amorfo. A mudança de estrutura foi relacionada ao predomínio de planos (111) paralelos à superfície do depósito. O P estaria se acomodando na rede cúbica de face centrada do Ni e outras orientações de planos, como (200), desapareceriam com o aumento do teor de P, provavelmente devido ao aumento de tensões. A partir de 6% de P, praticamente só foi observada a orientação (111), que melhor acomoda as tensões. Com o aumento do teor de P, os cristais foram se tornando cada vez menores e a estrutura amorfa foi associada à presença de cristais da ordem de 1 nm ou menos. É importante ressaltar que não existe consenso na literatura a respeito do valor do teor de P onde ocorre a transição de estrutura cristalina para amorfa e parece depender das condições experimentais. Por

exemplo, a mudança de estrutura em ligas Ni-P foi observada com teores de P de 8% [37], 11% [38] e 14% [39].

Depósitos de liga Fe-P tiveram suas fases presentes identificadas associando-se a eletrodissolução das ligas em solução 0,5 M NaCl (pH 4,5) com análises de difração de raios-X [7]. A pH 2,5 e 40 °C, foram produzidos depósitos em diferentes densidades de corrente, todos amorfos. Com 120 mA/cm², a maior densidade de corrente aplicada, o depósito apresentou o menor teor de P (17%) e duas fases amorfas, Fe₂P e FeP. Com densidades de corrente mais baixas (40 e 70 mA/cm²), as ligas foram mais ricas em P (com teores de até 46%) e houve o aparecimento de uma terceira fase, Fe₃P. Quando o teor de P foi mais alto (29 e 46%), o aparecimento de trincas nos depósitos também foi observado.

A corrosão de camadas de Ni-P antes do ataque do substrato foi investigada através de ensaios de imersão em soluções contendo cloreto utilizando-se técnicas eletroquímicas [37-40]. KROLIKOWSKI e BUTKIEWICZ [39] constataram que as cinéticas de dissolução são diferentes ao se comparar ligas amorfas e cristalinas. As curvas de polarização anódica indicaram que somente as camadas amorfas apresentam uma região de passivação. PARENTE *et al.* [40] também observaram a passivação do Ni-P amorfo. No potencial de corrosão, todas as ligas apresentaram impedâncias equivalentes [39]. Entretanto, com polarização anódica, as impedâncias das ligas amorfas foram cerca de 100 vezes maiores que as das ligas cristalinas e, no segundo caso, observou-se o aparecimento de um segundo arco capacitivo atribuído à formação de um filme escuro não-protetor na superfície. O mecanismo através do qual a estrutura influencia a dissolução da liga foi sugerido por ASHASSI-SORKHABI e RAFIZADEH [38]. Ligas cristalinas de Ni-P apresentaram uma morfologia nodular e consistiram em duas fases: uma fase rica em Ni e outra fase Ni-Ni₃P. Portanto, não eram ligas com uma estrutura contínua e, devido às heterogeneidades (contornos de grãos e duas fases), tornavam possível a existência de sítios ativos para a corrosão. As duas fases poderiam gerar microcélulas ativas e passivas, justificando o ataque químico mais severo neste caso. Já ligas amorfas de Ni-P foram constituídas de grãos bastante finos e uma dispersão uniforme de partículas Ni₃P no depósito. Esta estrutura ficou evidente após tratamento térmico [38,41] e foi responsável pela maior resistência à corrosão dos depósitos amorfos.

A proteção anticorrosiva de ligas amorfas Ni-P foi também atribuída à dissolução preferencial do Ni, o que provocaria o enriquecimento da superfície em P,

formando uma camada passiva que responderia pela efetiva propriedade de barreira do depósito. A partir do momento em que ocorre a exposição do substrato à solução, o desenvolvimento de poros no revestimento e o surgimento de corrosão localizada do substrato foram observados [37]. Com efeito, em solução ácida (3% NaCl em pH 3,6), a perfuração da camada de Ni-8%P (10 μ m) foi observada com 45 h de imersão, enquanto que a da camada de Ni puro ocorreu com 29 h. Ao se adicionar 1% de hipofosfito de sódio na solução ácida, a proteção conferida pela liga Ni-P aumentou para 166 h e em meio neutro (3% NaCl em pH 6,3), foi de 500 h. Este resultado, corroborado por uma análise de composição química ao longo da camada, sugeriu a formação de uma camada protetora mais rica em P na superfície. Além disso, medidas de impedância revelaram arcos capacitivos crescentes com o tempo de imersão, antes do aparecimento dos pites. CARBAJAL e WHITE [18] também observaram a formação de um filme passivo mais rico em P em ligas Ni-P, devido à dissolução mais rápida de Ni, quando submetidas à imersão em meios salinos ácidos ou neutros. Evidências experimentais também levaram PARENTE *et al.* [40] a sugerir a formação de uma camada passiva na superfície de Ni-P amorfo.

II.1.3) Zn-Ni-P e Zn-Fe-P

A incorporação de P em depósitos Zn-Ni e Zn-Fe é um campo de estudo que carece de muita investigação, tanto no que diz respeito ao mecanismo de deposição do P, quanto em relação às propriedades anticorrosivas das ligas ternárias. O elemento não metálico pode ser incorporado com o auxílio de processos paralelos como a evolução de H₂, a formação de óxidos e a redução e oxidação de aditivos orgânicos e inorgânicos. Em geral, quando se diminui a concentração de H⁺ na solução de eletrodeposição (aumento do pH), observa-se a diminuição dos teores de P nas camadas de liga [10,11,42,43]. Dependendo do teor depositado, as inclusões não metálicas levam à estrutura amorfa, em geral conferindo excelente resistência à corrosão e ao desgaste mecânico.

Também nos sistemas ternários observa-se a estrutura amorfa para teores de P acima de 10%. Segundo BOUANANI *et al.* [10], o teor de P em ligas Ni-Zn-P diminui de 13 para 5% com o aumento de pH (de 8 a 11), e a morfologia deixa de ser lisa e homogênea para apresentar maior rugosidade e trincas. O P foi capaz de refinar a microestrutura, aliviando a tensão residual causada por uma distorção na rede do Ni. Foi

revelada a co-existência de uma fase cristalina e uma fase amorfa, caracterizando os depósitos como sendo constituídos de cristalitos uniformemente distribuídos numa matriz amorfa. O tamanho destes cristalitos variou de 65 Å em pH 8 até 5000 Å em pH 11. Ou seja, a estrutura mudou de predominantemente amorfa para predominantemente cristalina com o aumento de pH devido à diminuição na taxa de incorporação de P à liga.

Outro fato particular da eletrodeposição de ligas Zn-Ni-P e Zn-Fe-P é a mútua inibição entre as deposições de Zn e P. ZHAO [43], ao estudar a eletrodeposição de ligas Zn-P, observou que a taxa de redução de Zn^{2+} diminuiu com o aumento da concentração de H_3PO_3 na solução. Ao se depositar ligas Zn-Ni-P e Zn-Fe-P, a mútua inibição de Zn e P é observada pela queda no teor de P no depósito quando o teor de Zn aumenta, e vice-versa. VALOVA *et al.* [11] estudaram a incorporação de Zn em depósitos de Ni-P. O depósito de Ni-P amorfo ao incorporar Zn tornou-se cristalino, fenômeno que foi associado à diminuição do teor de P na liga com o aumento do teor de Zn. Testes para avaliar propriedades magnéticas dos revestimentos confirmaram que a presença de Zn no banho impediu a amorfização da estrutura (atribuída à presença de P), dando origem à estrutura cristalina. Adicionalmente, em algumas condições foi obtida uma pré-camada de Ni-P abaixo da camada de Ni-Zn-P e observou-se através de perfis de Auger, que na interface dessas duas camadas o aumento do teor de Zn foi acompanhado pelo decréscimo do teor de P [12].

A mútua inibição de Zn e P também foi observada durante a eletrodeposição de ligas Zn-Fe-P. AHN e LEE [44] investigaram a concentração de sais no banho, a velocidade de rotação do eletrodo e a polarização para entender o mecanismo de eletrodeposição de ligas Zn-Fe-P. Uma queda no teor de Zn de 90% para 55% levou a um aumento nos teores de Fe de 9% para 38% e de P, de 1% para 7% nas camadas. Este comportamento, bem como aqueles discutidos acima para ligas Zn-Ni-P, pode ser explicado pelo fenômeno de indução da deposição de P pelos metais do grupo do Fe (Fe, Ni, Co) – co-deposição induzida – conforme sugerido por BRENNER [17].

Dessa forma, entende-se porque, para produzir ligas amorfas, o teor de Zn na liga deve ser geralmente menor em relação ao do outro elemento (Ni ou Fe). A estrutura do depósito fica, então, condicionada à composição da liga. SCHLESINGER e SNYDER [42] produziram ligas Zn-Ni-P em pH ácido que, por serem mais ricas em Zn do que em Ni, foram compostas de duas fases cristalinas, Ni cúbico de face centrada e Zn hexagonal. Os teores de Zn registrados em torno de 70% implicaram em teores de P

da ordem de 1 a 2% e em uma estrutura cristalina. Por outro lado, depósitos mais ricos em Ni do que em Zn mostraram-se caracteristicamente amorfos [10]. Dessa forma, o teor de Zn mais baixo permitiu teores de P suficientes para tornar a estrutura amorfa.

Quanto ao desempenho anticorrosivo dos depósitos Zn-Ni-P e Zn-Fe-P, existem poucos resultados disponíveis na literatura [8-10]. Depósitos amorfos de Ni-Zn-P, mais ricos em Ni do que em Zn, foram avaliados por imersão em NaCl 3%, através de medidas de potencial e curvas de polarização [10]. A melhor resistência à corrosão foi obtida para depósitos com teor de P de 12%. No momento da imersão, foi registrado um potencial a circuito aberto de -350mV (e. c. s.), que se estabilizou em -276mV (e. c. s) após 20 horas. Este valor de potencial corresponde a um valor típico para óxidos de níquel, de acordo com o diagrama de Pourbaix. Essa evolução para potencial mais nobre foi atribuída à formação de produtos de corrosão, que atuam como barreira de difusão. Após 60 horas de imersão, o potencial diminuiu, indicando que a camada de produtos de corrosão não seria mais protetora.

SWATHIRAJAN e MIKHAIL [9] obtiveram camadas de liga de Zn-Ni-P por eletrodeposição a pH 4,7; tendo como variáveis a temperatura (45, 60, 70 e 80 °C) e a densidade de corrente (de 28 a 950 mA/cm²). Foram produzidas duas ligas mais ricas em Ni, duas mais ricas em Zn e uma estequiométrica entre Zn e Ni. O teor de P (0,4 a 5,9%) aumentou junto com o teor de Ni à medida que o teor de Zn diminuía, sugerindo-se que a deposição de P estaria ligada à deposição de Ni. Para as ligas mais ricas em Ni, na mesma condição de deposição em que se produziu um depósito Ni-Zn com baixa eficiência de corrente, ao se adicionar a fonte de P ao banho, a co-deposição de P modificou as fases Ni-Zn, permitindo a produção de depósitos lisos, contínuos, aderentes e com eficiência de corrente de 80%. Os autores também observaram vários tipos de morfologia para os depósitos, desde grãos pequenos e trincas até grãos grandes, com poucas trincas. O aparecimento de trincas se deu em altas densidades de corrente, quando as ligas eram mais ricas em Zn. A tensão residual gerada pela formação de pequenos grãos, bem como distorções na rede do Ni devido à presença de Zn em grande quantidade foram consideradas como prováveis causas das trincas. Através de ensaios de polarização linear em NaCl 5%, os autores calcularam a corrente de corrosão para os depósitos. Observou-se uma aprimorada resistência à corrosão para os depósitos contendo P, o que foi atribuído à modificação da estrutura e composição, devido à co-deposição de P. As menores taxas de corrosão foram observadas para as ligas mais ricas em P devido provavelmente à condição amorfa da estrutura do depósito.

IRIE *et al.* [8] produziram ligas Zn-Fe-P a pH 3,0; 50 °C e com densidade de corrente de 1000 mA/cm². Variando-se a concentração de hipofosfito de sódio no banho de 0,001 e 10 g/l, os autores produziram ligas com teores de Fe entre 5 e 30% e de P entre 0,0003% e 0,5%. Dessa forma, condições que levaram à obtenção de baixos teores de P, produziram depósitos cristalinos e com altos teores de Zn. Em comparação à liga Zn-Fe, os depósitos apresentaram aprimorada resistência à corrosão, em ensaios acelerados e cíclicos, com e sem a aplicação posterior de esquema de pintura. Também não foram suscetíveis à corrosão perfurante. O efeito aprimorador não foi observado para teores de P maiores que 0,5%. Acima de 30% de Fe, a camada de liga perdeu a característica de corrosão sacrificial do Zn, diminuindo a resistência à corrosão. Foi sugerido, portanto, que a co-deposição de P tenha gerado muitas microcélulas na camada de Zn-Fe-P, fazendo com que a corrosão fosse mais uniforme, e levando a uma menor taxa de corrosão quando comparada com as ligas Zn-Fe. Além disso, também se formaram produtos de corrosão contendo P, sendo estes mais efetivos em diminuir a corrosão localizada.

Baseado na discussão acima, pode-se concluir que a estrutura e a composição dos depósitos de liga estão sempre interligadas e têm influência direta sobre o seu comportamento anticorrosivo. Zn-Ni e Zn-Fe geralmente apresentam-se como diferentes fases cristalinas em função do teor de elementos [4,20-23]. Estas ligas atuam como anodos de sacrifício em relação ao substrato de aço e Zn-Ni apresenta desenvolvimento de trincas no depósito [30], aprimorando a sua resistência à corrosão devido ao aumento da área superficial. As trincas não são observadas com Zn-Fe e seu mecanismo de proteção é associado à composição da liga [21,22,31,32] e ao tipo de produto de corrosão formado [32]. Os depósitos contendo P, Ni-P, Fe-P, Zn-Ni-P e Zn-Fe-P, podem conter fases amorfas, dependendo do teor de P [7-10,18,37-42]. De acordo com as condições experimentais, a estrutura amorfa é geralmente observada com teores de P maiores que 10% na camada. Ni-P amorfo atua como barreira de proteção, apresentando uma estrutura contínua [38], formando uma camada passiva superficial, rica em P, devido à dissolução mais rápida de Ni [18,37]. Nas ligas ternárias, o aumento do teor de P ocasiona a queda do teor de Zn devido à mútua inibição das deposições de Zn e P [43]. Por isso, produzir ligas com teores de P suficientes para que sejam amorfas acarreta em teores de Ni ou Fe maiores do que de Zn. Com relação às propriedades anticorrosivas das ligas ternárias, poucas são as

informações na literatura [8-10] e as conclusões acerca do seu modo de atuação são mais especulativas do que comprovadas experimentalmente. Sugere-se que a co-deposição de P tornaria a corrosão da camada mais uniforme e formaria produtos contendo P, mais efetivos em diminuir a corrosão localizada [8].

II.2) ELETRODEPOSIÇÃO DE NiP

O enfoque do trabalho relacionado à incorporação de P nas ligas foi abordado principalmente por meio de um estudo cinético da eletrodeposição de Ni-P. Conforme BRENNER [17], o P não pode ser depositado individualmente a partir de uma solução e somente metais do grupo do Fe (Fe, Ni e Co) se mostram capazes de promover a deposição do P. O que de fato acontece é uma co-deposição induzida de P com os metais do grupo do Fe. Por isso, o primeiro passo para se entender a eletrodeposição de P nos sistemas ternários Zn-Ni-P e Zn-Fe-P é entender a co-deposição induzida de Ni-P e Fe-P. Nesta tese nos dedicamos ao caso do Ni-P e serão revisados os principais resultados de estudos de eletrodeposição desta liga.

A eletrodeposição de Ni puro a partir de sais de sulfato e cloreto foi estudada por EPELBOIN *et al.* [45] e CHASSAING *et al.* [46], por meio de curvas de polarização e medidas de impedância eletroquímica em vários pontos das curvas. As soluções contendo sulfato de níquel foram preparadas em pH 1,5 e 3,0. Observou-se, além de um arco capacitivo em altas frequências, atribuído à dupla camada elétrica, um arco indutivo e outro capacitivo no domínio de baixas frequências. Para descrever esses resultados foi proposto um mecanismo, cuja simulação apresentou boa concordância com os resultados experimentais. O arco capacitivo em baixa frequência foi atribuído à redução de hidrogênio, uma vez que o arco desaparecia com o aumento do pH. Além disso, esse fenômeno capacitivo esteve presente na região de potencial onde prevalece a redução de hidrogênio e desapareceu com mais altas densidades de corrente, na região de formação do depósito. Já o arco indutivo foi associado a uma espécie adsorvida Ni_{ads}^I , intermediária na deposição de Ni.

Estudos sobre a eletrodeposição de Ni-P se dividem entre relacionar a estrutura dos depósitos formada com a composição da liga (em função das condições de eletrodeposição) e buscar evidências experimentais que comprovem o tipo de mecanismo proposto para a deposição do P. Basicamente, dois tipos de mecanismo são

sugeridos para a co-deposição de P [18]. O mecanismo direto seria aquele em que três reações ocorreriam paralelamente e independentes umas das outras. As equações II-1, II-2 e II-3 explicitam tais reações, que seriam a redução da fonte de P, geralmente hipofosfito de sódio, a redução de Ni e a redução de H^+ , respectivamente.



O outro mecanismo proposto é conhecido como mecanismo indireto, em que a redução de P estaria vinculada à redução de hidrogênio, com a formação de um intermediário gasoso, a fosfina (PH_3). Em seguida, a redução do Ni^{2+} ocorreria simultaneamente à oxidação da fosfina a P. As equações II-4, II-5 e II-6 correspondem ao mecanismo indireto.



Várias evidências apontam para o mecanismo indireto. Por exemplo, estudando a reação da fosfina com Ni^{2+} , ZELLER e LANDAU [47], através de análises químicas do depósito e das soluções empregadas, mostraram que a fosfina, de fato, reage com Ni^{2+} , gerando Ni-P, H^+ e vários oxiácidos fosforosos. HARRIS e DANG [48], estudando a deposição de Ni-P, identificaram e quantificaram PH_3 sendo liberada da solução durante a eletrodeposição, a pH 2,0. Com o objetivo de elucidar o mecanismo de deposição de Ni-P, ZENG e ZHOU [49] utilizaram como substrato uma liga Ni-Ag. Espectros Raman foram obtidos durante a formação do depósito. A partir de uma solução contendo somente hipofosfito, este foi oxidado a fosfito e em seguida reduzido a Ni-fosfina ($Ni(PH_3)_n$) na superfície do eletrodo. Já na solução contendo hipofosfito e sulfato de níquel, observou-se a formação de $Ni(PH_3)_n$ como intermediário que foi oxidado a P elementar pelo Ni^{2+} presente na solução, formando a liga e tendo Ni (substrato) como catalisador. Diante dos resultados experimentais os autores concluíram que a deposição de Ni-P segue o mecanismo indireto.

Outros trabalhos também apresentam resultados que indicaram concordância com o mecanismo indireto. CROUSIER *et al.* [50], através de voltametria cíclica associada à difração de raios-X, observaram a presença de duas fases no depósito de Ni-P, uma rica em P e amorfa e outra rica em Ni e cristalina. Com a técnica de voltametria, os depósitos foram primeiramente obtidos por polarização catódica e, em seguida, dissolvidos por polarização anódica, a partir de solução contendo sulfato de níquel e hipofosfito de sódio (além de aditivos) a pH 3,0. Dois picos de dissolução anódica foram observados e relacionados às duas fases citadas. Em trabalho mais recente [51], a presença de um terceiro pico de dissolução foi destacada no voltamograma. Este fenômeno foi associado à oxidação de uma espécie gasosa, sendo sugerida como H₂ ou mesmo PH₃, em referência ao mecanismo indireto.

CARBAJAL e WHITE [18] produziram camadas de liga de Ni-P amorfas com teores de P maiores que 12%, a partir de uma solução contendo uma mistura de sais de sulfato e cloreto de níquel, bem como ácido fosfórico e ácido fosforoso, a pH 1,0 e a 60^oC. O mecanismo indireto foi sugerido com base em ensaios eletroquímicos. A partir de curvas de polarização, em baixo sobrepotencial (região onde a redução de H⁺ predomina), observou-se que a taxa da co-deposição de P foi maior que a taxa de deposição de Ni. O inverso foi observado na região de alto sobrepotencial. Este último fato foi explicado pela deficiência de prótons na interface a altas polarizações como sendo responsável pela queda da taxa da co-deposição de P. Se o mecanismo direto fosse considerado, onde a redução de H⁺ é só uma reação paralela, em altas polarizações, quando esta reação é menos importante, os teores de Ni e P deveriam permanecer constantes, ou o depósito se enriquecer em P, uma vez que haveria maior disponibilidade de H⁺ para a redução de H₂PO₂⁻ (reação II-1). Porém, isto não foi observado. Ou seja, na região em que a redução de H⁺ tem baixo rendimento, a liga se empobreceu em P, sugerindo que a redução de H⁺ e a de hipofosfito estariam atreladas.

Outros trabalhos também observaram que o teor de P na liga diminui com o aumento da densidade de corrente em meio ácido [52,53] a partir de soluções semelhantes àquela empregada por CARBAJAL e WHITE [18]. BREDAEL *et al.* [52] obtiveram depósitos de Ni-P em eletrodos de disco rotatório de latão numa célula de jato e observaram que o teor de P variou de 8 a 18%. Até 12% P, os depósitos apresentaram-se cristalinos e acima de 12% P, amorfos. Baixas eficiências de corrente estiveram associadas aos altos teores de P. A diminuição dos teores de P na liga se deu com o aumento da densidade de corrente aplicada, o que está de acordo com o

mecanismo indireto. A mesma observação experimental foi feita por SAITOU *et al.* [53]. Além disso, as equações de balanço dos mecanismos direto e indireto também foram resolvidas [53], onde se mostrou que pelo mecanismo direto, a concentração do P no depósito deveria aumentar com a densidade de corrente aplicada e pelo indireto, deveria diminuir.

Várias evidências experimentais apontam para o mecanismo indireto de eletrodeposição de Ni-P. Por este mecanismo, a redução de fosfite seria dependente da redução de hidrogênio, com a formação de um intermediário gasoso, a fosfina. Devido à dependência entre as duas reações, a redução de P seria inibida quando a redução de hidrogênio se torna menos importante, isto é, a altas polarizações [18,52,53]. Por essa razão, quando se aumenta a densidade de corrente, espera-se que os teores de P no depósito diminuam.

CAPÍTULO III
MATERIAIS E MÉTODOS

III.1) CONDIÇÕES DE ELETRODEPOSIÇÃO

Na primeira etapa do trabalho, pequenas chapas de aço carbono (2,3 cm²) foram utilizadas como substrato e polidas mecanicamente até lixa n^o 600 sob fluxo de água. Em seguida, a superfície foi desengraxada em solução hidróxido de sódio 1M, contendo 0,1 g/l lauril sulfato de sódio, a 70 °C por 10 minutos. Após limpeza com água corrente, o aço foi decaído por 1 minuto em solução HCl 15%, lavado com água bidestilada e imerso na solução de eletrodeposição.

A eletrodeposição foi realizada polarizando catodicamente o eletrodo de trabalho por meio de um galvanostato. Como contra-eletrodo empregou-se uma malha de platina colocada frontalmente ao eletrodo de trabalho e a uma distância de 5 cm. As soluções foram agitadas mecanicamente. Além do efeito da concentração e tipo dos sais precursores, também se estudaram os efeitos do pH, da temperatura e da densidade de corrente aplicada. As Tabelas III-1, III-2 e III-3 resumem as composições dos banhos estudados, de acordo com os sais precursores de Zn, Ni, Fe e P. Nas soluções de Zn-Fe-P, adicionou-se 20 g/l do antioxidante citrato de sódio (Na₃C₈H₄O₇.2H₂O) com o objetivo de manter a estabilidade do íon Fe²⁺ em solução. Nos banhos com sais precursores de cloreto, empregou-se cloreto de amônio 0,4M, importante aditivo para homogeneização dos depósitos formados. Os banhos foram nomeados para facilitar sua referência no decorrer do texto.

Tabela III-1. Composição dos eletrólitos de Zn-Ni-P.

Banho	ZnCl ₂	NiCl ₂ .6H ₂ O	NaH ₂ PO ₂ .H ₂ O	pH
Ni/Cl-1	0,09M	0,90M	0,23M	1,5 e 4,0
Ni/Cl-2	0,25M			4,0
	ZnSO ₄ .7H ₂ O	NiSO ₄ .6H ₂ O	NaH ₂ PO ₂ .H ₂ O	
Ni/S-1	0,25M	0,90M	0,56M	1,5
Ni/S-2			0,90M	1,5 e 4,0

Tabela III-2. Composição dos eletrólitos de Zn-Fe-P.

Banho	ZnCl ₂	FeCl ₂ .4H ₂ O	NaH ₂ PO ₂ .H ₂ O	pH
Fe/Cl-1	1,47M	0,50M	0,11M	1,5
Fe/Cl-2			0,56M	1,5 e 3,0
	ZnSO ₄ .7H ₂ O	FeSO ₄ .7H ₂ O	NaH ₂ PO ₂ .H ₂ O	
Fe/S-1	0,25M	0,90M	0,56M	1,5, 3,0 e 4,0
Fe/S-2	0,40M			1,5
Fe/S-3	0,80M			1,5
Fe/S-4	0,40M		0,90M	1,5 e 4,0

Tabela III-3. Composição dos eletrólitos de Zn-P.

Banho	ZnCl ₂	NaH ₂ PO ₂ .H ₂ O	pH
P/Cl-1	0,63M	0,09M	1,5 e 4,5
P/Cl-2		0,30M	
P/Cl-3		0,56M	
P/Cl-4		0,90M	
P/Cl-5		1,50M	
	ZnCl ₂	Na ₂ (PHO ₃).5H ₂ O	
P/Cl-6	0,63M	0,03M	1,5 e 4,5
P/Cl-7		0,09M	1,5 e 3,0
P/Cl-8		0,30M	1,0
	ZnCl ₂	H ₃ PO ₃	
P/Cl-9	0,63M	0,03M	1,5 e 3,4
P/Cl-10		0,09M	1,5 e 3,0
P/Cl-11		0,30M	1,2
	ZnSO ₄ .7H ₂ O	NaH ₂ PO ₂ .H ₂ O	
P/S-1	0,25M	0,56M	1,5 e 6,0
P/S-2		0,90M	
P/S-3		1,50M	

De acordo com a lei de Faraday, o tempo de deposição foi estimado visando obter depósitos com espessura em torno de 10 µm. Essa estimativa ainda depende da

área superficial do eletrodo de trabalho e da densidade de corrente aplicada. A expressão da lei de Faraday é dada pela equação III-1.

$$\text{Massa depositada} = A \cdot d_m \cdot e = \frac{M_m \cdot i \cdot t}{z \cdot F} \quad (\text{III-1}),$$

onde:

A é a área do eletrodo de trabalho, em cm^2 ;

d_m é a densidade média, em g/cm^3 (supondo a liga com 50% Zn e 50% Ni ou Fe);

e é a espessura da camada, em cm (no caso, 10^{-3} cm);

M_m é a massa atômica média, em g/mol (supondo 50% Zn e 50% Ni ou Fe);

i é a corrente aplicada, em A;

t é o tempo de deposição, em s;

z é o número de elétrons envolvidos na redução (no caso, 2);

F é o número de Faraday, igual a 96500 C.

Dessa forma, calculou-se, para cada densidade de corrente aplicada, o tempo de deposição. A Tabela III-4 apresenta os tempos de deposição aproximados em função dos valores de densidade de corrente empregados.

Tabela III-4. Densidades de corrente e tempo de deposição, calculado pela lei de Faraday visando depósitos com espessura em torno de 10 μm .

Densidade de corrente (mA/cm^2)	Tempo de deposição (minutos)
10	40
30	13
50	8
100	4
150	3
200	2
400	1
600	0,7

III.2) CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA, DE COMPOSIÇÃO E ESTRUTURAL DOS DEPÓSITOS

A morfologia dos depósitos foi caracterizada através de imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Durante as análises de MEV, procedeu-se a avaliação semi-quantitativa da composição da liga por incidência de elétrons na superfície dos depósitos e registro do espectro de dispersão de energia, o EDS. O espectro de EDS acusa elementos em concentrações maiores que 1%. A intensidade dos sinais referentes à radiação $K\alpha_1$ foi considerada proporcional ao teor de elementos nos depósitos¹. Entretanto, deve-se ter cuidado ao utilizar resultados de EDS de modo quantitativo, porque a intensidade dos picos de energia não é uma medida direta de composição [54]. No presente estudo, os espectros de energia foram avaliados de modo semi-quantitativo e, para efeito de comparação entre as diferentes amostras, as condições experimentais da análise de EDS foram mantidas rigorosamente iguais. Dessa forma, pode-se associar a intensidade dos picos de energia como sendo proporcional ao teor de elementos na liga.

Além da morfologia e da composição, o estudo da estrutura foi realizado por difração de raios-X, incidindo radiação de $Cu K\alpha_1$, cuja energia radiante é 8,047 KeV e o comprimento de onda característico, 1,540 Å. As amostras selecionadas para análises de MEV/EDS e difração de raios-X estão apresentadas na Tabela III-5.

¹ A técnica de EDS consiste em incidir um feixe de elétrons sobre a amostra analisada e registrar o espectro de raios-X emitido. Da colisão de elétrons com átomos pode acontecer a remoção de elétrons dos níveis de energia mais próximos do núcleo, o que resulta no imediato deslocamento de elétrons de níveis superiores para os níveis desocupados. A energia liberada pelo preenchimento do nível K corresponde à radiação K e se os elétrons deslocados partirem do primeiro nível energético superior, a radiação é classificada como α . Dependendo do spin dos elétrons, existem sub-classificações das radiações como α_1 , α_2 , β_1 , β_2 , entre outras. Os níveis vazios podem ser ocupados por elétrons de qualquer nível superior e por isso observa-se um espectro de energia (contendo as radiações $K\alpha_1$, $K\alpha_2$, $K\beta_1$, $L\alpha_1$, $L\beta_1$, entre outras) característico para cada elemento. Com a técnica de EDS registra-se esse espectro de radiações e em função dos picos de energia das radiações, identificam-se os elementos presentes. A intensidade dos sinais referente às diferentes radiações pode ser tomada como sendo proporcional à abundância de elementos presente na amostra.

Tabela III-5. Amostras caracterizadas por (a) MEV/EDS e (b) difração de raio-X.

*Depósitos produzidos a 70⁰C.

Banho	pH	Densidade de corrente (mA/cm ²)										
		10	30	50	100	150	200	250	300	400	500	600
Ni/Cl-1	1,5				a		a/b					
Ni/Cl-1	4,0						a/b					a
Ni/Cl-2	4,0				a		a/b					
Ni/S-1	1,5			b	a/b			b	a	b		
Ni/S-1*	1,5						a		a			
Ni/S-2	1,5				a		a/b					
Ni/S-2	4,0	a/b			a/b		a/b					
Fe/Cl-1	1,5									a		
Fe/Cl-2	1,5				a/b					a/ b		
Fe/Cl-2	3,0			a			a/b			a		
Fe/S-1	1,5						b		a/ b	b		
Fe/S-1	3,0					a/ b						
Fe/S-1	4,0		a/b		b		a/b					
Fe/S-2	1,5					a			a			
Fe/S-3	1,5						a		a			
Fe/S-3*	1,5						a			a		
Fe/S-4	1,5								a/ b		a/ b	
Fe/S-4	4,0			a					a			
P/Cl-1	1,5/4,5						a					
P/Cl-2	1,5/4,5						a					
P/Cl-3	1,5/4,5						a					
P/Cl-4	1,5/4,5						a					
P/Cl-5	1,5/4,5						a					
P/Cl-6	1,5			a			a					
P/Cl-6	4,5						a					
P/Cl-7	1,5/3,0			a			a					
P/Cl-9	1,5						a					
P/Cl-9	3,4			a			a					
P/Cl-10	1,5						a					
P/Cl-10	3,0			a			a					
P/Cl-11	1,2			a			a					
P/S-1	1,5									a		
P/S-1	6,0				a		a					
P/S-2	1,5									a		
P/S-2	6,0			a								
P/S-3	1,5									a		
P/S-3	6,0			a	a							

III.3) AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO ANTICORROSIVO

Com base na caracterização morfológica, composicional e estrutural, algumas condições de eletrodeposição foram selecionadas com o objetivo de se estudar as propriedades anticorrosivas dos depósitos produzidos. Nesta etapa do trabalho, o substrato também foi aço carbono, porém na forma de chapas maiores (56 cm²). As Tabelas III-6, III-7 e III-8 indicam as condições de eletrodeposição empregadas na produção dos depósitos investigados. Além da seleção mencionada, foram incluídos mais quatro tipos de depósito neste estudo. Camadas de Zn-Ni e Zn-Fe, obtidas sem a presença de sais de P no banho, e os depósitos amorfos de liga Ni-P [41] e Fe-P [7]. Os reagentes foram de grau analítico e as soluções preparadas com água bidestilada. A preparação dos substratos (polimento, desengraxe e decapagem) já descrita também foi empregada neste caso. Foram obtidas 10 amostras para cada condição de eletrodeposição, sendo que cada solução foi empregada para a obtenção de no máximo 5 amostras. O tempo de deposição e a densidade de corrente foram controlados para produzir camadas com espessura aproximada de 10 µm. Trabalhou-se com um volume de solução de 2,5 l para a produção dos depósitos. Como contra-eletródo utilizou-se platina e a polarização foi possível a partir de uma fonte de tensão estabilizada modelo TCA 50-40 A.

Tabela III-6. Condições de eletrodeposição de Zn-Ni-P e Zn-Ni (200 mA/cm² e 45 °C).

Banho	ZnCl ₂	NiCl ₂ .6H ₂ O	NaH ₂ PO ₂ .H ₂ O	NH ₄ Cl	pH
Ni/Cl-1	0,09M	0,90M	0,23M	0,4M	1,5
Ni/Cl-1					4,0
Ni/Cl-2	0,25M		---		4,0
Zn-Ni		---	1,5		
	ZnSO ₄ .7H ₂ O	NiSO ₄ .6H ₂ O	NaH ₂ PO ₂ .H ₂ O		
Ni/S-2	0,25M	0,90M	0,90M	---	1,5

Tabela III-7. Condições de eletrodeposição de Zn-Fe-P, Zn-Fe e Fe-P, a 45°C.

Banho	ZnCl ₂	FeCl ₂ .4H ₂ O ^a	NaH ₂ PO ₂ .H ₂ O	pH	I (mA/cm ²)
Fe/Cl-2 ^c	1,47M	0,50M	0,56M	1,5	100
	ZnSO ₄ .7H ₂ O	FeSO ₄ .7H ₂ O ^b	NaH ₂ PO ₂ .H ₂ O		
Fe/S-1	0,25M	0,90M	0,56M	1,5	400
Fe/S-1				4,0	200
Zn-Fe			---	4,0	100
Fe-P	---	0,89M	0,07M	2,5	200

^aadição de citrato de sódio na concentração 50 g/l, para estabilizar Fe²⁺ na solução.

^badição de citrato de sódio na concentração 20 g/l, para estabilizar Fe²⁺ na solução.

^cadição de 0,4M NH₄Cl.

Tabela III-8. Condições de eletrodeposição de Ni-P.

NiSO ₄ .6H ₂ O	0,66M
NiCl ₂ .6H ₂ O	0,20M
Na ₂ CO ₃	0,12M
NaH ₂ PO ₂ .H ₂ O	0,60M
H ₃ PO ₄	0,52M
pH	1-2
I (mA/cm ²)	120
T (°C)	80

A propriedade anticorrosiva dos depósitos foi avaliada através de um teste acelerado e cíclico (ensaio “Prohesion”), com solução 0,35% sulfato de amônio + 0,05% cloreto de sódio, de acordo com a norma ASTM G85 “Practice for modified salt spray (fog) testing”. Uma vez que os depósitos de liga em estudo têm aplicação prática com uma (ou mais) camada(s) de pintura, os depósitos também foram pintados. Dessa forma, três tipos de amostra foram preparados e submetidos ao ensaio de corrosão acelerado, conforme descrito a seguir.

- A) Para cada condição de deposição, referente às Tabelas III-6, III-7 e III-8, três amostras foram submetidas ao teste acelerado por 250 horas.

- B) Para cada condição de deposição, 3 amostras foram submetidas à aplicação de um mesmo esquema de pintura, o qual consistia de uma primeira camada de primer epóxi-Fe₂O₃, seguida de uma segunda camada de acabamento epóxi-poliamida branca. As camadas de tinta foram aplicadas por aspersão com ar comprimido. Entre a aplicação da primeira e da segunda camada houve um intervalo de 24 horas. Após a aplicação da tinta de acabamento, as amostras foram secas ao ar por um mês, antes do ensaio acelerado. Entre as 3 amostras pintadas em cada condição, 2 foram selecionadas para o ensaio acelerado com base em medidas de espessura da camada seca, de potencial de eletrodo e de impedância eletroquímica das amostras imersas na mesma solução empregada na câmara de ensaio acelerado. A terceira amostra foi descartada. As amostras selecionadas para o ensaio apresentaram espessura seca de (110 ± 10) μm , medida por método de indução magnética com o aparelho Fischerscope MMS. Estas amostras pintadas foram submetidas ao teste acelerado por 1500 horas, sendo retiradas a cada 250 horas para medidas de potencial e de impedância eletroquímica, após imersão por 24 horas na mesma solução empregada na câmara.
- C) Para cada condição de deposição, 2 amostras foram pintadas como descrito no item (B), exceto por uma pequena região na superfície, simulando um defeito na pintura. A preparação destas amostras foi realizada da seguinte forma. Anteriormente à aplicação da pintura, uma fita adesiva de 5 cm de comprimento e 1 mm de largura foi fixada na superfície do depósito. Após a secagem da pintura, esta fita foi removida expondo a área superficial de depósito embaixo dela. Estas amostras foram submetidas ao ensaio acelerado por 1000 horas, quando então pode se avaliar a propagação da corrosão em torno do “risco”.

Adicionalmente, duas amostras de cada condição de deposição foram cuidadosamente cortadas em peças de 2 cm x 1 cm com o uso de um disco de diamante e fluxo de álcool absoluto. Estas chapas foram embutidas em resina epóxi e a seção transversal polida até lixa d'água n^o 1500. Atacou-se levemente a superfície com nital 2% por 10 segundos e depositou-se uma fina camada de ouro. Este procedimento teve

por objetivo analisar a seção transversal dos depósitos por MEV, em que a espessura e a morfologia puderam ser avaliadas. A mesma análise foi repetida para as amostras após o ensaio acelerado, quando o tipo de ataque e a taxa de corrosão foram investigados.

As medidas de potencial de eletrodo e de impedância eletroquímica foram realizadas com o uso da célula esquematizada na Figura III-1, onde uma área superficial de 19 cm² das amostras ficava imersa na solução de 0,35% sulfato de amônio + 0,05% cloreto de sódio. Estas medidas foram realizadas antes, durante (a cada 250 h) e ao término do ensaio acelerado, para as amostras pintadas; e antes do ensaio para as amostras não-pintadas.

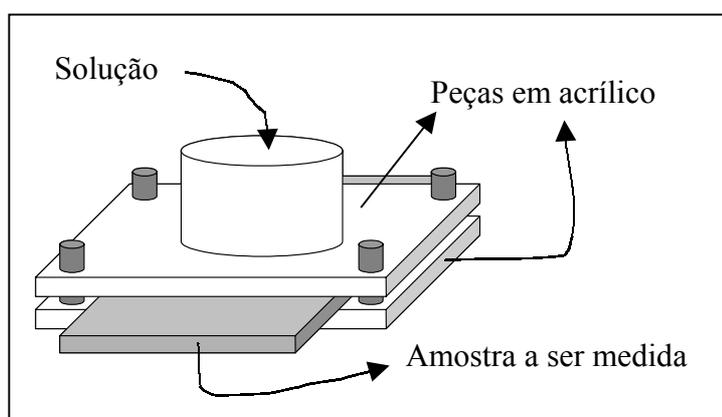


Figura III-1. Célula utilizada para medidas de impedância.

As medidas de impedância foram realizadas com uma perturbação de 12 mV imposta ao potencial de circuito aberto, no intervalo de frequências de 40 kHz a 4 mHz. O contra-eletródo foi platina e o eletrodo de referência, o de calomelano saturado. As medidas nas amostras não-pintadas foram tomadas após 30 minutos em imersão e nas amostras pintadas, após 24 horas.

III.4) ENSAIO DE ADERÊNCIA

Após o ensaio acelerado, medidas complementares de aderência foram realizadas nas amostras pintadas. O teste de aderência foi empregado segundo a norma ASTM D4541 “Pull-off Strength of coatings using portable adhesion testers”, onde um pistão é colado na superfície da amostra. Um sistema pressurizado com ar comprimido aplica pressões crescentes para descolar o pistão. Neste teste, além da tração com que o pistão é arrancado, deve ser fornecido a natureza e o local da falha, de acordo com a

norma ISO 4624 “Paints and Varnish – pull-off test for adhesion”. A norma estabelece que as camadas: substrato, depósito, primer e acabamento; sejam designadas por A, B, C e D, respectivamente. Dois tipos de falhas são possíveis: coesiva na camada ou adesiva entre as camadas. Além disso, a porcentagem de área delaminada deve ser indicada.

III.5) ESTUDO ELETROQUÍMICO DA ELETRODEPOSIÇÃO DE Ni-P

Como segunda abordagem do trabalho de tese procedeu-se à investigação a respeito do mecanismo de incorporação de P nos depósitos de liga. Neste trabalho, o estudo foi limitado ao sistema Ni-P, onde o P é incorporado à liga por co-deposição induzida [17]. Os ensaios eletroquímicos consistiram em curvas de polarização, medidas de impedância eletroquímica e de pH interfacial. Em associação a estes ensaios foram realizadas análises de difração de raios-X.

III.5.1) MEDIDAS DE pH INTERFACIAL

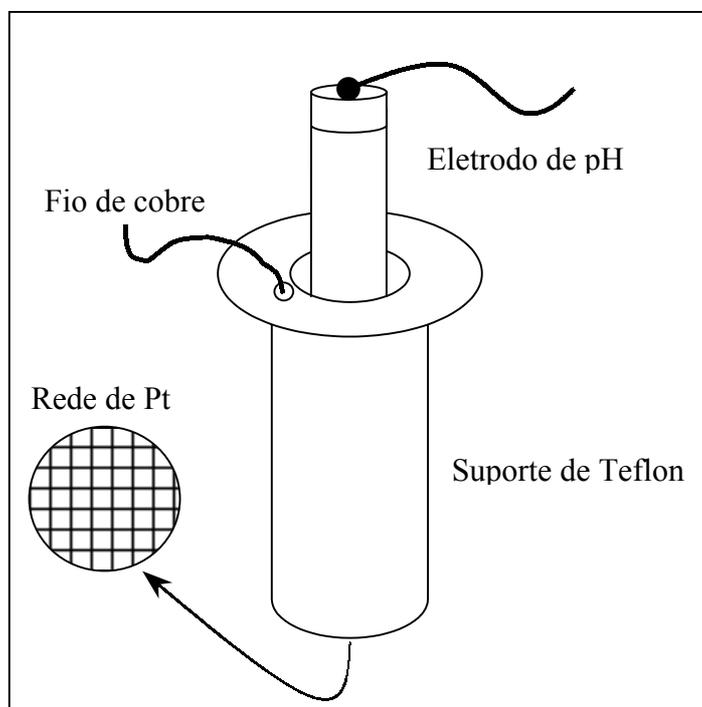


Figura III-2. Suporte de Teflon utilizado para as medidas de pH local.

O suporte de Teflon mostrado na Figura III-2 foi utilizado nas medidas de pH interfacial. A rede de platina (Pt) consistiu no eletrodo de trabalho e um fio de cobre foi

soldado à platina para permitir a polarização. Este fio passava pelo interior da peça de Teflon, não entrando em contato com a solução. Para as medidas de pH foi utilizado um eletrodo de pH de fundo chato. Este foi encamisado pelo suporte de Teflon, com o fundo tocando a rede de Pt. O suporte de Teflon e o eletrodo de pH eram imersos na solução e a polarização foi realizada com o auxílio de um potenciostato. A área do eletrodo de trabalho foi estimada em 3,5 cm². Como contra-eletrodo foi utilizado uma tela de Pt. O eletrodo de referência foi o de sulfato saturado (e. s. s.). As soluções foram agitadas mecanicamente e aquecidas a 45^oC. Dois tipos de medidas foram realizados: a de pH interfacial em função do tempo de deposição com controle galvanostático; e a de pH interfacial ao longo da curva de polarização, obtida com controle potenciostático. Neste último caso, as curvas de polarização não tiveram a queda ôhmica corrigida. O pH das soluções investigadas (pH 1,5 e 4,0) foi ajustado utilizando H₂SO₄. Nas medidas em função do tempo de deposição, foi aplicada uma densidade de corrente de 50 mA/cm². Nas soluções contendo somente hipofosfito de sódio, também foram estudados os efeitos da polarização a 200 mA/cm², o efeito do tipo de ácido empregado para corrigir o pH (H₂SO₄ ou HCl) e o efeito da ausência de agitação da solução. Foram também realizados ensaios em solução contendo Zn²⁺ com o objetivo de se investigar sua influência sobre o comportamento do pH interfacial durante a redução do H₂PO₂⁻. A Tabela III-9 apresenta as condições de deposição investigadas.

Tabela III-9. Condições de ensaio para medidas de pH local.

NaH ₂ PO ₂ .H ₂ O	NiSO ₄ .6H ₂ O	ZnSO ₄ .7H ₂ O	pH em função do tempo	Densidade de corrente (mA/cm ²)	pH em função da curva de polarização
0,07 M	----	----	✓	50 e 200	
0,23 M	----	----	✓	50 e 200	✓
0,56 M	----	----	✓	50 e 200	
0,90 M	----	----	✓	50 e 200	
----	0,90 M	----	✓	50	✓
0,23 M	0,90 M	----	✓	50	✓
----	----	0,25 M	✓	50	✓
0,23 M	----	0,25 M	✓	50	✓

III.5.2) CURVAS DE POLARIZAÇÃO E MEDIDAS DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

Um estudo da cinética de deposição de Ni-P foi desenvolvido utilizando-se um eletrodo rotatório de Pt, através de curvas de polarização catódica e de medidas de impedância eletroquímica realizadas em vários pontos das curvas. A área do eletrodo era de $0,2 \text{ cm}^2$, sua rotação de 600 rpm. Todas as soluções foram mantidas a 45°C através de um banho de aquecimento ligado à célula encamisada. Três tipos de soluções foram investigados: $0,9\text{M NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $0,23\text{M NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $0,9\text{M NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0,23\text{M NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Nos três casos, o comportamento eletroquímico foi investigado a pH 1,5 e 4,0. Os ensaios foram realizados em uma célula a três eletrodos, sendo o contra-eletrodo uma tela de platina e o eletrodo de referência, o de sulfato saturado. O pH foi ajustado com adições de H_2SO_4 ou NaOH . Todas as soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico (MERCK) e água bidestilada. A pH 1,5 dois experimentos adicionais foram realizados. A partir da solução $0,23\text{M NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ também foram realizados ensaios com eletrodo rotatório de Ni (a 600 rpm). Neste caso a área do eletrodo era de $0,33 \text{ cm}^2$. A outra experiência consistiu no estudo da eletrodeposição de Ni-P a partir de uma solução mais concentrada em H_2PO_2^- , ou seja, $0,90\text{M NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $0,90\text{M NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

As curvas de polarização foram obtidas em controle potencioestático. As medidas de impedância foram realizadas em pontos da curva de polarização, em modo potencioestático ou galvanostático, após a estabilização da corrente ou do potencial, respectivamente. A perturbação empregada variou de 8 a 20 mV, no intervalo de freqüências de 40 kHz a 4 mHz. Pela interseção dos diagramas de impedância com o eixo real em altas freqüências foram obtidas as resistências dos eletrólitos o que tornou possível a correção devido a queda ôhmica das curvas de polarização.

III.5.3) ANÁLISES DE ESTRUTURA

Depósitos produzidos nas condições associadas a alguns pontos das curvas de polarização de Ni-P, a pH 1,5 e 4,0, foram analisados por difração de raios-X, como descrito no item III.2.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados experimentais relativos às duas abordagens do trabalho. Dentro da primeira abordagem, são apresentados e discutidos os resultados referentes à investigação das características físicas e químicas (conforme descrito no item III.2) dos depósitos de liga obtidos nas condições de eletrodeposição estabelecidas no item III.1. Com base nesta investigação foi possível selecionar condições de eletrodeposição capazes de conferir propriedades específicas aos depósitos de forma a relacioná-los com o desempenho à corrosão. Em seguida, são apresentados os resultados relativos ao desempenho à corrosão de amostras obtidas nas condições selecionadas, com e sem aplicação de um sistema de pintura, conforme destacado nos itens III.3 e III.4. Por último são descritos os resultados referentes à investigação da cinética de incorporação de P, segundo os procedimentos experimentais indicados no item III.5.

IV.1) CARACTERIZAÇÃO DOS DEPÓSITOS DE LIGA

IV.1.1) ASPECTO FÍSICO

Em função das condições de eletrodeposição descritas no item III.1, os depósitos de liga se apresentaram uniformes, ou seja, recobrimo toda a superfície do substrato. A Tabela IV-1 apresenta o aspecto físico dos depósitos obtidos em função das soluções descritas nas tabelas III.1, III.2 e III.3, do pH e dos valores de densidade de corrente empregados. A temperatura de deposição empregada, quando não especificada, foi 45 °C. Os depósitos considerados heterogêneos apresentaram efeito de borda e/ou falhas de recobrimento, principalmente devido à evolução de H₂. As seguintes observações descrevem linha a linha a Tabela IV-1.

Linhas 1 a 3: As deposições de Zn-Ni-P a partir de sais de cloreto de Zn e Ni produziram revestimentos homogêneos a 200 mA/cm², independente do valor do pH.

Linhas 1 e 2: Com os banhos Ni/Cl-1, onde a razão molar Ni/Zn foi de 10, os depósitos apresentaram cor cinza escura, metálica, característica de ligas mais ricas em Ni.

Linha 3: Com o aumento da concentração de Zn²⁺ (Ni/Cl-2), a coloração mudou para cinza claro, característica de ligas mais ricas em Zn. Estes fatos foram confirmados pelos resultados de EDS que serão apresentados em seguida.

Tabela IV-1. Aspecto dos depósitos obtidos de acordo com o tipo de banho, pH e densidade de corrente aplicada. x-depósito heterogêneo; o-homogêneo; *deposições realizadas a 70 °C.

	Banho	pH	Densidade de corrente (mA/cm ²)											
			10	30	50	70	100	150	200	250	300	400	500	600
1	Ni/Cl-1	1,5					x		o					
2	Ni/Cl-1	4,0			x		x		o					o
3	Ni/Cl-2	4,0			x		x		o					
4	Ni/S-1	1,5			x		o	x		x		x		
5	Ni/S-1*	1,5					x		x		o	o	x	
6	Ni/S-2	1,5			x		o		x		x			
7	Ni/S-2	4,0	o		o		o		o					
8	Fe/Cl-1	1,5							x			x		x
9	Fe/Cl-2	1,5					o		o			o		
10	Fe/Cl-2	3,0			o		x		o			x		
11	Fe/S-1	1,5					x		o		o	o		
12	Fe/S-1	3,0	x	x		x	o	o						
13	Fe/S-1	4,0		x			o		o		o			
14	Fe/S-2	1,5						x	x		x	x	x	
15	Fe/S-3	1,5						x	o		x	x		
16	Fe/S-3*	1,5					x		x			o		
17	Fe/S-4	1,5							x	x	x	x	o	o
18	Fe/S-4	4,0			o		x		x		o			
19	P/Cl-1	1,5							x					
20	P/Cl-1	4,5			o				o			o		
21	P/Cl-2	1,5/4,5							o					
22	P/Cl-3	1,5							x					
23	P/Cl-3	4,5							o					
24	P/Cl-4	1,5/4,5							o					
25	P/Cl-5	1,5/4,5							o					
26	P/Cl-6	1,5			x				x					
27	P/Cl-6	4,5			x				o					
28	P/Cl-7	1,5/3,0			o				x					
29	P/Cl-8	1,0							x					
30	P/Cl-9	1,5							x					
31	P/Cl-9	3,4			o				x					
32	P/Cl-10	1,5							x					
33	P/Cl-10	3,0			o				o					
34	P/Cl-11	1,2			o				x					
35	P/S-1	1,5							x			o		
36	P/S-1	6,0			x		x		x			x		
37	P/S-2	1,5							x			o		
38	P/S-2	6,0			o		o		x					
39	P/S-3	1,5							x			o		
40	P/S-3	6,0			o		o		x					

Linhas 4 e 6: A partir de sais de sulfato de Zn e Ni, a 50 mA/cm² e em pH 1,5, houve evolução de H₂ e por isso os depósitos apresentaram falhas de recobrimento.

Linha 4: A partir de Ni/S-1, somente foi possível obter um depósito homogêneo a 100 mA/cm².

Linha 5: Com o aumento de temperatura para 70 °C, depósitos homogêneos só foram produzidos em densidades de corrente mais altas (300 e 400 mA/cm²).

Linha 6: Concentrando a solução em NaH₂PO₂.H₂O (Ni/S-2), em pH 1,5; observou-se o mesmo comportamento que para o banho Ni/S-1.

Linha 7: Em pH 4,0 os depósitos foram homogêneos, porém não aderentes.

Linhas 8 a 10: Zn-Fe-P a partir de sais de cloreto de Zn e Fe foram mais homogêneos em pH 1,5 e com maior concentração de NaH₂PO₂.H₂O (Fe/Cl-2).

Linha 8: A partir de Fe/Cl-1 não foi possível obter depósitos homogêneos, mesmo com altas densidades de corrente. A 200 mA/cm², não houve deposição. A 400 e 600 mA/cm², a evolução de H₂ gerou muitos pontos não recobertos.

Linha 9: Depósitos cinza-claro foram produzidos a partir de Fe/Cl-2 em pH 1,5.

Linha 10: Com o aumento de pH (3,0) e a 50 mA/cm², a cor foi cinza-escura em toda a área. A 100 mA/cm², foi cinza-clara nas bordas e cinza-escura no centro do eletrodo. A 200 mA/cm², cinza-clara em toda a área e, a 400 mA/cm², cinza-clara no centro e escura nas bordas do eletrodo.

Linha 11: A partir de sais de sulfato de Zn e Fe (Fe/S-1) em pH 1,5 os depósitos homogêneos somente foram observados a partir de 200 mA/cm².

Linha 12: Em pH 3,0 houve deposição homogênea a 100 mA/cm².

Linha 13: Em pH 4,0 não se observou nenhum efeito adicional. Os depósitos heterogêneos, além de apresentarem pontos não recobertos devido à evolução de H₂ (sobretudo em densidades de corrente baixas), apresentaram efeito de borda.

Linhas 14 a 16: Aumentando a concentração de Zn²⁺ (Fe/S-2 e Fe/S-3), em pH 1,5 intensa evolução de H₂ resultou em baixa qualidade dos depósitos em toda a faixa de densidade de corrente.

Linha 17: Aumentando a concentração de Zn²⁺ conjuntamente com a concentração de NaH₂PO₂.H₂O (Fe/S-4), em pH 1,5 depósitos homogêneos foram produzidos em altas densidades de corrente (500 e 600 mA/cm²).

Linha 18: Em pH 4,0 não houve evolução de H₂, mas sim heterogeneidades devido a efeitos de borda. A 50 mA/cm² o depósito foi cinza-claro. A 300 mA/cm² foi cinza-escuro e, entre 50 e 300 mA/cm², o centro foi claro e as bordas escuras.

Linhas 19 a 40: A deposição de Zn-P mostrou diferenças de acordo com o precursor de P e com a concentração deste no banho.

Linhas 19 a 34: Utilizando o ZnCl₂ como precursor de Zn, foram testados o hipofosfito de sódio, o fosfito de sódio e o ácido fosforoso, como precursores de P.

Linha 19: Com o hipofosfito em baixa concentração (P/Cl-1) e em pH 1,5, pontos não recobertos foram devido a evolução de H₂.

Linha 20: Aumentando o pH o depósito foi homogêneo.

Linhas 21 a 25: Em concentrações mais altas de hipofosfito, tanto em pH 1,5 quanto em pH 4,5, os depósitos foram bem homogêneos, exceto com P/Cl-3 em pH 1,5.

Linhas 26 a 29: Com o precursor fosfito, foi mais difícil obter depósitos homogêneos.

Linha 26: Em concentração 0,03M (P/Cl-6) e pH 1,5 não foram obtidos depósitos homogêneos pela intensa evolução de H₂.

Linha 27: Pelo mesmo motivo, em pH 4,5 o depósito foi homogêneo somente a 200 mA/cm². O fosfito de sódio apresentou baixa solubilidade.

Linha 28: Por isso, ao aumentar a concentração para 0,09M (P/Cl-7) ocorreu precipitação do mesmo. A solubilização só foi possível acidificando a solução (pH 3,0). Neste pH, a precipitação ocorreu novamente com 0,3M em fosfito (P/Cl-8).

Linha 29: Desta vez, o pH necessário para a solubilização foi 1,0.

Linhas 30 a 34: Este problema da solubilidade foi contornado utilizando o ácido fosforoso como precursor de P, onde se tem a mesma valência do íon P³⁺.

Linha 33: Neste caso, depósitos de boa qualidade foram obtidos em pH 3,0 e com concentração 0,09M de H₃PO₃.

Linhas 35, 37 e 39: A partir de sulfato de Zn e hipofosfito de sódio, em pH 1,5; qualquer que fosse a concentração do hipofosfito, a 200 mA/cm², não houve deposição devido a evolução de H₂ e somente a 400 mA/cm², os depósitos foram homogêneos.

Linha 36: Em pH 6,0, não foi possível obter depósitos homogêneos em todas as densidades de corrente, com concentração 0,56M de hipofosfito.

Linhas 38 e 40: Com concentrações de hipofosfito mais elevadas, os depósitos foram cinza-claro a 50 e a 100 mA/cm². A 200 mA/cm², a cor foi cinza-escura e ocorreram falhas de recobrimento.

Variações na composição do banho, no pH, na densidade de corrente aplicada e na temperatura para a produção de depósitos Zn-Ni-P e Zn-Fe-P revelaram que a homogeneidade das camadas obtidas é dependente da combinação destes parâmetros de eletrodeposição. As heterogeneidades observadas nas camadas são devido à intensa evolução de H₂ ou às variações causadas por efeito de borda. Em geral, a evolução de H₂ foi mais importante empregando mais baixas densidades de corrente. Conforme apresentado na Tabela IV-1, os depósitos Zn-Ni-P obtidos a partir de cloreto de níquel e cloreto de zinco (Ni/Cl-1 e Ni/Cl-2) apresentaram camadas homogêneas sempre a 200 mA/cm², independente do pH. O efeito do pH foi mais importante com os depósitos obtidos a partir da solução Ni/S-2, contendo sais de sulfato de níquel e sulfato de zinco. Comparando-se os depósitos obtidos em pH 1,5 e em pH 4,0, observa-se que com o aumento do pH são produzidos depósitos homogêneos, independente do valor de densidade de corrente, ao contrário do observado em pH 1,5, apresentando o depósito homogêneo somente a 100 mA/cm². Considerando os depósitos Zn-Fe-P, a partir de cloreto de ferro e cloreto de zinco (Fe/Cl-1 e Fe/Cl-2), somente com a solução mais concentrada em H₂PO₂⁻ (Fe/Cl-2) foi possível obter depósitos homogêneos. Com as soluções contendo sulfato de ferro e sulfato de zinco (Fe/S-1 a Fe/S-4), com a menor concentração de Zn²⁺ na solução (Fe/S-1) foi possível obter depósitos homogêneos com aplicação de densidades de corrente maiores que 100 mA/cm². Porém, aumentando-se a concentração de Zn²⁺ nas soluções de eletrodeposição (Fe/S-2 a Fe/S-4) dificilmente obteve-se depósitos homogêneos. Entre os depósitos Zn-P, o aspecto físico daqueles obtidos a partir de cloreto de zinco (P/Cl-1 a P/Cl-11) e a 200 mA/cm² revelou que camadas homogêneas são mais facilmente observadas empregando hipofosfito de sódio (P/Cl-1 a P/Cl-5) em comparação à fosfito de sódio (P/Cl-6 a P/Cl-8) e à ácido

fosforoso (P/Cl-9 a P/Cl-11). Com estes dois últimos, obtêm-se camadas homogêneas mais facilmente aplicando menor densidade de corrente (50 mA/cm²). A partir de sulfato de zinco (P/S-1 a P/S-3), os depósitos mais homogêneos foram produzidos com maiores concentrações de H₂PO₂⁻ nas soluções (P/S-2 e P/S-3), sobretudo em pH mais alto (6,0) e empregando densidades de corrente de até 100 mA/cm². Em pH mais baixo (1,5), somente observaram-se depósitos homogêneos em mais alta densidade de corrente, 400 mA/cm².

IV.1.2) MORFOLOGIA, COMPOSIÇÃO E ESTRUTURA DAS CAMADAS DE LIGA

IV.1.2.1) LIGAS Zn-Ni-P

A Figura IV-1 apresenta os resultados de MEV/EDS dos depósitos Zn-Ni-P produzidos a partir de sais de cloreto de Zn e de Ni (Ni/Cl-1 e Ni/Cl-2), a 200 mA/cm², em pH 1,5 (Ni/Cl-1) e pH 4,0 (Ni/Cl-1 e Ni/Cl-2). Na Figura IV-1(a), estão indicadas, nos espectros de EDS, as energias K α_1 de Ni e Zn (os dois picos mais importantes), K α_1 de P e L α_1 de Ni e Zn. A posição destes picos em todos os espectros que serão apresentados é a mesma, uma vez que o espectro de radiação é característico dos elementos. Os picos menos importantes ao lado de K α_1 de Ni e Zn correspondem às energias K β_1 de Ni e Zn, respectivamente. No caso das ligas Zn-Fe-P, discutidas no item seguinte, os picos de Fe ocuparão uma posição equivalente aos do Ni, devido ao fato dos dois elementos terem massas atômicas aproximadas. Para a comparação entre os teores dos elementos nas ligas, de acordo com as diferentes condições de deposição, será utilizada a intensidade dos picos de energia K α_1 como proporcional à concentração de elementos, tendo-se ciência das limitações do emprego deste recurso de modo quantitativo [54].

Em pH 1,5 (Figura IV-1(a)), observa-se uma superfície trincada, característica dos depósitos de liga Zn-Ni. Aumentando o pH (Figuras IV-1(b) e IV-1(c)), não se observaram as trincas. Além disso, com o aumento da concentração de Zn²⁺ no banho (Figura IV-1(c)), os grãos do depósito se apresentam maiores. Analisando as intensidades dos picos de radiação K α_1 , verifica-se, em pH 1,5 (Figura IV-1(a)), teores de Ni e Zn equivalentes e a ocorrência de um pico de P, indicando sua presença na liga. Em pH 4,0 (Figura IV-1(b)), o teor de Ni aumentou em relação ao de Zn e o teor de P permaneceu aparentemente inalterado. No mesmo pH, aumentando-se a concentração de Zn no banho (Figura IV-1(c)), o teor de Zn se mostra maior que o de Ni e houve o desaparecimento da radiação devido ao P. Este é um indicativo da inibição da deposição de P pelo Zn, em concordância com o observado na literatura [43].

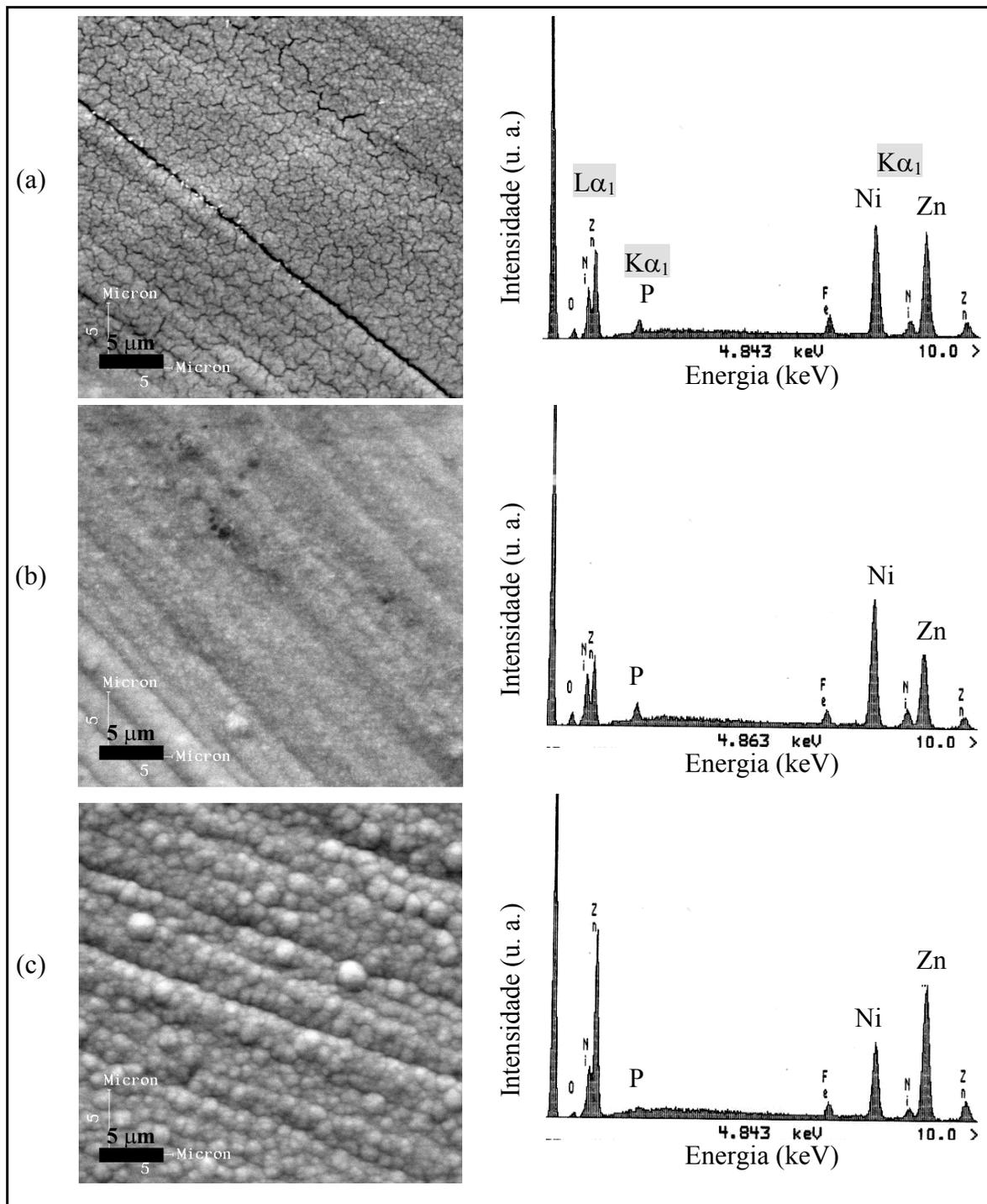


Figura IV-1. MEV/EDS de Zn-Ni-P a 45°C e 200 mA/cm^2 . (a) e (b) solução com $0,09\text{M}$ ZnCl_2 (banho Ni/Cl-1) e (c) solução com $0,25\text{M}$ ZnCl_2 (banho Ni/Cl-2). (a) pH 1,5; (b) e (c) pH 4,0.

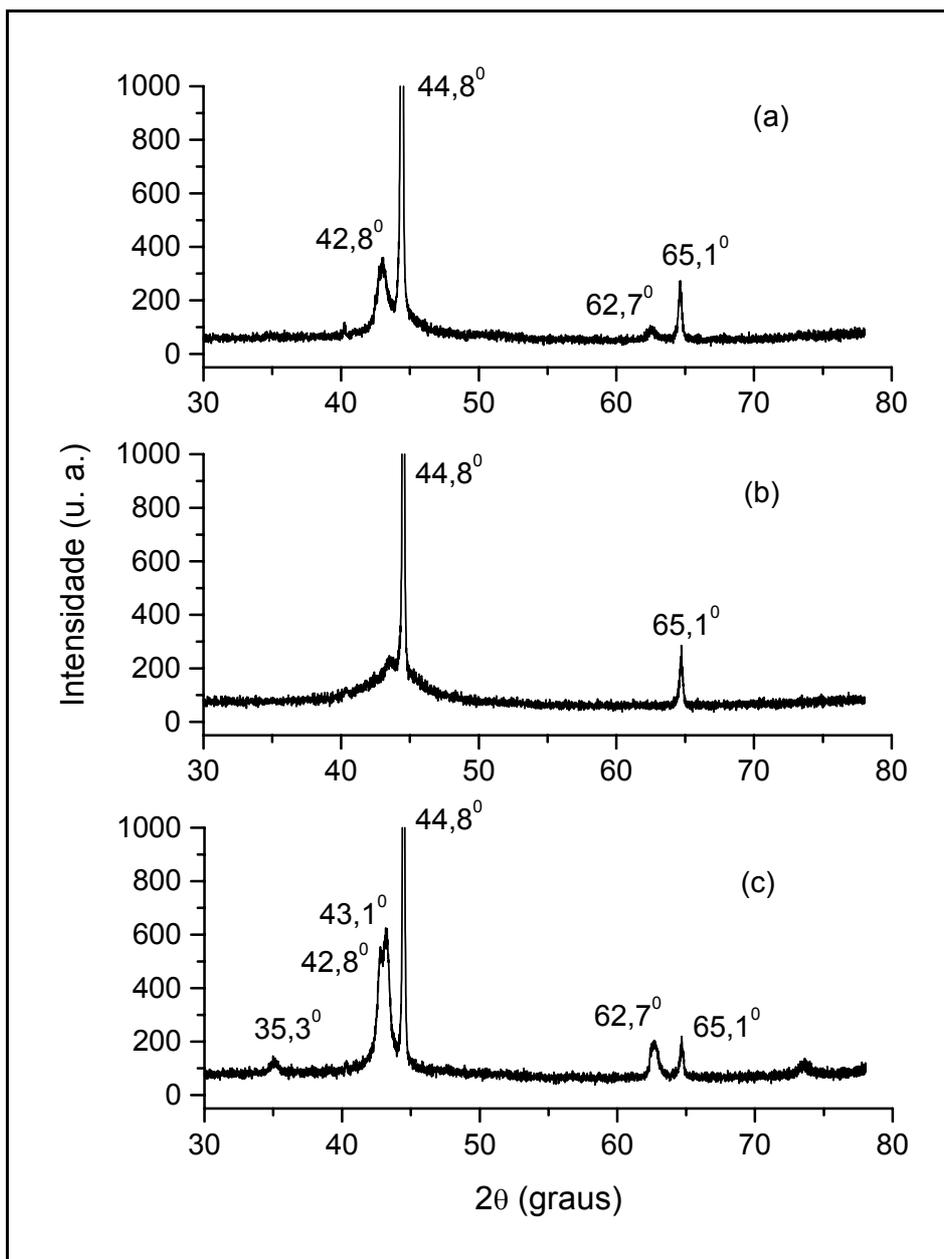


Figura IV-2. Difração de raios-X dos depósitos Zn-Ni-P preparados a partir dos banhos Ni/Cl-1, (a) em pH 1,5; (b) em pH 4,0 e (c) Ni/Cl-2 em pH 4,0.

Os resultados de difração de raios-X apresentados na Figura IV-2 referem-se aos correspondentes depósitos da Figura IV-1. Os picos de difração que sempre aparecem em 2θ iguais a $44,8^\circ$ e $65,1^\circ$ são devidos ao substrato, onde o pico em $44,8^\circ$ é característico do plano (110), e o pico em $65,1^\circ$ é característico do plano (200) para o Fe cúbico de corpo centrado [24,55]. Os picos que aparecem em 2θ em torno de 43° e de 63° foram atribuídos aos planos (330) e (600), respectivamente, da fase $\gamma\text{-Ni}_5\text{Zn}_{21}$ [2,3,21,24,55] em depósitos de liga Zn-Ni. O pico em torno de 35° foi atribuído ao plano (222) da fase $\gamma\text{-Ni}_5\text{Zn}_{21}$ [20]. Dessa forma, em pH 1,5 (Figura IV-2(a)), pode-se considerar que o depósito apresenta uma única fase cristalina, $\gamma\text{-Ni}_5\text{Zn}_{21}$. Mantendo a relação molar Ni/Zn de 10 (Ni/Cl-1) e aumentando o pH para 4,0 a fase cristalina desapareceu e o depósito pode ser considerado amorfo (Figura IV-2(b)), uma vez que somente os picos referentes ao substrato são observados. Aumentando a concentração de Zn no banho (Ni/Cl-2), a não detecção de P no depósito através de EDS levou ao reaparecimento da fase cristalina (Figura IV-2(c)). A estrutura amorfa parece, portanto, estar relacionada a maiores teores de P no depósito, bem como a teores de Ni superiores aos de Zn.

A Figura IV-3 apresenta as imagens de MEV e os espectros de EDS obtidos de depósitos de Zn-Ni-P produzidos nas condições de composição de solução e valores de pH correspondentes àqueles apresentados na Figura IV-1, porém em diferentes densidades de corrente. Observa-se que o depósito obtido na solução menos concentrada em Zn^{2+} (Ni/Cl-1) a pH 1,5 e 100 mA/cm^2 (Figura IV-3(a)) mostra o mesmo aspecto trincado e uma proporção entre os sinais $K\alpha_1$ de Zn, Ni e P semelhante ao que se observou para o depósito obtido a 200 mA/cm^2 (Figura IV-1(a)). A composição do depósito obtido na mesma condição de deposição daquele apresentado na Figura IV-1(b), porém na densidade de corrente de 600 mA/cm^2 , não sofreu alterações significativas (Figura IV-3(b)). Entretanto, seu aspecto morfológico apresenta heterogeneidades não verificadas a 200 mA/cm^2 (Figura IV-1(b)). Para os depósitos obtidos na solução Ni/Cl-2, a diminuição da densidade de corrente para 100 mA/cm^2 (Figura IV-3(c)) também não teve efeito sensível sobre a composição, quando comparado com a amostra obtida a 200 mA/cm^2 (Figura IV-1(c)). A morfologia granular foi também observada, porém com redução no tamanho dos grãos. Estes resultados mostram que, para a composição das soluções estudadas, o efeito da densidade de corrente ocorreu basicamente sobre a morfologia, quando se trabalhou a pH 4,0.

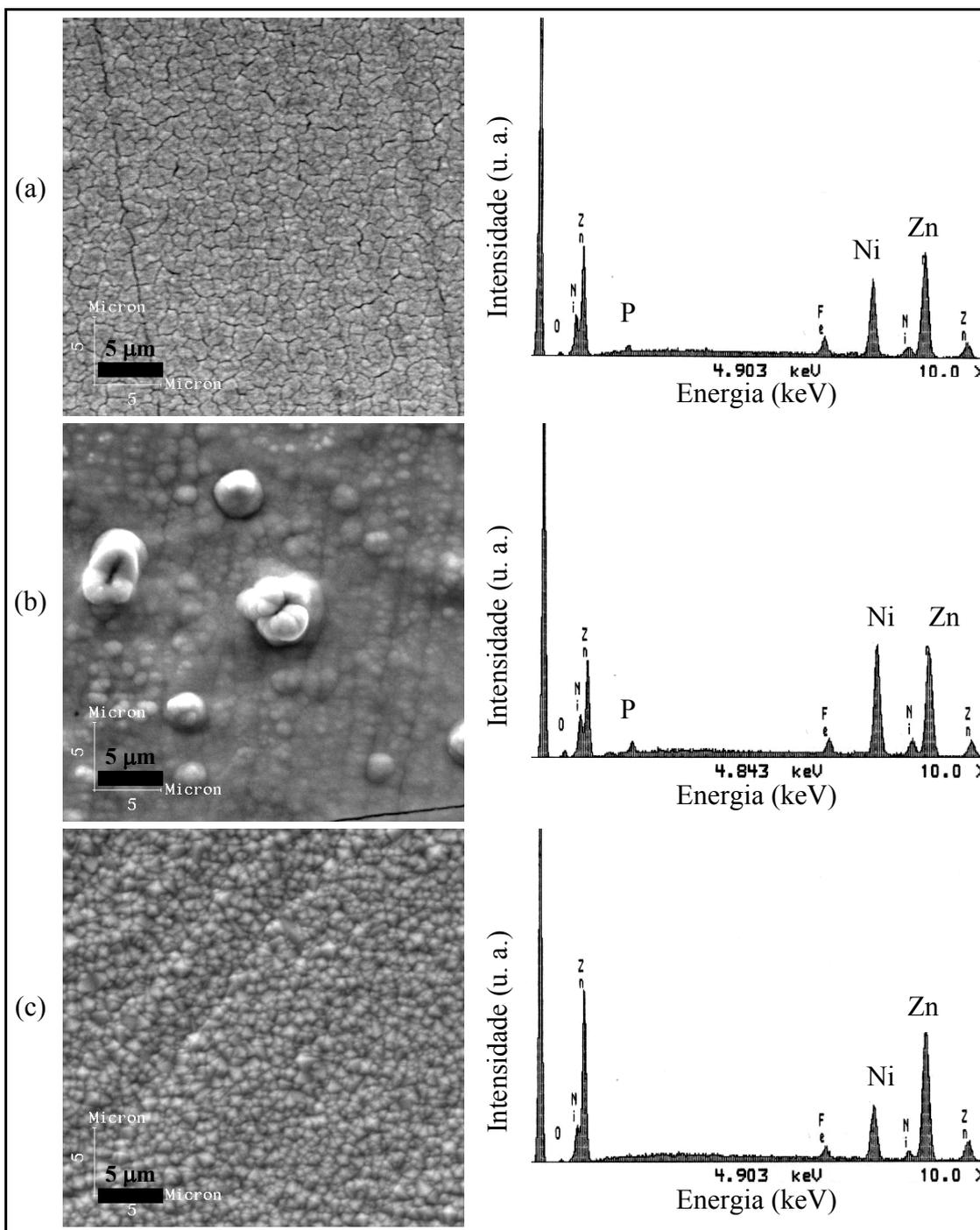


Figura IV-3. MEV/EDS de Zn-Ni-P produzidos a partir de sais de cloreto de Zn e Ni. (a) Ni/Cl-1, pH 1,5 a 100 mA/cm², (b) Ni/Cl-1, pH 4,0 a 600 mA/cm² e (c) Ni/Cl-2, pH 4,0 a 100 mA/cm².

Os resultados de MEV/EDS relativos às ligas Zn-Ni-P obtidas a partir da solução de sulfato Ni/S-1, em pH 1,5, a 45 °C e a 70 °C e em diferentes densidades de corrente são mostrados na Figura IV-4. Em todos os casos, a superfície apresentou trincas típicas de ligas binárias Zn-Ni. Devido provavelmente aos elevados teores de Zn na liga, não se observou a incorporação de P. De fato, todos os depósitos se apresentaram mais ricos em Zn do que em Ni. Também não houve diferenças significativas na composição da liga em função das diferentes densidades de corrente estudadas.

A Figura IV-5 apresenta os espectros de difração de raios-X dos depósitos de Zn-Ni-P obtidos a partir da solução Ni/S-1, a pH 1,5 e à temperatura de 45°C em diferentes densidades de corrente. Observa-se que, em todos os casos, os depósitos são cristalinos, apresentando essencialmente os mesmos difratogramas. Como já foi discutido, os picos em 2θ iguais a $44,8^\circ$ e $65,1^\circ$ referem-se ao substrato. Adicionalmente, em $82,5^\circ$, tem-se o plano (211) do Fe do substrato [26,45]. Os picos em $35,3^\circ$, $42,8^\circ$ e $62,7^\circ$ são referentes à fase γ -Ni₅Zn₂₁. O pico em $50,1^\circ$ foi atribuído ao plano (422) [21] e em $78,4^\circ$, ao plano (522) [3,20,55], ambos da fase γ . Ou seja, em pH 1,5; utilizando o banho Ni/S-1, a 45 °C, ou 70 °C, independente da densidade de corrente aplicada, os depósitos apresentaram morfologias e composições de liga semelhantes, constituídos unicamente da fase γ -Ni₅Zn₂₁.

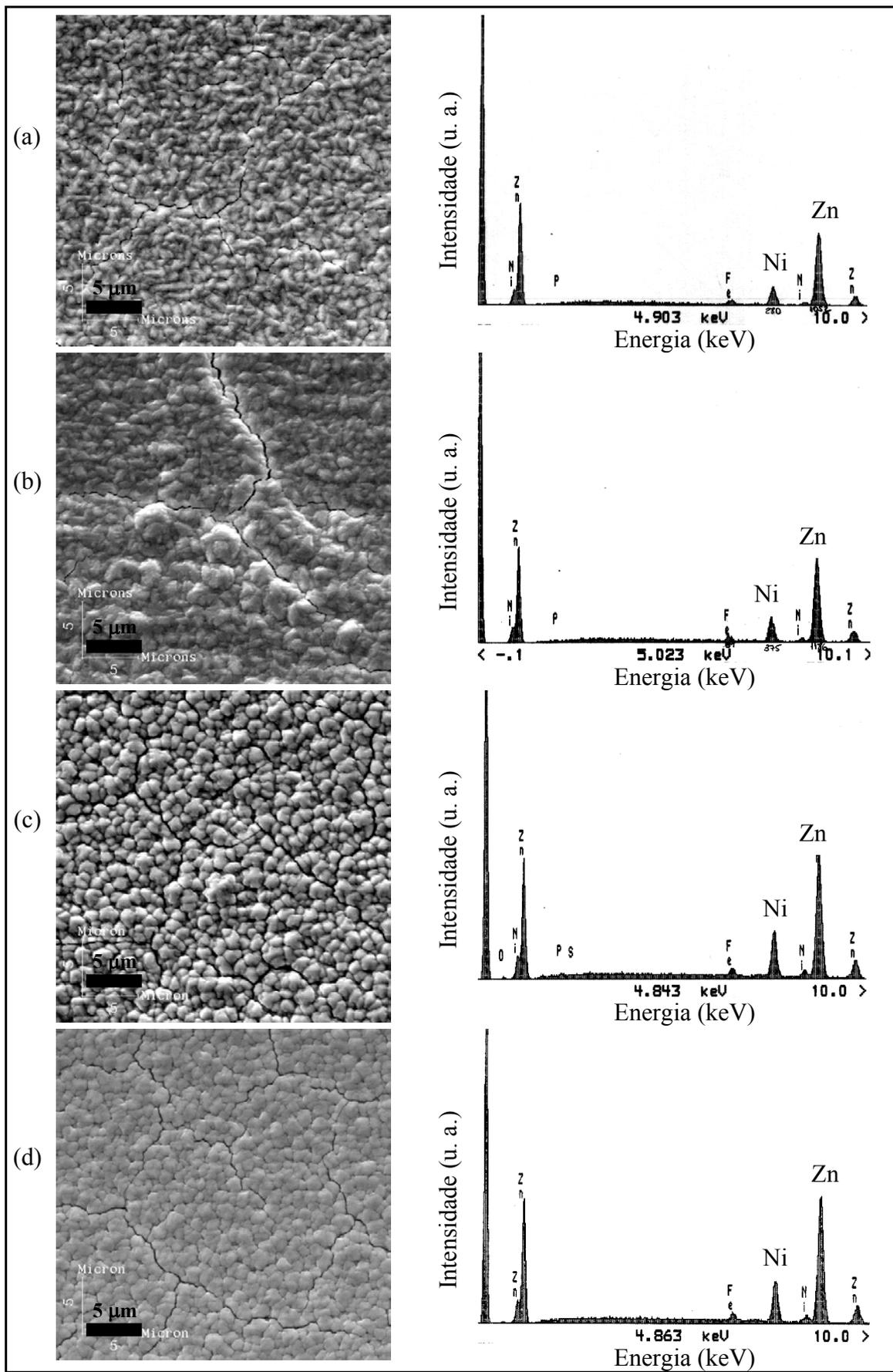


Figura IV-4. MEV/EDS de Ni/S-1, em pH 1,5. (a) e (b) 45^oC; (c) e (d) 70^oC. (a) 100 mA/cm², (b) 300 mA/cm², (c) 200 mA/cm² e (d) 350 mA/cm².

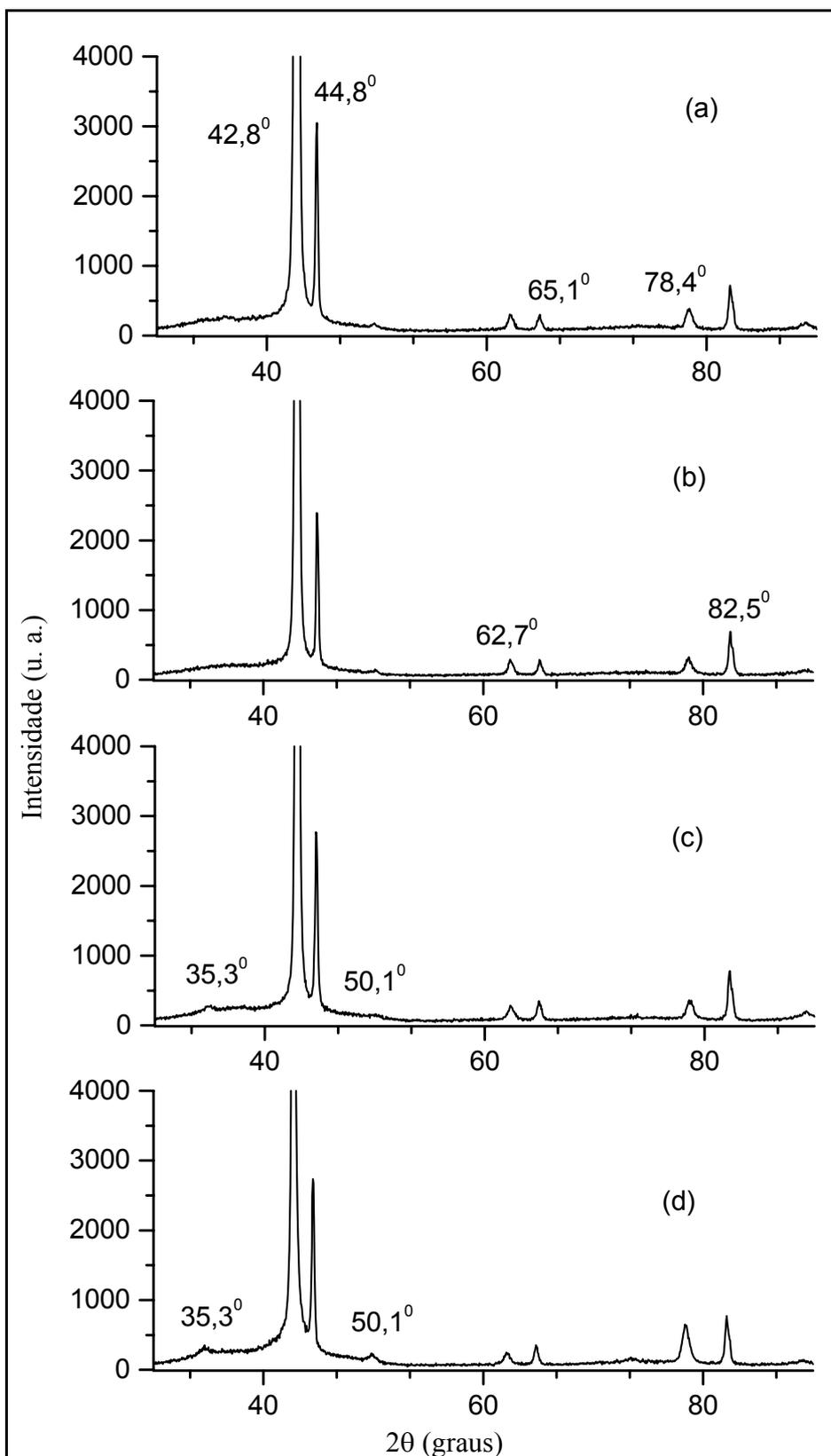


Figura IV-5. Difração de raios-X de Zn-Ni-P a partir de Ni/S-1, em pH 1,5, a 45°C aplicando (a) 50 mA/cm², (b) 100 mA/cm², (c) 250 mA/cm² e (d) 400 mA/cm².

Aumentando-se a concentração de $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Ni/S-2) foram produzidos depósitos cujos resultados são apresentados na Figura IV-6. A detecção de P ocorreu somente a pH 4,0 (Figuras IV-6(b) a IV-6(d)). Em pH 1,5 (IV-6(a)), embora a solução seja mais concentrada em $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ do que a solução Ni/S-1, a presença de P na liga também não foi detectada, a exemplo do que se verificou na Figura IV-4. Um mesmo resultado de MEV/EDS foi obtido a 100 mA/cm^2 , onde a ausência de P esteve associada a uma morfologia trincada característica da liga binária Zn-Ni, como a observada na Figura IV-6(a). De fato, o difratograma de raios-X para esta amostra mostrou somente os picos referentes ao substrato e à fase $\gamma\text{-Ni}_5\text{Zn}_{21}$. Porém, ao se aumentar o pH, a morfologia mudou apreciavelmente, mostrando aglomerados de pequenos filamentos. Esses aglomerados diminuíram de tamanho com o aumento da densidade de corrente, como pode ser visto nas imagens de MEV das Figuras IV-6(b) a IV-6(d). É importante destacar que, diferente do que se observou para os depósitos obtidos em pH 1,5; os depósitos obtidos em pH 4,0 se apresentaram muito pouco aderentes. Ou seja, os pequenos filamentos característicos desta morfologia são provavelmente prolongamentos fracamente aderentes aos cristais. A estrutura dos depósitos obtidos a 10 mA/cm^2 e 100 mA/cm^2 (Figuras IV-6(b) e IV-6(c)) mostraram picos de difração adicionais em relação aos difratogramas analisados até agora. Estes novos picos correspondem aos ângulos $36,1^\circ$, $38,9^\circ$, $54,2^\circ$ e $70,3^\circ$, que foram todos atribuídos a uma fase de Zn-Ni muito rica em Zn, correspondendo aos planos (002), (100), (102) e (103), respectivamente [20]. Na verdade, em torno de 70° existem dois picos pouco definidos, que foram atribuídos aos planos (103) e (110) desta mesma fase [20]. Portanto, para os depósitos obtidos em valores de densidade de corrente de até 100 mA/cm^2 pode-se considerar a coexistência de $\gamma\text{-Ni}_5\text{Zn}_{21}$ com uma fase muito rica em Zn, provavelmente a solução sólida de Ni em Zn (fase η). Por outro lado, na estrutura dos depósitos obtidos a 200 mA/cm^2 (Figura IV-6(d)), somente a fase γ foi observada.

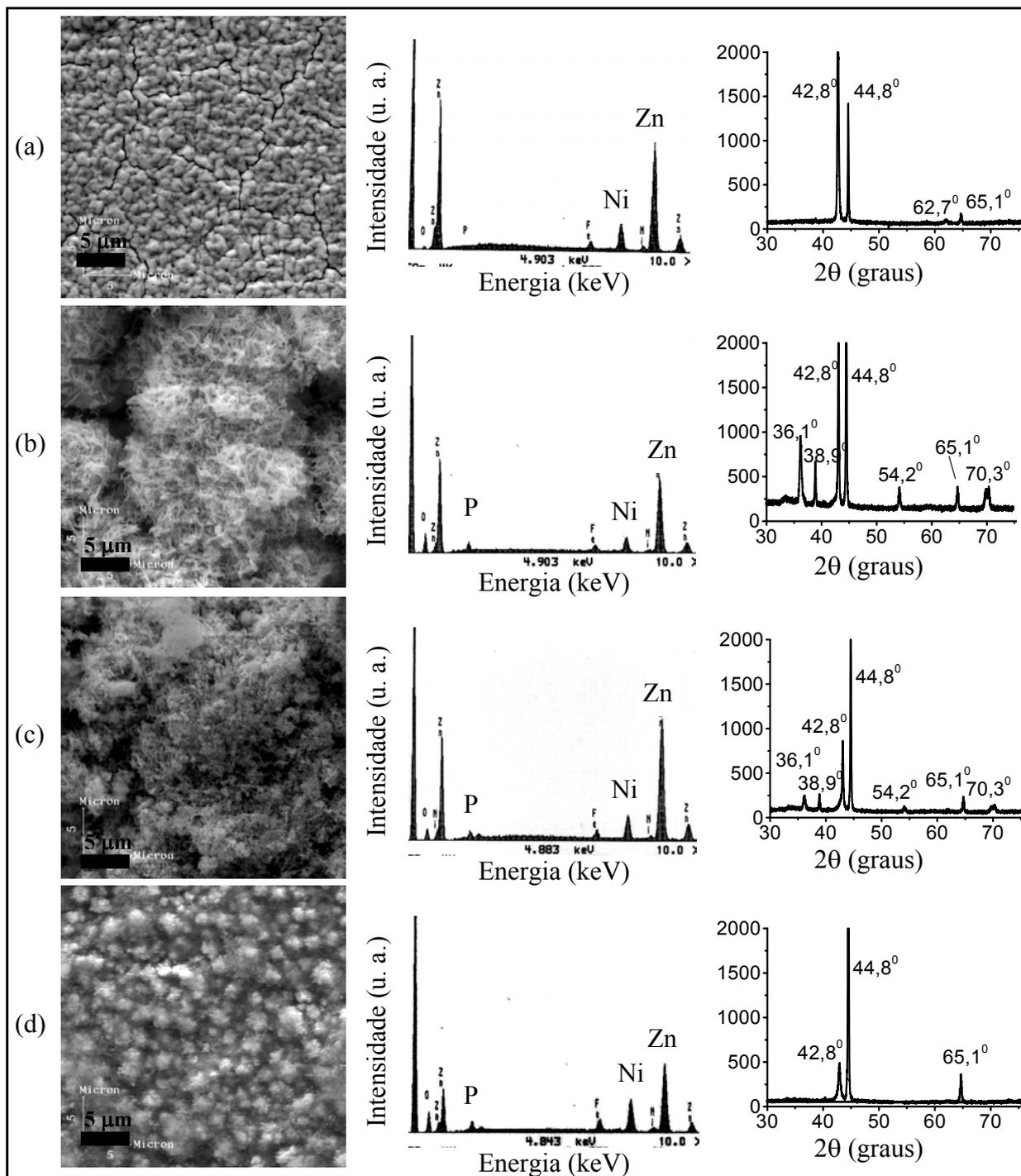


Figura IV-6. MEV/EDS e difração de raios-X de Zn-Ni-P produzido a partir de Ni/S-2 em (a) pH 1,5 e (b), (c) e (d) pH 4,0. (a) 200 mA/cm², (b) 10 mA/cm², (c) 100 mA/cm² e (d) 200 mA/cm².

A caracterização da morfologia, composição e estrutura dos depósitos de liga Zn-Ni-P como função das condições de eletrodeposição tornou evidente o efeito de inibição entre as deposições de Zn e P. Quando a concentração de Zn^{2+} foi aumentada na solução, o teor de Zn aumentou no depósito, acompanhado de uma diminuição no teor de P. Dessa forma, teores mais elevados de P levaram à mudança da estrutura de cristalina para amorfa, produzindo ligas mais ricas em Ni do que em Zn. Observou-se a ocorrência de liga amorfa somente a partir de sais de cloreto de zinco, cloreto de níquel e hipofosfito de sódio, em pH 4,0 e com a relação molar Ni/Zn de 10. A partir das soluções contendo sulfato de zinco e sulfato de níquel, não foi possível produzir uma liga amorfa, em ambos os valores de pH investigados. As ligas cristalinas sempre apresentaram a fase γ -Ni₅Zn₂₁, e nos casos de ligas muito mais ricas em Zn do que em Ni, também se observou a presença de uma fase Zn-Ni muito rica em Zn. A cristalinidade esteve associada, na maioria dos casos, a uma morfologia trincada, característica marcante observada em depósitos de liga Zn-Ni. Entre os depósitos considerados, foram investigados os efeitos da concentração dos eletrólitos, do pH das soluções, da temperatura e da densidade de corrente aplicada. A estrutura foi principalmente modificada pelo efeito da concentração dos eletrólitos e pelo pH das soluções. Alterando-se estas variáveis de deposição, a composição das ligas foi diretamente influenciada, no sentido de aumentar ou diminuir o teor de P incorporado e, portanto, tornar a estrutura amorfa ou cristalina, respectivamente. A variação na densidade de corrente aplicada, mantendo-se as outras condições fixadas, produziu depósitos de liga de composição e estrutura equivalentes, modificando apenas a morfologia, sobretudo o tamanho dos cristais. A partir da solução contendo sulfato de zinco e sulfato de níquel, o aumento de temperatura (de 45 °C para 70 °C), em pH 1,5, não produziu modificações morfológicas, de composição e estruturais significativas.

IV.1.2.2) LIGAS Zn-Fe-P

A Figura IV-7 apresenta resultados de MEV/EDS e difração de raios-X dos depósitos produzidos a partir da solução Fe/Cl-2, em pH 1,5 em duas diferentes densidades de corrente. Observa-se que o aumento de densidade de corrente não apresentou efeito significativo sobre a morfologia dos depósitos que se mostrou homogênea. Micro-poros puderam ser observados, sobretudo com o aumento da densidade de corrente (Figura IV-7(b)). Estes micro-poros terão importância no desempenho anticorrosivo do depósito produzido a partir desta solução e este fato será discutido adiante, com a apresentação dos resultados referentes ao ensaio acelerado.

Os difratogramas mostrados na Figura IV-7, para ambas as densidades de corrente empregadas, revelaram estruturas cristalinas. Além disso, ambos os difratogramas apresentam os mesmos picos característicos, nos ângulos $34,4^{\circ}$, $42,6^{\circ}$, $62,0^{\circ}$ e $72,5^{\circ}$. Esses picos foram atribuídos aos planos (222), (330), (600) e (444) da fase cúbica de corpo centrado Γ -Fe₃Zn₁₀ [56]. Esta fase contém Fe em teores entre 23 e 28% [57]. O pico em $41,5^{\circ}$ é característico da fase δ -FeZn₁₀ [58], de estrutura hexagonal e teores de Fe entre 7 e 11% [57]. Dessa forma, pode-se considerar a coexistência das fases Γ e δ na estrutura dos depósitos obtidos nas condições estudadas e apresentados na Figura IV-7. Os espectros de EDS mostraram, em concordância com os resultados de difratogramas, uma tendência à diminuição dos teores de Zn nos depósitos com o aumento da densidade de corrente. Em ambos os casos, observa-se o aparecimento do pico referente ao P pouco definido, indicando uma fraca incorporação de P ao depósito.

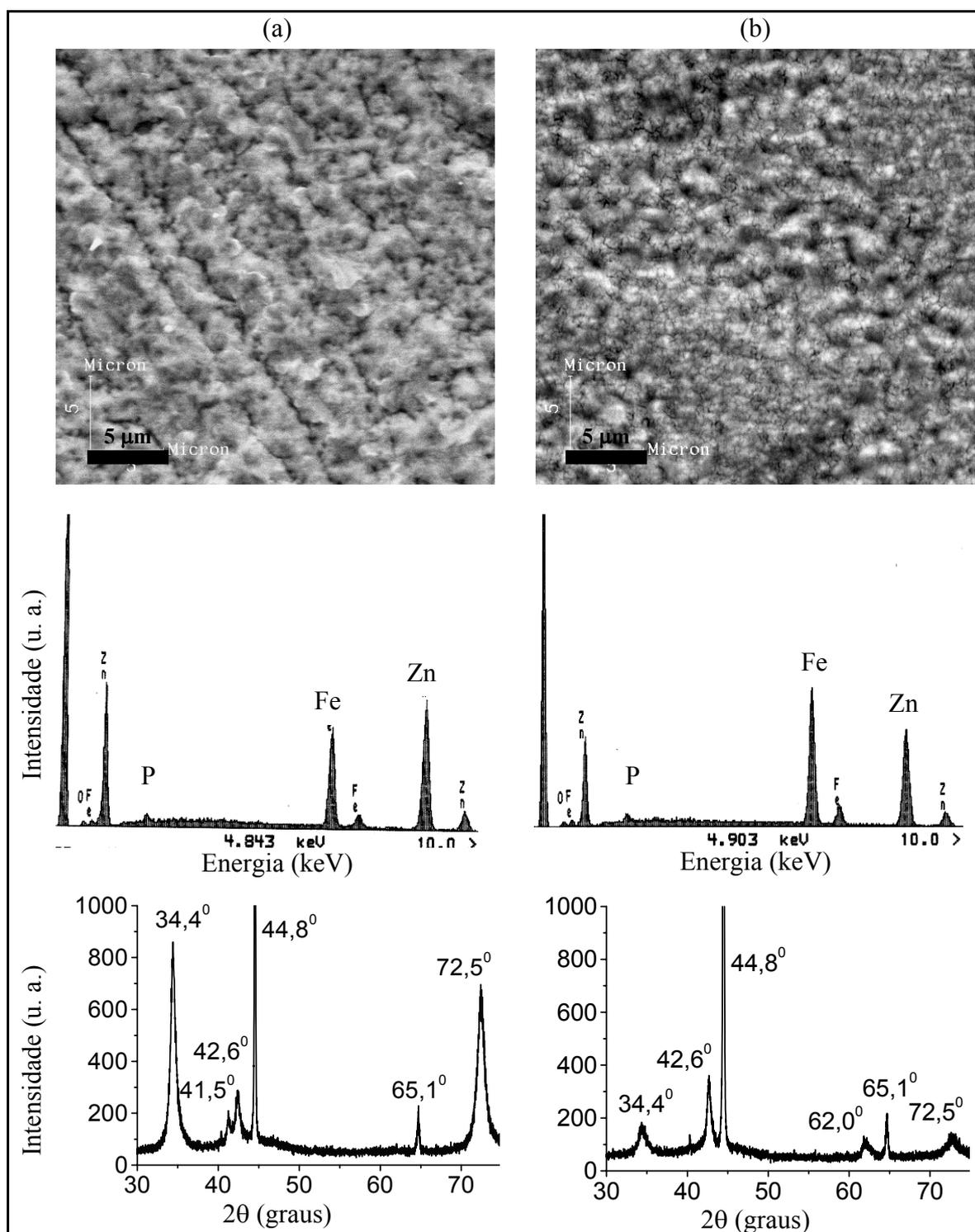


Figura IV-7. MEV/EDS e difração de raios-X de Zn-Fe-P (banho Fe/Cl-2) a pH 1,5.
 (a) 100 mA/cm² e (b) 400 mA/cm².

A Figura IV-8 mostra os resultados de MEV/EDS de depósitos produzidos na solução Fe/Cl-2 a pH 3,0 em três diferentes densidades de corrente. Comparando-se os resultados desta figura com aqueles da Figura IV-7, pode-se verificar que a morfologia dos depósitos mudou consideravelmente com o aumento do pH, tornando-se mais heterogêneos. Entretanto, observa-se que o aumento da densidade de corrente foi capaz de promover uma maior uniformidade da superfície, levando a uma melhor definição e redução do tamanho dos grãos de característica hexagonal (Figura IV-8(c)). O aumento do pH também causou o aumento dos teores de Zn, inibindo de vez a incorporação de P. De fato, conforme se observa nos espectros de EDS da Figura IV-8, a pH 3,0 e independente da densidade de corrente empregada, os depósitos se mostraram ricos em Zn e o P não foi detectado. Coerentemente, o difratograma típico dos depósitos obtidos nesta condição de pH (Figura IV-8(d)) mostra, além dos picos referentes ao substrato e aquele em $42,6^{\circ}$, devido a fase Γ , a presença de novos picos não verificados nas amostras obtidas em pH 1,5. Estes picos, localizados em $36,2^{\circ}$, $38,8^{\circ}$, $54,2^{\circ}$ e $70,1^{\circ}$ podem ser atribuídos a fases extremamente ricas em Zn [20]. Esta fase pode corresponder à fase η , constituída de uma solução sólida de Fe em Zn à solubilidade de 0,03% [57]. Estes resultados mostram que o aumento de pH causou o enriquecimento das ligas em Zn, provocando a inibição da incorporação de P. Evidências deste fenômeno serão discutidas oportunamente quando da apresentação dos resultados referentes à eletrodeposição de Zn-P.

Foram produzidos depósitos Zn-Fe-P a partir da solução Fe/S-1 em pH 1,5; 3,0 e 4,0. Os resultados de MEV/EDS e de difração de raios-X como função da variação do pH estão na Figura IV-9. Em cada pH, entre 100 e 400 mA/cm², não houve diferenças significativas considerando a morfologia, a composição e a estrutura dos depósitos. Por isso, são apresentados apenas os resultados correspondentes a 200 mA/cm². Pode-se observar que o difratograma relativo ao depósito obtido a pH 1,5 revela a presença de picos referentes exclusivamente ao substrato (Figura IV-9(a)). O depósito é, portanto, considerado amorfo. Para os depósitos obtidos nos outros valores de pH, os difratogramas são característicos de estruturas cristalinas (Figuras IV-9(b) e IV-9(c)). Os picos relativos aos ângulos que correspondem às fases Γ e δ já mencionadas [56,58] garantem a presença destas fases nos depósitos obtidos a pH 3,0 e 4,0. Adicionalmente, observaram-se os picos em $38,2^{\circ}$, $43,6^{\circ}$, $57,4^{\circ}$, $68,7^{\circ}$, $76,9^{\circ}$ e $82,5^{\circ}$. O primeiro também corresponde à difração da fase hexagonal δ e o último é devido ao plano (211) do Fe do

substrato [20,55]. O valor de 2θ igual a $43,6^\circ$ foi associado ao plano (811) da fase Γ [56]. Todos os outros ângulos são devidos à difração da solução sólida η , de estrutura hexagonal [56,58]. Estes resultados podem ser associados às análises de MEV/EDS, onde se observou uma morfologia indefinida para as amostras obtidas em pH 1,5 em comparação às morfologias dos depósitos produzidos em pH 3,0 e pH 4,0 (cristais nodulares). Além disso, pelos espectros de EDS somente se detectou P com o depósito em pH 1,5, sendo o teor de Fe maior que o de Zn. Neste caso, a incorporação de P foi responsável pela estrutura amorfa.

Para densidades de corrente menores que 100 mA/cm^2 , os depósitos se enriqueceram em Zn e a morfologia passou a apresentar grãos de forma hexagonal conforme se pode observar na Figura IV-10 para uma amostra obtida em pH 4,0 e 30 mA/cm^2 . Para condições de valores mais baixos de pH e densidade de corrente menor que 100 mA/cm^2 , os depósitos se apresentaram heterogêneos, devido à intensa evolução de hidrogênio.

A partir dos banhos Fe/S-2 e Fe/S-3, onde a concentração de Zn^{2+} foi 0,4M e 0,8M, respectivamente, foram produzidos depósitos somente em pH 1,5. O aumento da concentração de Zn^{2+} na solução resultou no aumento dos teores de Zn e na não detecção de P nos depósitos, independente da densidade de corrente empregada. Novamente, a evidência de inibição da deposição de P com o aumento do teor de Zn foi observada. As micrografias destas amostras estão apresentadas na Figura IV-11, em diferentes densidades de corrente e também em temperatura mais alta, 70°C . Em todas estas condições, os espectros de energia foram equivalentes ao espectro da Figura IV-10, ou seja, altos teores de Zn e ausência de P. Observa-se que a característica de grãos hexagonais, típica de ligas ricas em Zn, tende a se acentuar com o aumento da concentração de Zn^{2+} na solução e com o aumento da densidade de corrente. O aumento de temperatura, no entanto, compromete esta morfologia, tornando-a mais heterogênea (Figura IV-11(e) e IV-11(f)).

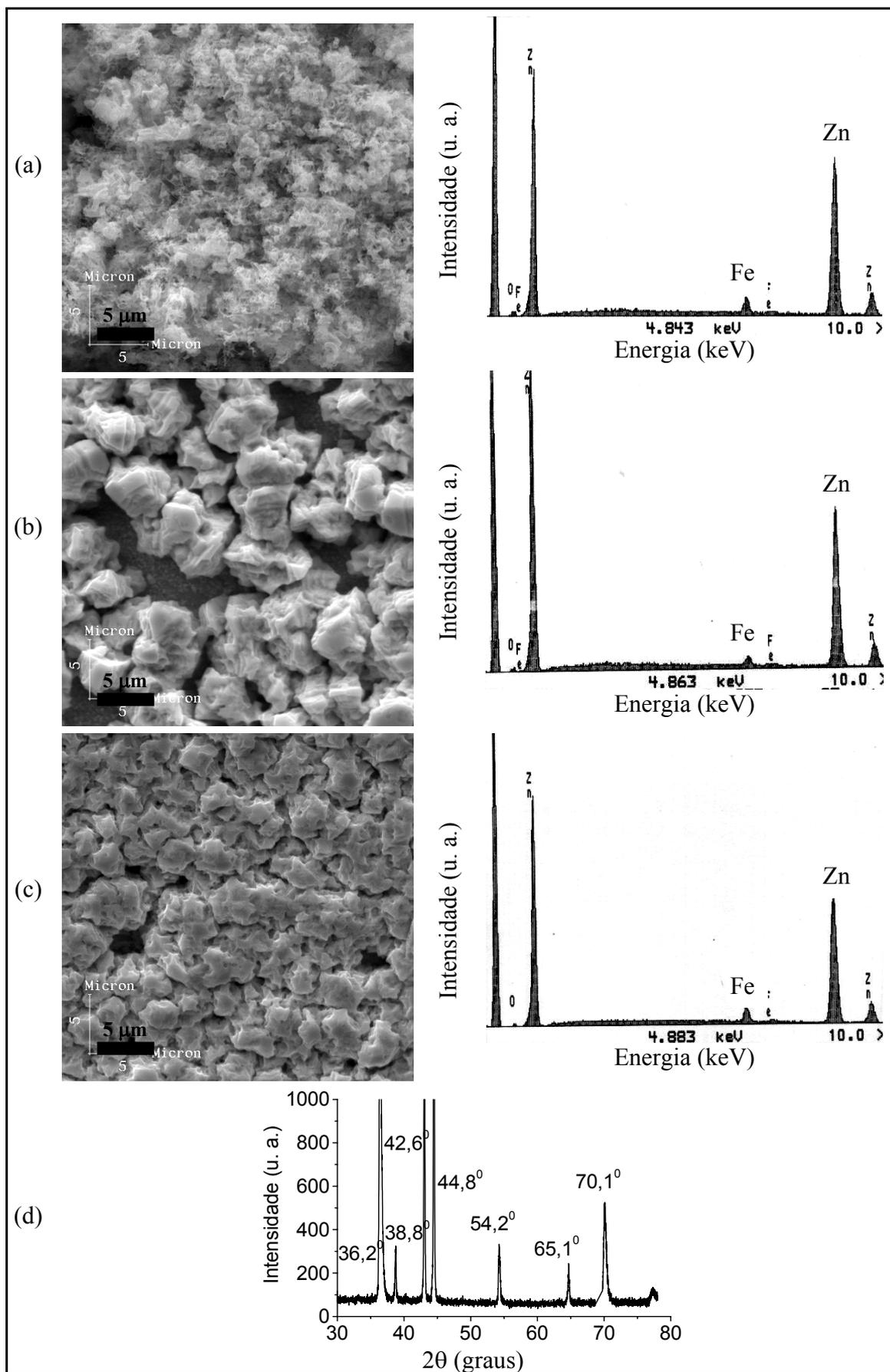


Figura IV-8. MEV/EDS de Zn-Fe-P a pH 3,0 (banho Fe/Cl-2) (a) 50 mA/cm², (b) 200 mA/cm², (c) 400 mA/cm². (d) Difratoograma típico dos depósitos (a), (b) e (c).

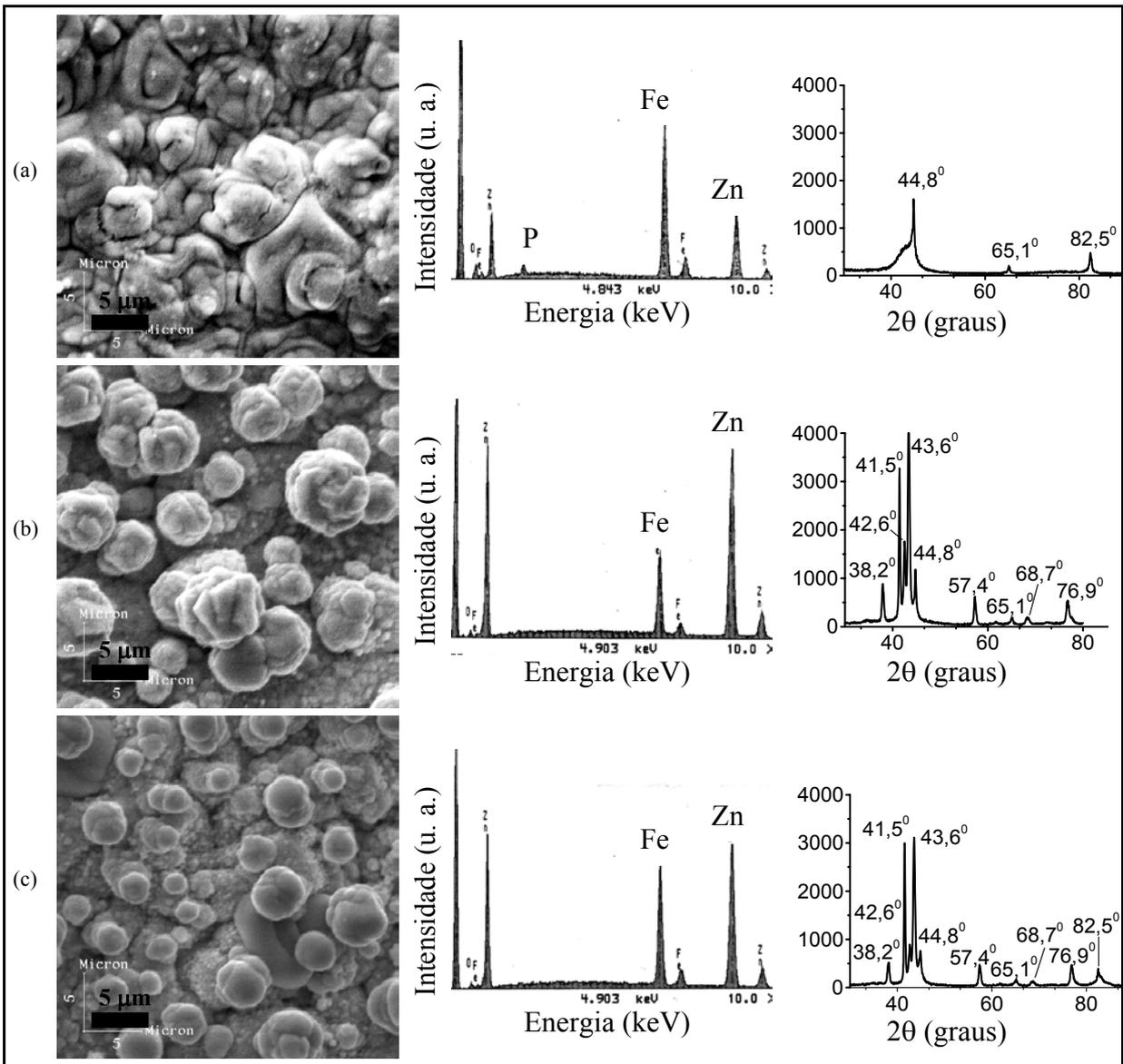


Figura IV-9. MEV/EDS e difração de raios-X de Zn-Fe-P (banho Fe/S-1) obtidos em 200 mA/cm² em pH (a) 1,5; (b) 3,0 e (c) 4,0.

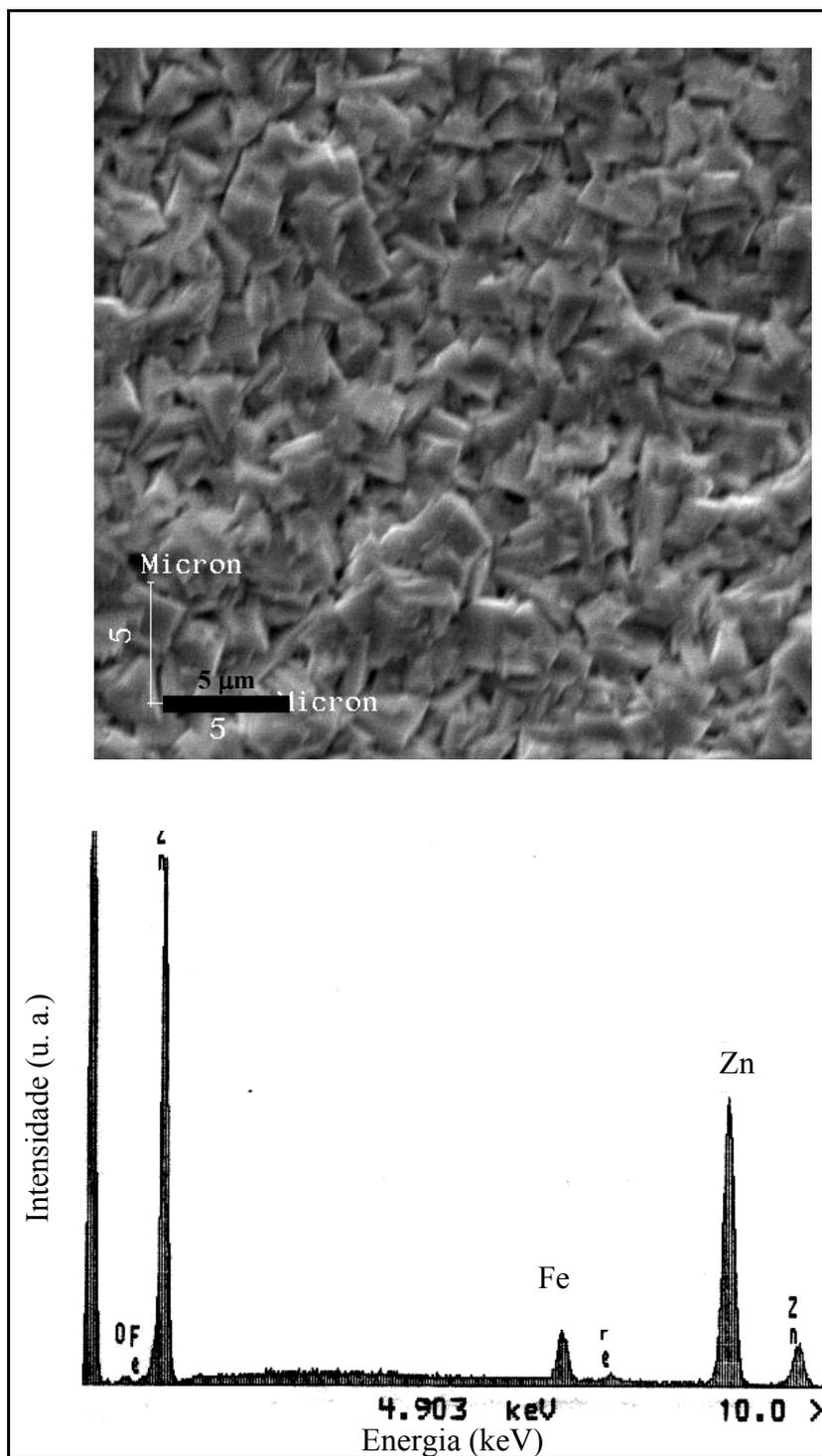


Figura IV-10. Efeito da densidade de corrente nos resultados de MEV/EDS de Zn-Fe-P. Banho Fe/S-1 a pH 4,0 e 30 mA/cm².

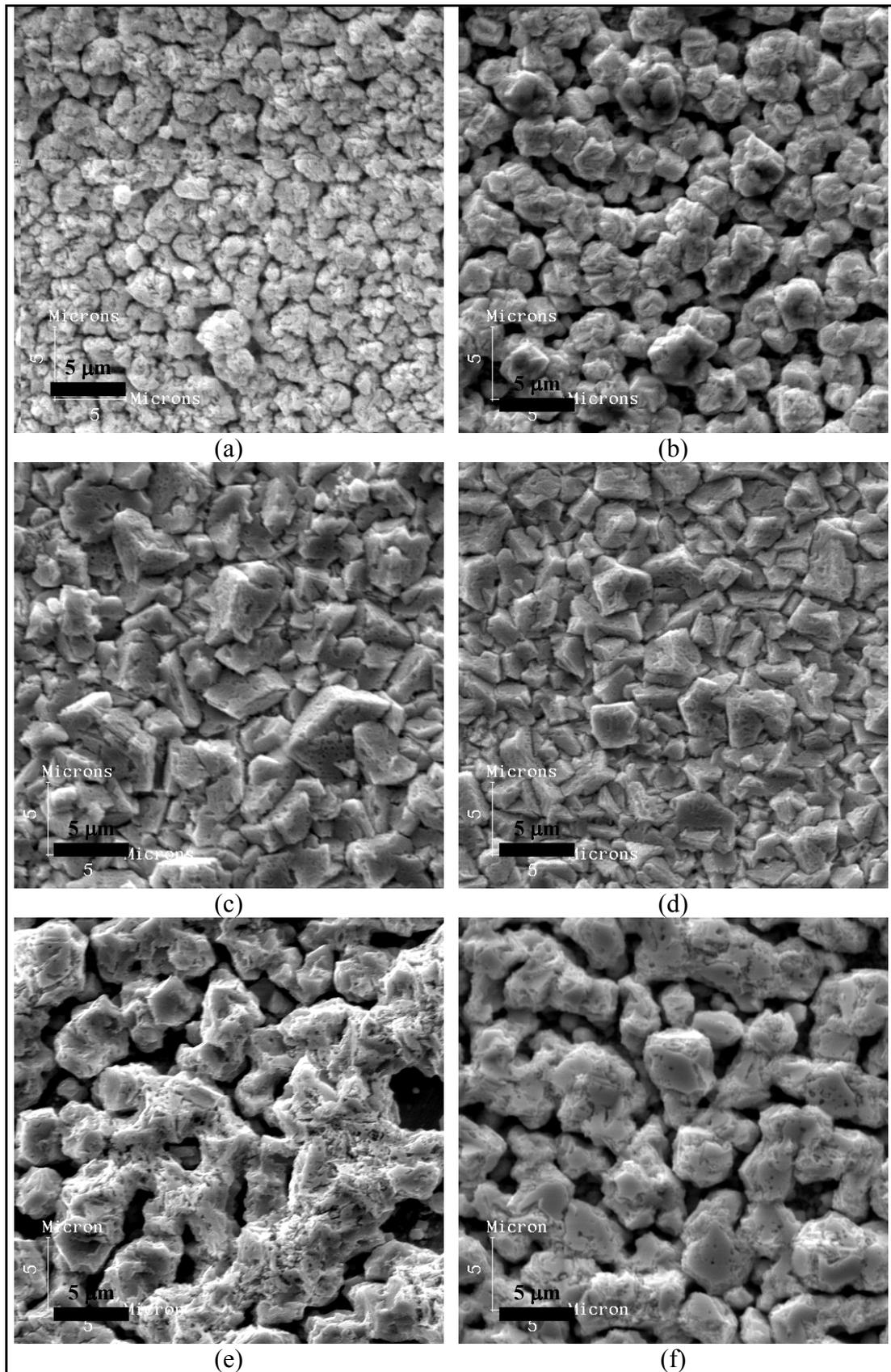


Figura IV-11. MEV de Zn-Fe-P. (a) e (b) banho Fe/S-2. (c) a (f) banho Fe/S-3. (e) e (f) 70°C. (a) 150 mA/cm², (b) 300 mA/cm², (c) 200 mA/cm², (d) 300 mA/cm², (e) 200 mA/cm² e (f) 400 mA/cm².

Aumentando-se a concentração molar de Zn^{2+} no banho e, ao mesmo tempo, a concentração molar de $H_2PO_2^-$ (banho Fe/S-4), mantendo-se a mesma relação molar $Zn/H_2PO_2^-$ do banho Fe/S-1, trabalhou-se em pH 1,5 e 4,0. Os resultados de MEV/EDS e de difração de raios-X estão nas Figuras IV-12 e IV-13, respectivamente, como função de diferentes densidades de corrente. A Figura IV-12(a) mostra, para depósitos obtidos em pH 1,5 e a 300 mA/cm^2 , cristais na forma de pequenos aglomerados esféricos, espalhados em toda a superfície. Esses aglomerados aumentam de tamanho com o aumento de densidade de corrente para 500 mA/cm^2 (Figura IV-12(b)). O aumento da densidade de corrente também resultou na incorporação de P e na transformação de uma liga rica em Zn em uma liga rica em Fe, como mostram os espectros de energia EDS das Figuras IV-12(a) e IV-12(b). Neste último caso, também foi realizada análise de EDS em uma região adjacente ao aglomerado, registrando-se a mesma composição de liga do aglomerado. A incorporação de P se mostrou novamente associada à diminuição do teor de Zn na liga. Neste caso, a incorporação do P levou a amorfização da estrutura, como mostra o difratograma da Figura IV-13(b). O difratograma da Figura IV-13(a), correspondente ao depósito apresentado na Figura IV-12(a), mostra uma estrutura cristalina cujos picos de difração característicos já foram analisados e correspondem as fases Γ , δ e η [56,58]. Aumentando-se o pH da solução (Figuras IV-12(c) e IV-12(d)), os depósitos foram mais ricos em Zn e não se detectou P. Com o aumento de densidade de corrente de 50 mA/cm^2 (Figura IV-12(c)) para 300 mA/cm^2 (Figura IV-12(d)), a morfologia típica de depósitos de Zn puro, hexagonal compacta (Figura IV-12(c)), transformou-se em cristais arredondados (Figura IV-12(d)).

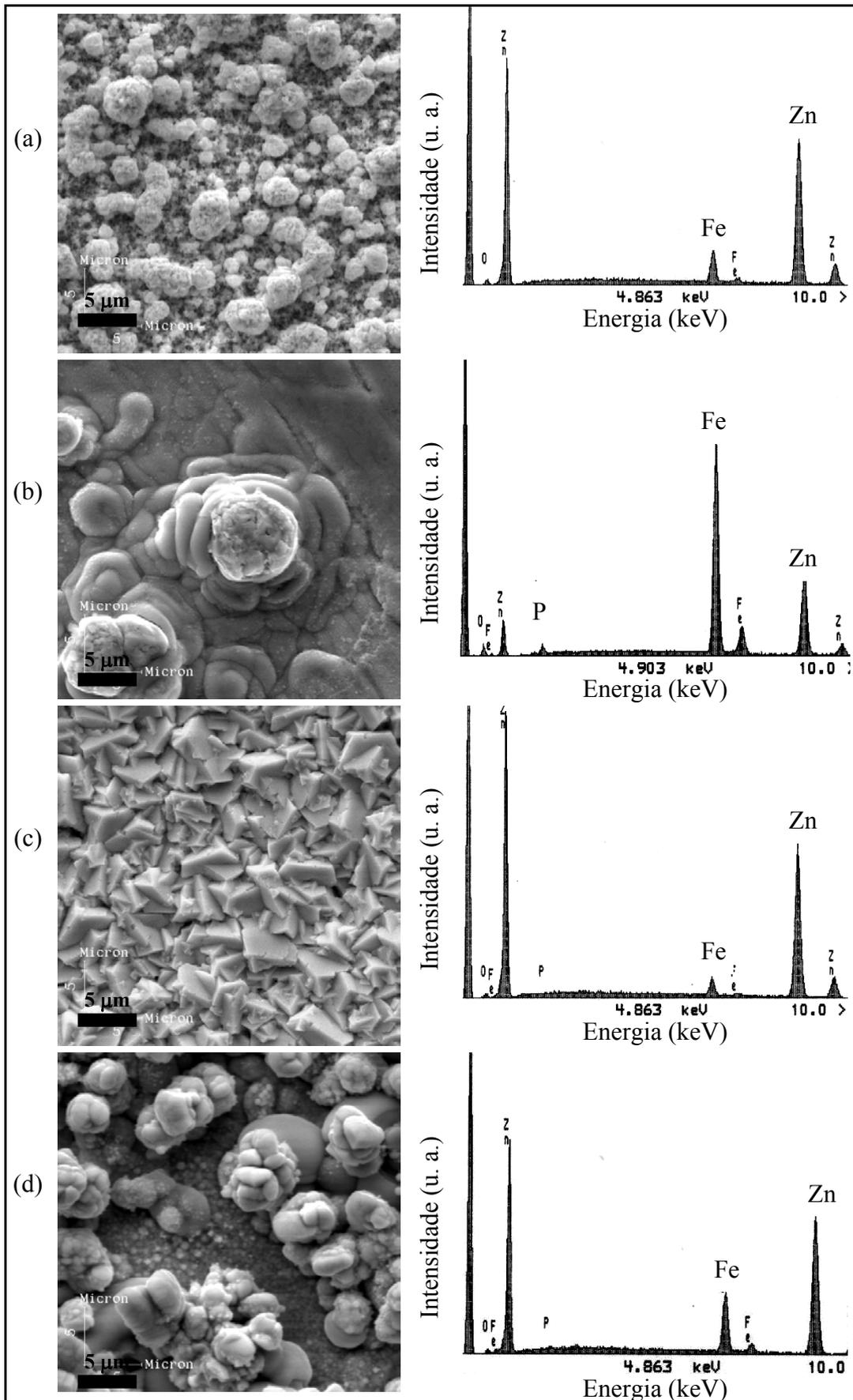


Figura IV-12. MEV/EDS de Zn-Fe-P (banho Fe/S-4). (a) e (b) pH 1,5; (c) e (d) pH 4,0. (a) 300 mA/cm², (b) 500 mA/cm², (c) 50 mA/cm², (d) 300 mA/cm².

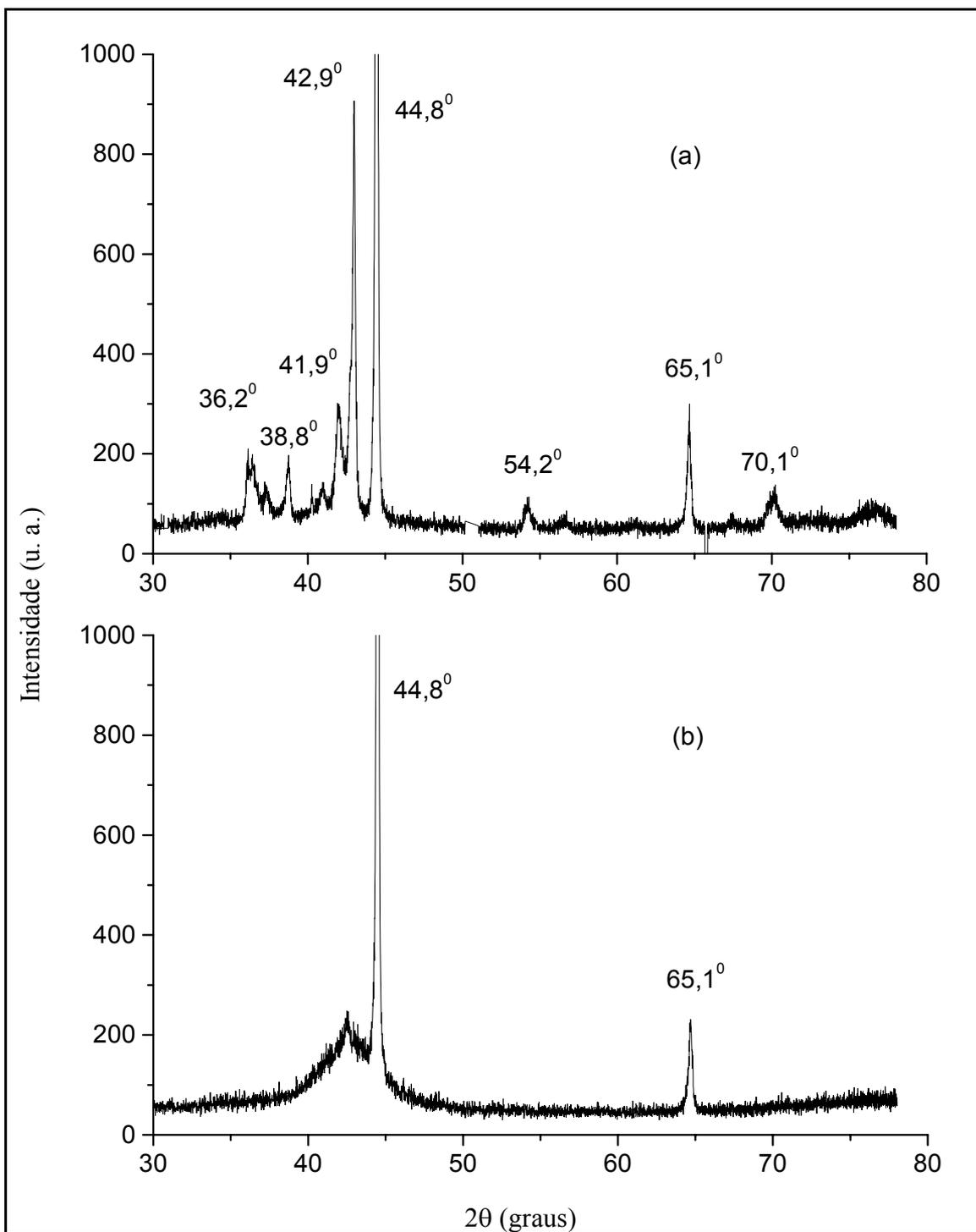


Figura IV-13. Difração de raios-X de Zn-Fe-P (banho Fe/S-4) produzido em pH 1,5; aplicando (a) 300 mA/cm² e (b) 500 mA/cm².

A partir da solução contendo cloreto de zinco e cloreto de ferro, dois efeitos puderam ser avaliados, o do pH e o da densidade de corrente. Em pH 1,5, os depósitos apresentaram teores de Fe e Zn equivalentes e a densidade de corrente pouco modificou a morfologia, a composição e a estrutura. Produziram-se depósitos com baixo teor de P, com micro-poros e cristalinos apresentando as fases Γ -Fe₃Zn₁₀ e δ -FeZn₁₀. Aumentando-se o pH (3,0), as ligas foram muito mais ricas em Zn do que em Fe e, devido ao aumento do teor de Zn, não foi detectado P pelo EDS. Esse enriquecimento de Zn com o pH foi acompanhado pelo aparecimento de outra fase cristalina, além daquelas citadas, desta vez rica em Zn (fase η). Em pH 3,0, o efeito da densidade de corrente não foi importante sobre a composição e a estrutura, modificando somente a morfologia dos depósitos. A partir das soluções contendo sulfato de zinco e sulfato de ferro, foi possível produzir depósitos amorfos somente em pH mais baixo (1,5). Em todos os casos investigados, o aumento de pH (3,0 ou 4,0) produziu ligas cristalinas, contendo as fases Γ , δ e η . Em pH 1,5, ao se aumentar a concentração de Zn²⁺ nas soluções empregadas, os depósitos deixaram de ser amorfos e passaram a ser cristalinos, devido ao aumento do teor de Zn nas ligas levando à diminuição do teor de P, mais uma vez, caracterizando a inibição entre as deposições de Zn e P. Por isso, os depósitos amorfos produzidos sempre apresentaram o teor de Fe maior do que o de Zn. O formato hexagonal das ligas ricas em Zn ficou bem caracterizado com as imagens de MEV. Por outro lado, uma morfologia indefinida foi associada aos depósitos amorfos.

IV.1.2.3) LIGAS Zn-P

Adicionalmente, foram realizadas investigações referentes à deposição de ligas Zn-P, com o objetivo de se avaliar o efeito inibidor existente entre estes dois elementos. Cloreto e sulfato de Zn foram usados como fontes de Zn, e hiposfíto de sódio, fosfíto de sódio e ácido fosforoso, como fontes de P. Foram avaliadas diferentes concentrações da fonte de P no depósito, de acordo com a Tabela III-3. As Figuras IV-14, IV-15, IV-16 e IV-17 apresentam alguns resultados de MEV e EDS em função de diferentes condições de deposição com o objetivo de ilustrar o efeito da composição das soluções e do pH sobre a morfologia e composição das ligas. Em soluções de cloreto de zinco, os resultados mostrados correspondem à densidade de corrente de 200 mA/cm² (Figuras IV-14, IV-15 e IV-16). Os depósitos também foram produzidos a 50 mA/cm², observando-se o mesmo tipo de morfologia com cristais maiores. Em soluções de sulfato de zinco, em pH 1,5 só foi possível produzir depósitos em alta densidade de corrente, 400 mA/cm² (Figura IV-17). Conforme se pode observar nas Figuras IV-14, IV-15, IV-16 e IV-17 a morfologia sempre apresentou uma característica típica de depósitos de Zn puro, com cristais hexagonais. A presença de sais de compostos de P ou a mudança de pH foram determinantes em distorcer essa morfologia, alterando sobretudo o tamanho dos cristais. Os espectros de energia revelaram somente sinais devido ao Zn, ou seja, em nenhum caso foi possível detectar P na composição do depósito. Dessa forma, a presença de sais precursores de P ou a variação de pH alteraram a morfologia, mas não foi detectado P nos depósitos, caracterizando a inibição entre as deposições de Zn e P.

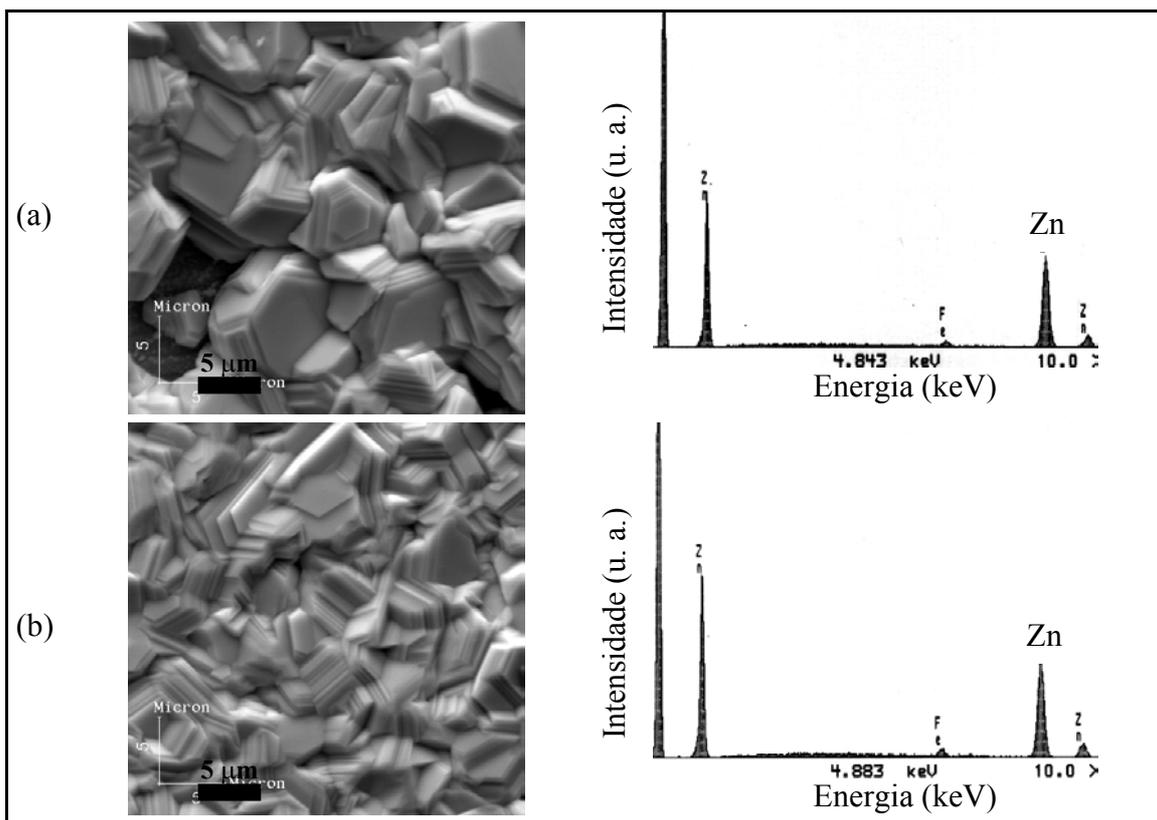


Figura IV-14. MEV/EDS de Zn-P a partir de cloreto de zinco e hipofosfito de sódio a pH 1,5. Concentração de $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: (a) 0,09M e (b) 1,5M.

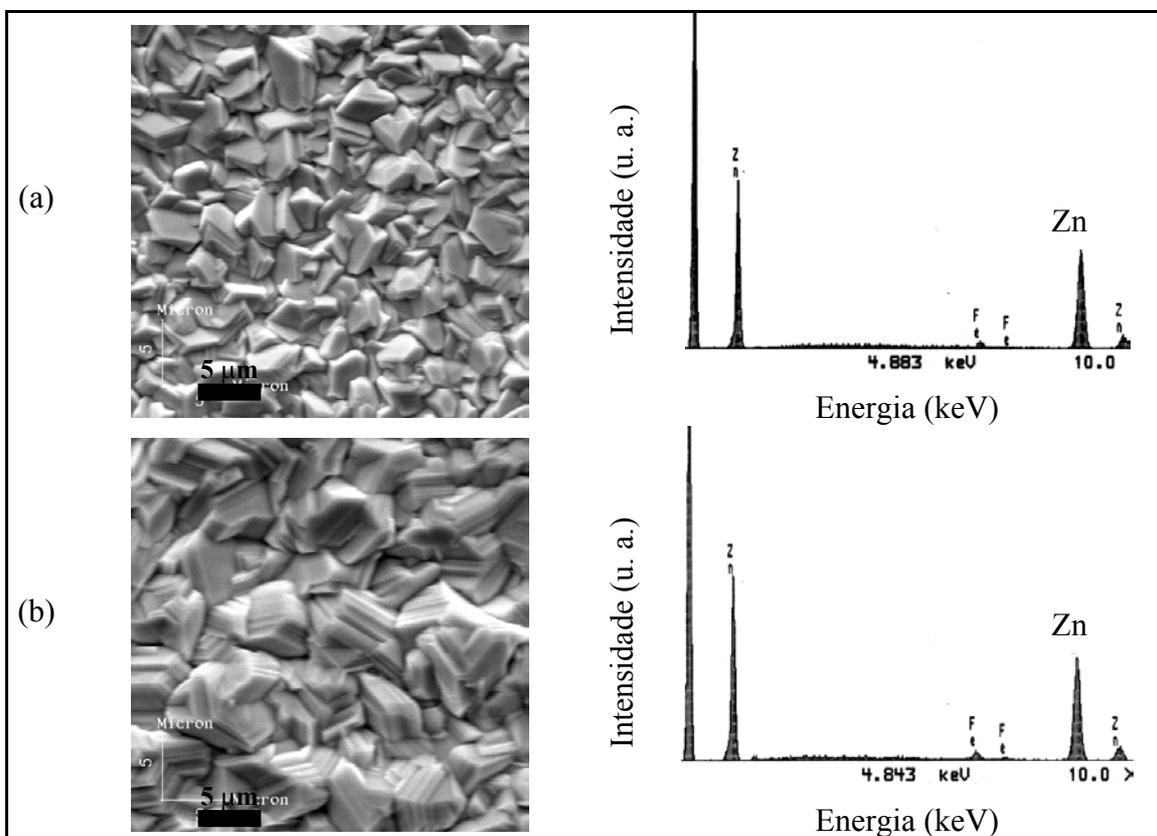


Figura IV-15. MEV/EDS de Zn-P a partir de cloreto de zinco e ácido fosforoso a (a) pH 1,5 e (b) pH 3,0. Concentração de H_3PO_3 : 0,03M.

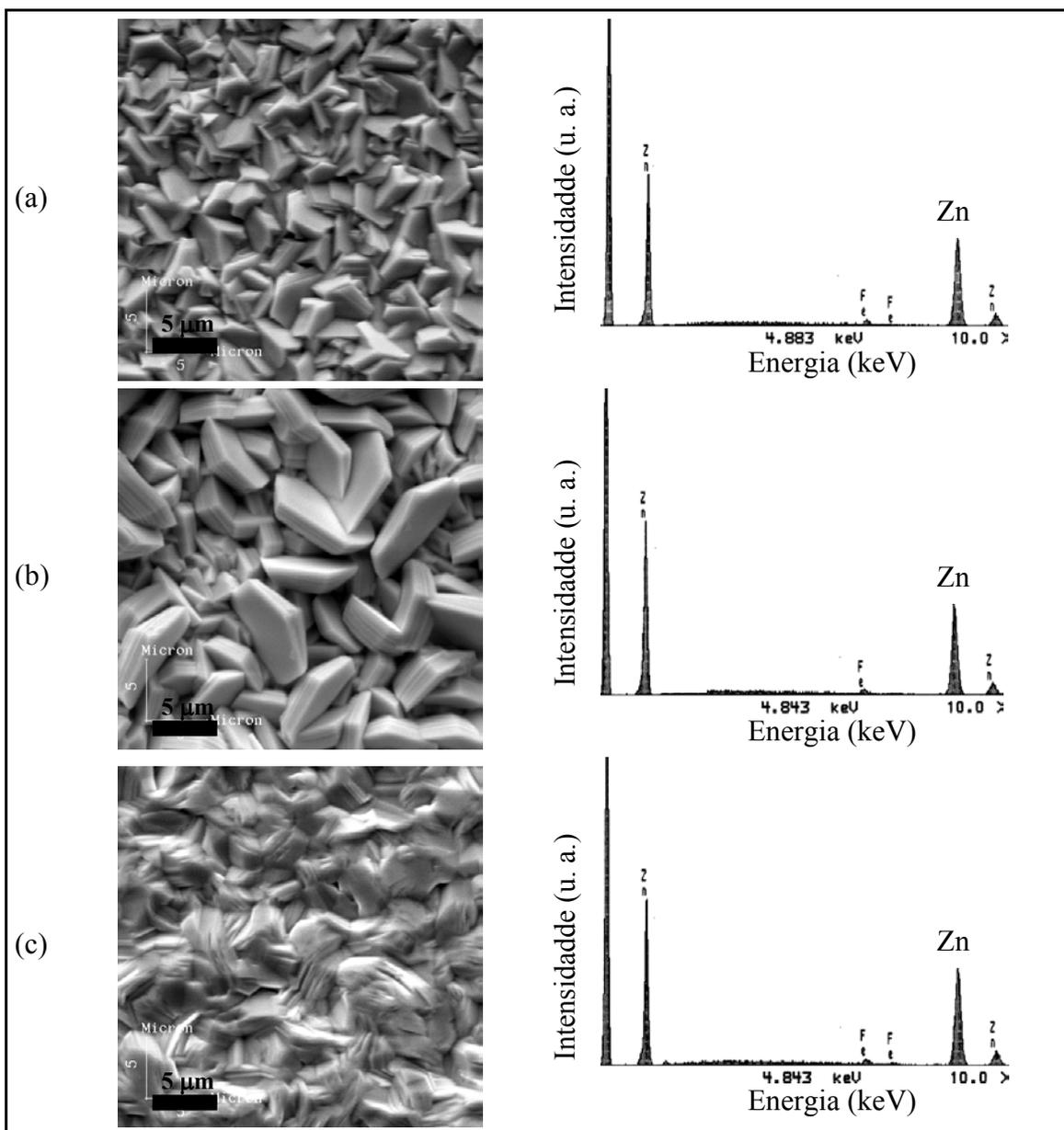


Figura IV-16. MEV/EDS de Zn-P a partir de cloreto de zinco e fosfito de sódio. (a) e (b) pH 1,5; (c) pH 4,5. Concentração de fosfito: (a) 0,03M; (b) 0,09M e (c) 0,03M.

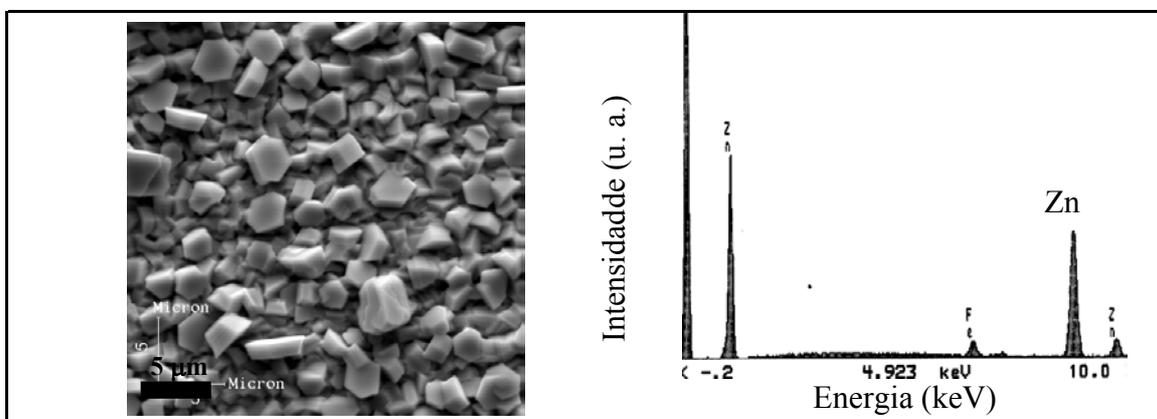


Figura IV-17. MEV/EDS de Zn-P a partir de sulfato de zinco e hipofosfito de sódio em pH 1,5 a 400 mA/cm². Concentração de hipofosfito: 1,5M.

IV. 2) SELEÇÃO DAS CONDIÇÕES DE ELETRODEPOSIÇÃO PARA OS ENSAIOS DE CORROSÃO

A Tabela IV-2 indica as características das condições de eletrodeposição selecionadas para o ensaio acelerado de corrosão. Esta seleção foi realizada com base nas diferenças morfológicas, de composição e estruturais discutidas no item IV.1. Para o sistema Zn-Ni-P foram selecionadas as condições referentes às soluções Ni/Cl-1, Ni/Cl-2 e Ni/S-2. Com o banho Ni/Cl-1, pode-se comparar a estrutura cristalina, obtida em pH 1,5 com a estrutura amorfa, obtida em pH 4,0. É importante destacar que as duas condições levaram à incorporação de P. Aumentando a concentração de Zn no banho (Ni/Cl-2), a liga foi mais rica em Zn, cristalina e não se detectou P. Esta condição foi selecionada para permitir avaliar o efeito da incorporação de P sobre a produção de uma liga amorfa, ou de uma liga cristalina com modificações morfológicas. A utilização de soluções de sulfato não foi capaz de produzir ligas amorfas de Zn-Ni-P. Assim, foi selecionada a condição que leva à produção de um depósito cristalino, mais rico em Zn do que em Ni (Ni/S-2, pH 1,5).

Para o sistema Zn-Fe-P, foram escolhidas três condições, sendo duas que originaram depósitos cristalinos e outra que levou à produção de depósitos amorfos. Os dois depósitos cristalinos apresentaram teor de Zn maior que o de Fe, sendo que um deles incorporou P (Fe/Cl-2) e outro não (Fe/S-1; pH 4,0), mostrando morfologias bem diferentes. O depósito amorfo (Fe/S-1), apresentou o teor de Fe maior que o de Zn e uma morfologia distinta dos demais. Com isso, seria possível avaliar os efeitos provocados pela incorporação de P, como a amorfização da estrutura e a mudança morfológica da liga cristalina. Seriam investigadas ligas amorfas, enriquecidas no elemento mais nobre (Ni ou Fe), e ligas cristalinas, mais ricas em Zn, onde houve ou não a incorporação de P. Além das amostras apresentadas, para efeito de comparação foram produzidas duas ligas cristalinas sem adição de P, Zn-Ni e Zn-Fe e duas conhecidamente amorfas, Ni-P [41] e Fe-P [7]. Os resultados de MEV/EDS destas ligas estão indicados na Figura IV-18. Todas as amostras foram preparadas de acordo com o descrito no item III.3.

Deste ponto em diante, os depósitos serão referidos no texto pelo nome da sua solução de origem, incluindo a condição de pH quando se tratar de depósitos diferentes originários da mesma solução.

Tabela IV-2. Condições de eletrodeposição selecionadas para o ensaio acelerado.

Banho	pH	I (mA/cm ²)	Morfologia	Composição	Estrutura
Ni/Cl-1	1,5	200	Trincada	Zn \approx Ni, com P	Cristalina (γ)
Ni/Cl-1	4,0	200	Lisa sem trincas	Zn < Ni, com P	Amorfa
Ni/Cl-2	4,0	200	Cristais compactos	Zn > Ni, sem P	Cristalina (γ)
Ni/S-2	1,5	200	Trincada	Zn > Ni, sem P	Cristalina (γ)
Fe/Cl-2	1,5	100	Cristais finos	Zn > Fe, com P	Cristalina (Γ , δ)
Fe/S-1	1,5	400	Indefinida	Fe > Zn, com P	Amorfa
Fe/S-1	4,0	200	Cristais grossos	Zn > Fe, sem P	Cristalina (Γ , δ , η)

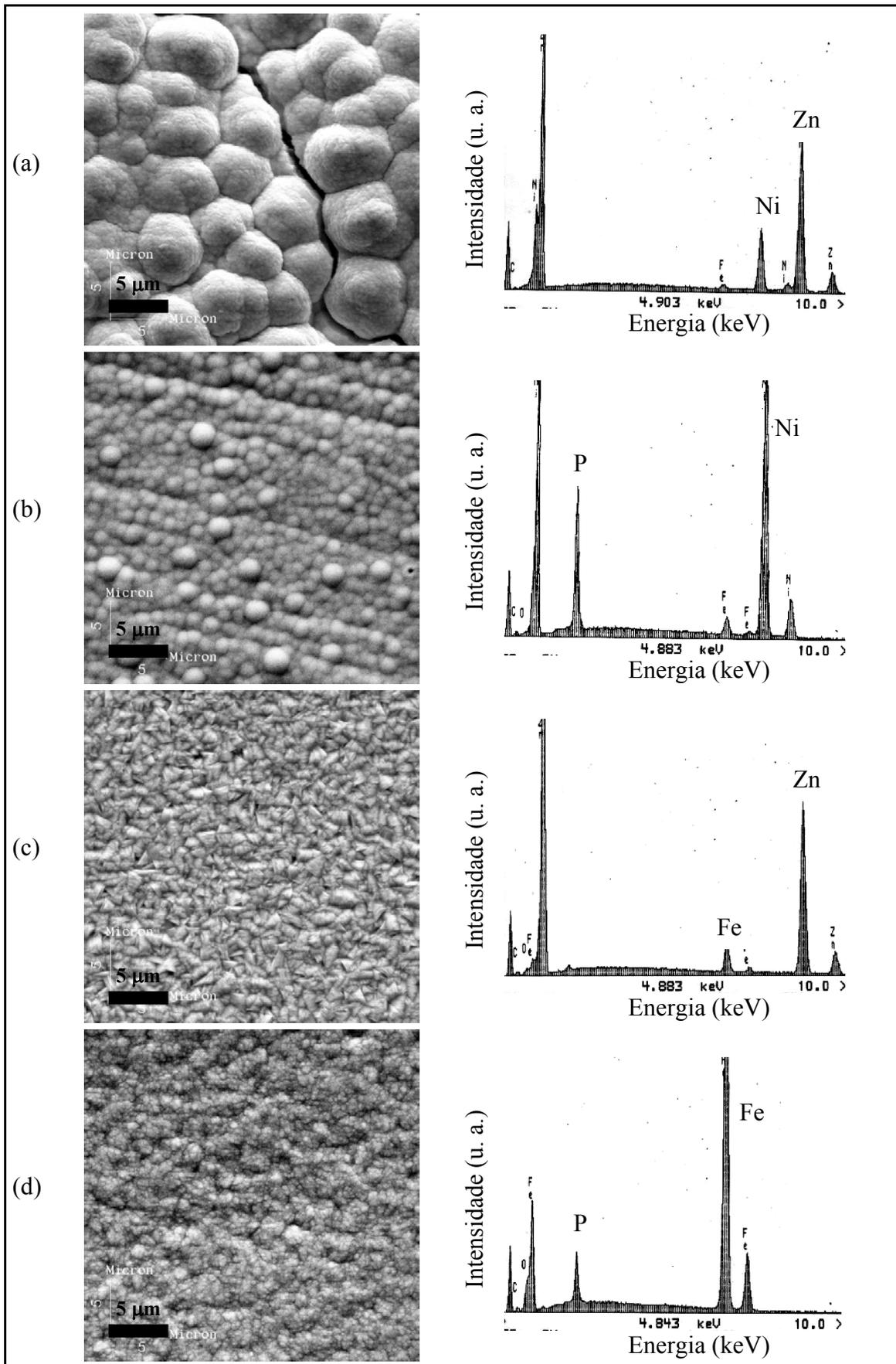


Figura IV-18. MEV/EDS dos depósitos (a) Zn-Ni, (b) Ni-P, (c) Zn-Fe e (d) Fe-P.

IV.3) AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES ANTICORROSIVAS DAS LIGAS

Antes da realização do ensaio acelerado, amostras de depósitos obtidos em cada uma das condições selecionadas segundo o item anterior tiveram sua seção transversal avaliada por MEV, conforme estabelecido no item III.3. Adicionalmente, foram realizadas medidas de potencial a circuito aberto e de impedância eletroquímica dos depósitos com e sem a camada de pintura na mesma solução empregada no ensaio acelerado. No caso dos depósitos com a camada de pintura, medidas de espessura das camadas de tinta também foram importantes para selecionar as amostras submetidas ao ensaio acelerado.

IV.3.1) MEDIDAS ELETROQUÍMICAS DOS DEPÓSITOS NÃO-PINTADOS

Tabela IV-3. Medidas de potencial a circuito aberto após 30 minutos de imersão em solução de 0,35% sulfato de amônio e 0,05% cloreto de sódio. Referência: eletrodo de calomelano saturado.

Depósito	Potencial de circuito aberto (mV)		
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
Zn-Ni	-690	-671	-669
Ni/Cl-1 pH 1,5	-617	-605	-605
Ni/Cl-1 pH 4,0	-625	-643	-622
Ni/Cl-2	-662	-658	-688
Ni/S-2	-1007	-989	-988
Ni-P	-232	-228	-238
Zn-Fe	-880	-887	-878
Fe/Cl-2	-1081	-1089	-1089
Fe/S-1 pH 1,5	-898	-893	-885
Fe/S-1 pH 4,0	-985	-988	-985
Fe-P	-729	-730	-730

A Tabela IV-3 e a Figura IV-19 apresentam os resultados de medidas de potencial e de impedância dos depósitos, respectivamente. Algumas observações podem ser feitas com base nesta caracterização inicial. Primeiramente, entre os depósitos

contendo Ni, somente as camadas Ni/S-2 e Ni-P apresentaram potenciais bem diferentes dos demais (Tabela IV-3). O espectro de EDS correspondente ao depósito Ni/S-2 (Figura IV-6(a)) mostrou altos teores de Zn, o que justificaria o valor de potencial muito mais baixo em relação aos demais. O potencial de Zn puro em meio contendo cloreto já foi medido como -1020 mV (e.c.s.) [31]. Por outro lado, o potencial de Ni-P foi o mais nobre entre todos, reproduzindo o resultado anteriormente obtido [41]. Este potencial é característico da liga Ni-P em meio de cloreto, a qual atua como uma barreira de proteção ao aço [18,37,39].

A Figura IV-19 apresenta os diagramas de impedância obtidos para os depósitos nos respectivos potenciais de circuito aberto da Tabela IV-3. É importante salientar a boa reprodutibilidade dos resultados, tanto em relação às medidas de potencial quanto às de impedância. Apesar dos valores de potencial de Zn-Ni, Ni/Cl-1 (em ambos os valores de pH) e Ni/Cl-2 estarem todos entre -605 mV e -690 mV, existem diferenças entre as impedâncias. Dois grupos de diagramas podem ser identificados entre os depósitos considerados: Zn-Ni e Ni/Cl-2 (Figuras IV-19(a) e IV-19(d), respectivamente) e Ni/Cl-1 em pH 1,5 e em pH 4,0 (Figuras IV-19(b) e IV-19(c), respectivamente). No primeiro caso, os diagramas foram mais achatados, com frequências de máximo entre 0,2 e 0,4 Hz. No segundo caso, foram observados semi-círculos mais bem definidos, com o dobro das resistências e máximo em 0,040 Hz. Ao relacionar estes diagramas com a caracterização das ligas, observamos que a impedância foi sensível à composição dos depósitos. Ni/Cl-1 em pH 1,5 e em pH 4,0 incorporaram P e, certamente devido à diferença no teor incorporado, em pH mais baixo o depósito foi cristalino e em pH mais alto, amorfo (o de maior teor de P). Apesar desta diferença de estrutura, as impedâncias podem ser explicadas simplesmente pela presença de P nas ligas Zn-Ni-P. Com efeito, na liga Zn-Ni, o P está ausente e em Ni/Cl-2, P não foi detectado pelo EDS. O maior teor de P (>14%) em ligas Ni-P, além de produzir ligas amorfas, resultou em valores de impedância até 100 vezes mais resistivos que os dos depósitos cristalinos, com baixos teores de P [39]. Neste sentido, os diagramas mais resistivos nas Figuras IV-19(b) e IV-19(c) podem ser associados a depósitos mais ricos em P. Já nas Figuras IV-19(a) e IV-19(d), onde a composição apresentou teor de Zn maior que de Ni, os diagramas foram achatados. Ni/S-2 (Figura IV-19(e)) também apresentou diagramas achatados, porém com frequências de máximo entre 4 e 5,6 Hz. Neste caso, a liga é ainda mais rica em Zn do que nos casos anteriores, visto o mais baixo valor de potencial (-1000 mV). Por estas observações, o aumento do teor de Zn nas ligas (e a consequente diminuição

no teor de P) leva a um achatamento do diagrama de impedância, com máximos em maiores frequências. Este comportamento também foi observado com camadas de Zn puro poroso em meio de cloreto [59]. Finalmente o Ni-P (Figura IV-19(f)) apresentou impedâncias muito maiores que os demais, coerente com sua propriedade de barreira e potencial mais nobre, novamente reproduzindo resultado obtido anteriormente [41].

Para os depósitos de liga contendo Fe, a Figura IV-20 apresenta os diagramas de impedância obtidos nos respectivos valores de potencial da Tabela IV-3. Diagramas achatados com frequência de máximo de 5,6 Hz foram obtidos para Zn-Fe (Figura IV-20(a)) e Fe/S-1 em pH 4,0 (Figura IV-20(d)), ambos cristalinos, sem P e mais ricos em Zn, repetindo a tendência observada para as ligas de Ni de que o enriquecimento em Zn leva a um achatamento do diagrama. O teor de Zn na liga Fe/S-1 em pH 4,0 é provavelmente superior do que na liga Zn-Fe em função do seu mais baixo potencial, aproximadamente -990 mV. Seguindo a mesma linha de raciocínio, a concentração de Zn em Fe/Cl-2 pode ser considerada ainda mais elevada devido ao menor valor de potencial medido (em torno de -1090 mV), e ao maior achatamento do diagrama com máximo em maior frequência, 15 Hz (Figura IV-20(b)). A amostra amorfa contendo mais Fe do que Zn (Fe/S-1 em pH 1,5) apresentou comportamento distinto (Figura IV-20(c)), com frequência de máximo de 0,56 Hz. Esta frequência é 10 vezes menor do que aquela correspondente à liga cristalina (Figura IV-20(d)), indicando tendência a um processo corrosivo mais lento para o depósito amorfo. Esta tendência será confirmada quando dos resultados da observação por MEV da seção transversal após o ensaio acelerado. Sobre o depósito Fe-P, seria esperado impedâncias mais elevadas em concordância a um depósito que atuaria como uma barreira de proteção. Porém este resultado não foi observado, o que pode ser explicado se a camada for porosa. Com os resultados do ensaio acelerado, esta explicação será adequada para justificar o desempenho inferior desta camada.

Com estes resultados fica evidente a importância da composição de elementos nos depósitos em relação às propriedades anticorrosivas desde o instante inicial de sua avaliação, fato que será re-examinado mais tarde com os ensaios acelerados.

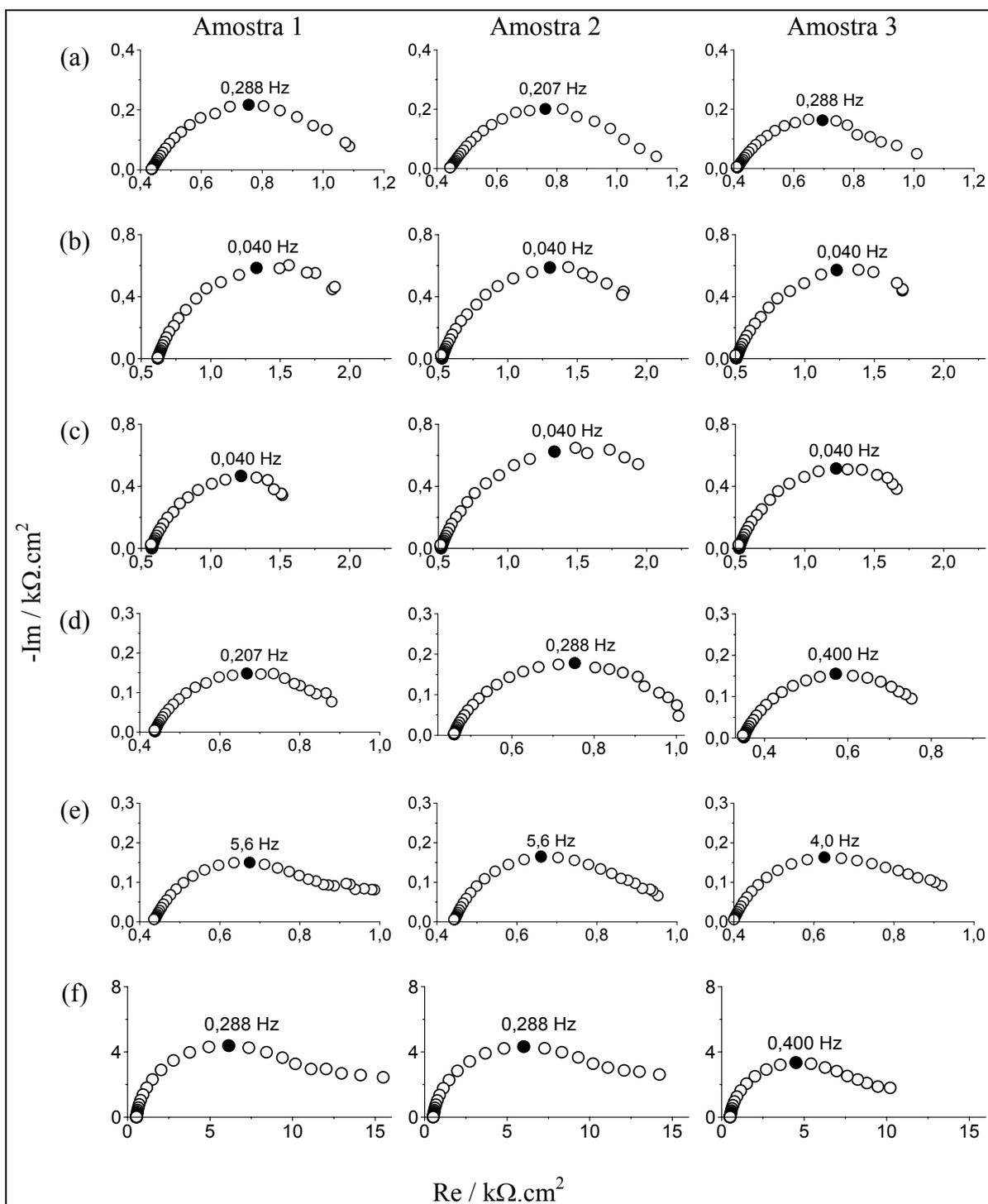


Figura IV-19. Diagramas de impedância dos depósitos com 30 minutos de imersão em solução 0,35% sulfato de amônio e 0,05% cloreto de sódio. (a) Zn-Ni, (b) Ni/Cl-1, em pH 1,5; (c) Ni/Cl-1, em pH 4,0; (d) Ni/Cl-2, (e) Ni/S-2, (f) Ni-P.

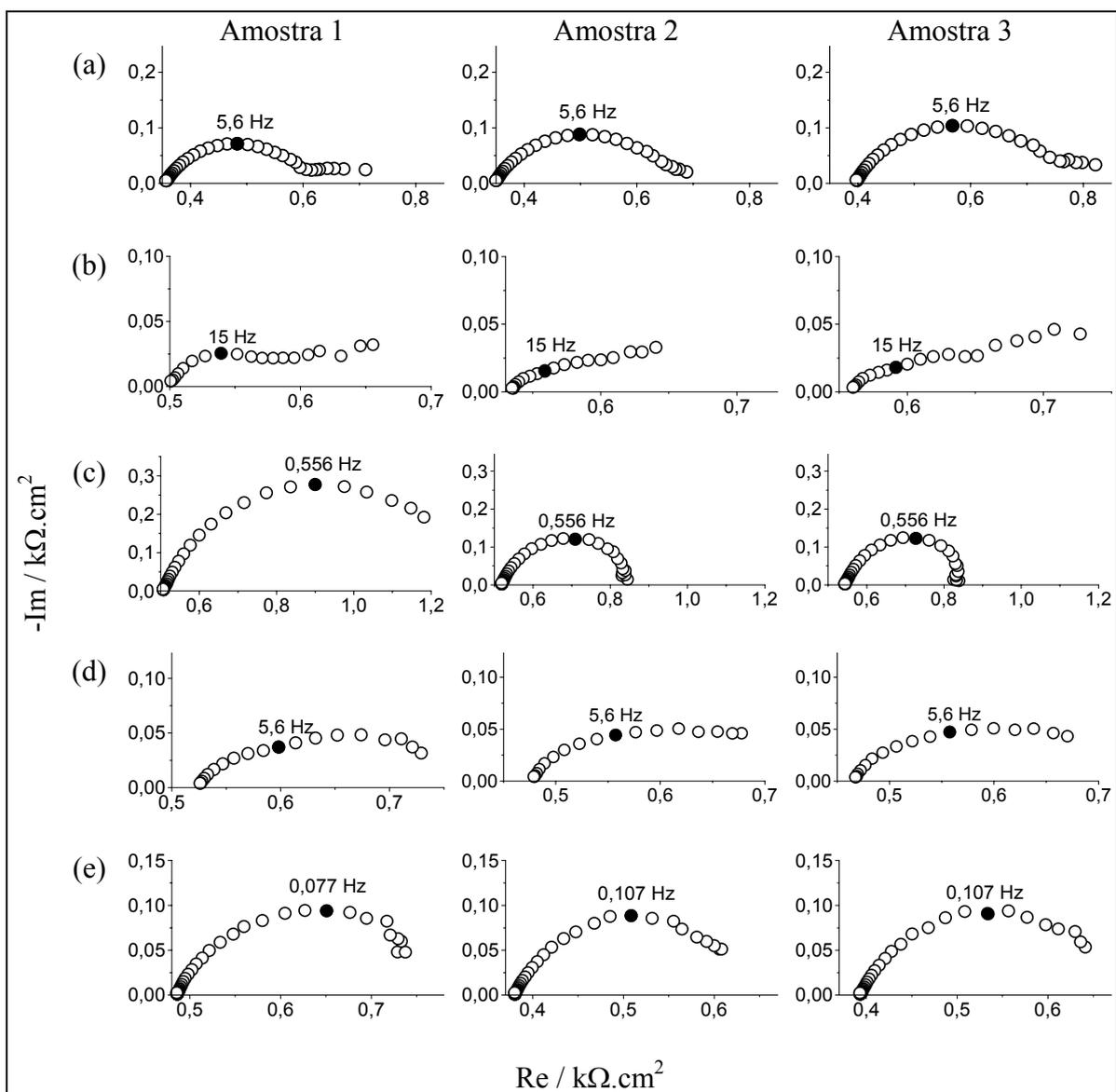


Figura IV-20. Diagramas de impedância dos depósitos com 30 minutos de imersão em solução 0,35% sulfato de amônio e 0,05% cloreto de sódio. (a) Zn-Fe, (b) Fe/Cl-2, (c) Fe/S-1, em pH 1,5; (d) Fe/S-1, em pH 4,0; (e) Fe-P.

IV.3.2) MEDIDAS DE ESPESSURA DAS AMOSTRAS PINTADAS

Foram preparadas três amostras de camadas de liga pintadas em cada condição de eletrodeposição selecionada em IV.2. Pelas medidas de espessura, foram selecionadas duas amostras para o ensaio acelerado, com espessuras de $(110 \pm 10) \mu\text{m}$. A Tabela IV-4 apresenta as medidas de espessura, sendo as amostras 1 e 2 selecionadas para o ensaio. As amostras de número 3 não foram ensaiadas, ou por apresentarem espessura fora da faixa considerada, ou com base nos resultados de medidas de impedância, discutidos em seguida.

Tabela IV-4. Espessura das camadas pintadas.

	Amostra 1 (μm)	Amostra 2 (μm)	Amostra 3 (μm)
Zn-Ni	$102,3 \pm 6,6$	$113,7 \pm 6,4$	$88,7 \pm 3,9$
Ni/Cl-1 pH 1,5	$123,3 \pm 7,7$	$121,2 \pm 9,8$	$130,4 \pm 5,4$
Ni/Cl-1 PH 4,0	$101,5 \pm 6,9$	$94,7 \pm 6,3$	$85,7 \pm 2,6$
Ni/Cl-2	$128,4 \pm 11,3$	$122,3 \pm 7,0$	$137,7 \pm 12,7$
Ni/S-2	$124,3 \pm 6,2$	$119,6 \pm 4,6$	$103,0 \pm 6,1$
Ni-P	$104,5 \pm 8,2$	$104,1 \pm 9,3$	$99,9 \pm 7,5$
Zn-Fe	$114,3 \pm 9,2$	$97,0 \pm 5,3$	$95,4 \pm 7,4$
Fe/Cl-2	$104,6 \pm 6,8$	$113,9 \pm 5,9$	$108,7 \pm 4,3$
Fe/S-1 pH 1,5	$120,0 \pm 4,6$	$112,6 \pm 9,3$	$106,6 \pm 6,8$
Fe/S-1 pH 4,0	$110,6 \pm 4,6$	$111,3 \pm 9,7$	$105,6 \pm 5,2$
Fe-P	$121,2 \pm 6,0$	$112,8 \pm 6,2$	$110,3 \pm 6,5$

IV.3.3) MEDIDAS ELETROQUÍMICAS DAS AMOSTRAS PINTADAS

Foram medidos o potencial de circuito aberto e a impedância de todas as amostras pintadas após 24 horas de imersão na solução 0,35% sulfato de amônio + 0,05% cloreto de sódio. A maioria das amostras apresentou potencial entre -300 mV (e.c.s.) e -400 mV (e.c.s.), bem como diagramas de impedância com um único arco capacitivo, resistências da ordem de $10^3 \text{ M}\Omega.\text{cm}^2$ e uma frequência de máximo em torno de 0,1 Hz. A única exceção a esse comportamento foi a amostra 3 da camada pintada Fe/Cl-2, onde o potencial foi -865 mV (ecs), com dois arcos capacitivos e resistências 10 vezes menores em relação às outras amostras, o que pode ser atribuído à alguma falha gerada na camada de tinta, durante a sua aplicação ou secagem. Por este motivo,

esta amostra não foi selecionada para o ensaio acelerado. A Figura IV-21 apresenta dois diagramas de impedância. O diagrama da Figura IV-21(a) é representativo das medidas obtidas para todas as amostras com exceção de Fe/Cl-2 (amostra 3), cujo diagrama é mostrado na Figura IV-21(b). A diferença de comportamento observada no caso da amostra 3 de Fe/Cl-2 evidencia a importância de se preparar várias amostras pintadas em cada condição de deposição e de se investigar a uniformidade dessas camadas anteriormente ao início do ensaio acelerado.

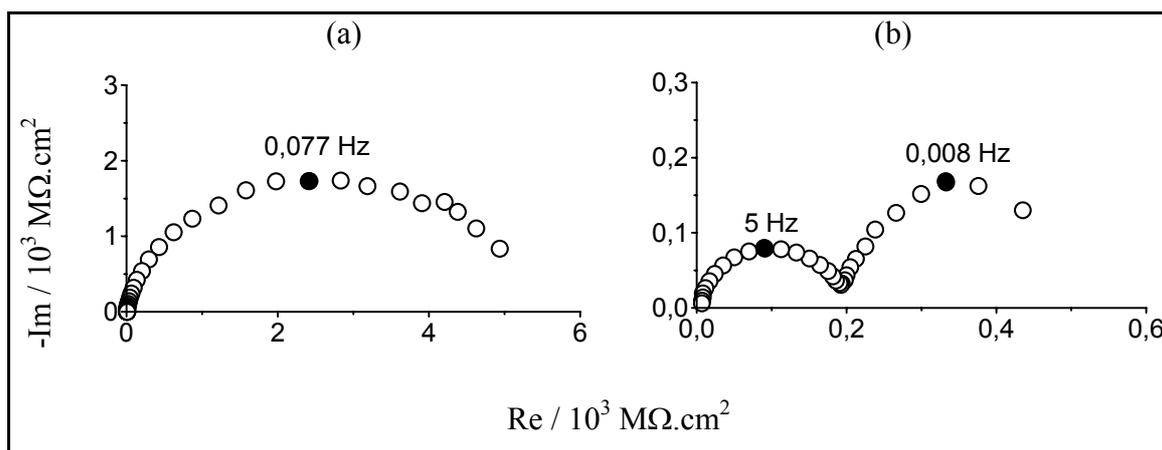


Figura IV-21. Diagramas de impedância anteriores ao ensaio acelerado. (a) Representa o comportamento geral das amostras pintadas. (b) Corresponde à amostra 3 de Fe/Cl-2.

IV.3.4) RESULTADOS DO ENSAIO ACELERADO

IV.3.4.1) DEPÓSITOS SEM PINTURA APÓS CICLO DE 250h

O aspecto visual dos depósitos antes e após o ensaio pode ser observado nas Figuras IV-22 e IV-23. No caso dos depósitos de liga de Ni (Figura IV-22), antes do ensaio todas as camadas apresentaram-se bastante homogêneas. Depósitos obtidos a partir dos banhos Zn-Ni e Ni/Cl-1 apresentaram superfície brilhante e, no segundo caso, a cor cinza escura é característica de depósitos mais ricos em Ni. As demais camadas foram foscas, sendo que para as camadas obtidas em Ni/Cl-2 e Ni/S-2, a cor cinza mais claro indica ligas mais ricas em Zn. Essas observações estão de acordo com a análise de EDS apresentada no item IV.1.2.1. O aspecto visual antes do ensaio dos depósitos de liga de Fe (Figura IV-23) indica camadas homogêneas, com exceção de Zn-Fe. Além de graduação de cor, existem vários pontos na superfície provavelmente devido à formação de bolhas durante a deposição. Este fato, entretanto, não comprometeu o desempenho anticorrosivo do depósito, conforme discutido adiante com a apresentação dos resultados de MEV. Somente o depósito Fe-P apresentou-se brilhante.

Banho	Antes do ensaio	Depois do ensaio
Zn-Ni		
Ni/Cl-1 pH 1,5		
Ni/Cl-1 pH 4,0		
Ni/Cl-2		
Ni/S-2		
Ni-P		

Figura IV-22. Aspecto visual dos depósitos de liga de Ni, antes e depois do ensaio acelerado.

Banho	Antes do ensaio	Depois do ensaio
Zn-Fe		
Fe/Cl-2		
Fe/S-1 pH 1,5		
Fe/S-1 pH 4,0		
Fe-P		

Figura IV-23. Aspecto visual dos depósitos de liga de Fe, antes e depois do ensaio acelerado.

Quanto ao aspecto visual após o ensaio, foi possível classificar o desempenho anticorrosivo dos depósitos contendo Ni (Figura IV-22). Os resultados da observação por MEV da seção transversal das amostras ajudarão numa melhor avaliação do comportamento à corrosão dos depósitos. A Figura IV-22 mostra que Ni-P apresentou o melhor desempenho, sendo o depósito que melhor conservou seu aspecto inicial. Diferentes mecanismos de proteção podem ser observados se compararmos os depósitos Ni/S-2 e Ni/Cl-2 com os de Ni/Cl-1 (em ambos valores de pH). No primeiro caso, observa-se a corrosão generalizada dos depósitos que conservaram sua coloração acinzentada com sinais de corrosão branca. Este comportamento sugere um mecanismo de proteção por sacrifício do depósito em relação ao substrato, compatível com os maiores teores de Zn na liga. No segundo caso, além de alterações verificadas na superfície dos depósitos, os pontos vermelhos indicam corrosão localizada do substrato, com mais intensidade para Ni/Cl-1 em pH 4,0; seguido de Ni/Cl-1 em pH 1,5. Este comportamento sugere a atuação destes depósitos como barreiras de proteção, onde o teor de Zn dos mesmos não é suficiente para conferir proteção catódica ao substrato. O depósito Zn-Ni também apresentou corrosão localizada do substrato, porém em menos intensidade do que os depósitos contendo P. Este fato pode estar associado à agressividade do ensaio acelerado, visto que em ensaios de exposição em campo, o depósito de Zn-Ni apresentou desempenho aprimorado em relação ao depósito de Zn, ambos atuando como anodo de sacrifício em relação ao aço [30].

Considerando os depósitos de liga de Fe (Figura IV-23), Fe/Cl-2 e Fe-P apresentaram os piores desempenhos. As camadas não foram capazes de conferir qualquer proteção ao substrato, com avançada corrosão do mesmo após o ensaio. Não foi possível classificar os outros depósitos somente com a ajuda das fotos, pois as camadas apresentaram aspectos equivalentes. O desempenho inferior de Fe/Cl-2 pode ser justificado com base nas suas características antes do ensaio. Os depósitos ficaram pouco densos, apresentando muitos micro-poros (Figura IV-7(a)). Quanto ao Fe-P, que atuaria como uma barreira, em concordância aos valores resistivos de impedância não tão elevados, a porosidade da camada explica seu fraco desempenho anticorrosivo.

As Figuras IV-24 e IV-25 mostram os resultados de análise por MEV da seção transversal dos depósitos antes e após o ensaio acelerado. Com estes resultados foi possível avaliar a espessura e homogeneidade das camadas bem como a penetração e o mecanismo de corrosão dos sistemas depósito-substrato. Antes do ensaio, os depósitos

de liga de Ni (Figura IV-24) apresentaram espessura homogênea, em torno de 10 μm . Observações ao MEV da superfície de ligas Zn-Ni haviam revelado a presença de trincas (Figura IV-18(a)). O corte transversal mostrou a existência de lamelas, porém as trincas não ficaram evidentes, mesmo em maiores aumentos. A formação de uma estrutura lamelar foi sugerida como sendo devido a alterações periódicas superficiais durante a eletrodeposição, resultando, por exemplo, numa variação periódica do tamanho dos grãos ou mesmo de composição da liga [60]. Após o ensaio, houve corrosão não uniforme da camada e a espessura variou de 5 a 10 μm . Depósitos Ni/Cl-1, produzidos em pH 1,5, também haviam apresentado trincas, conforme verificado pela imagem do MEV da superfície (Figura IV-1(a)). Uma destas trincas pode ser observada na seção transversal, antes do ensaio. Após o ensaio, verifica-se a coexistência de regiões de camada intacta (mesma espessura inicial) com regiões onde houve ataque do substrato. Este resultado indica que o depósito atua como uma barreira de proteção, justificando os valores iniciais de impedância mais resistivos deste depósito em relação aos demais (Figura IV-19(b)). O mesmo pode ser dito a respeito do depósito amorfo Ni/Cl-1, produzido em pH 4,0. Porém este apresentou uma corrosão localizada do substrato mais acentuada, revelando assim uma camada mais porosa do que a camada cristalina. A seção transversal desta camada mostra o ataque do substrato. Vale ressaltar que estes dois depósitos (amorfo e cristalino) apresentaram teores de Ni maiores ou equivalentes ao de Zn, superando assim a ação catódica do Zn e produzindo camadas com característica marcante de barreira de proteção. Este resultado está de acordo com as medidas iniciais de impedância (Figura IV-19(c)).

O melhor desempenho anticorrosivo pode ser atribuído aos depósitos Ni/Cl-2 e Ni/S-2, que não mostraram diferença de espessura em relação ao valor inicial. O mecanismo de corrosão nestes depósitos foi distinto dos demais, caracterizado pelo desenvolvimento de trincas, durante o ensaio. Este mecanismo já foi estudado anteriormente para depósitos de Zn-Ni produzidos a partir de soluções de sulfato [30], onde foi demonstrado que o desenvolvimento das trincas é responsável pelo aprimoramento da propriedade anticorrosiva, aumentando a ação catódica de proteção do depósito. Por fim, o depósito Ni-P foi bem homogêneo e denso, com mínima corrosão localizada do substrato, caracterizando uma ótima propriedade de barreira. Isto está de acordo com valores iniciais de impedância mais resistivos e confirma o resultado obtido anteriormente [41].

A Figura IV-25 mostra as imagens de MEV das seções transversais dos depósitos de liga de Fe. Observa-se que a camada de Zn-Fe também apresentou morfologia lamelar. Após o ensaio, uma camada de produtos de corrosão se desenvolveu sobre a camada lamelar e esta última apresentou uma redução de espessura de 25% (Tabela IV-5). O substrato não foi atingido, sugerindo que as heterogeneidades verificadas na avaliação do aspecto visual deste depósito (Figura IV-23) estão restritas à superfície da camada, não comprometendo o desempenho anticorrosivo. Por outro lado, para o depósito Fe/Cl-2, não foi possível a observação de camada de depósito após o ensaio. Na verdade, a micrografia da seção transversal mostra o ataque do substrato e uma camada de produtos de corrosão do mesmo. Este resultado foi interpretado em acordo com o aspecto visual (Figura IV-23). Considerando os diagramas de impedância iniciais correspondentes (Figura IV-20(b)), este depósito trata-se de uma camada rica em Zn que provavelmente foi rapidamente consumida durante o ensaio. O depósito Fe/S-1 produzido em pH 1,5 apresentou uma estrutura porosa antes do ensaio. Após o ensaio, produtos de corrosão também formaram uma camada sobre o depósito, mas neste caso, menos densa do que a observada para o Zn-Fe. O desempenho anticorrosivo de Fe/S-1 em pH 1,5 foi comparável ao do Zn-Fe, com uma redução da espessura da camada porosa de 29% (Tabela IV-5). Com o banho Fe/S-1 em pH 4,0; o depósito foi muito pouco denso, apresentando espessura de 22 μm antes do ensaio. Apesar das condições de eletrodeposição terem sido controladas para produzir camadas de 10 μm , a maior espessura observada pode ser devido à formação de uma estrutura bastante porosa. A velocidade de corrosão desta camada foi bem mais acentuada, apresentando 73% de redução na espessura inicial, conforme a Tabela IV-5. Finalmente, a amostra Fe-P não apresentou boa proteção do substrato, desaparecendo após o ensaio. Ilustrativamente, a Figura IV-25 mostra apenas a camada de produtos corrosão do substrato após o ensaio, indicando espessura da ordem de 350 μm .

Tabela IV-5. Perda de espessura de Zn-Fe e Fe/S-1 após ensaio acelerado.

Banho	Espessura antes do ensaio (μm)	Espessura depois do ensaio (μm)	Diferença relativa
Zn-Fe	8	6	25%
Fe/S-1 pH 1,5	7	5	29%
Fe/S-1 pH 4,0	22	6	73%

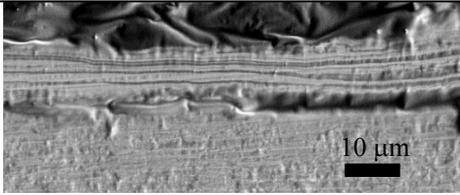
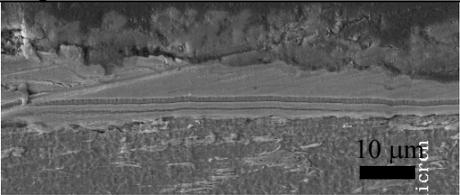
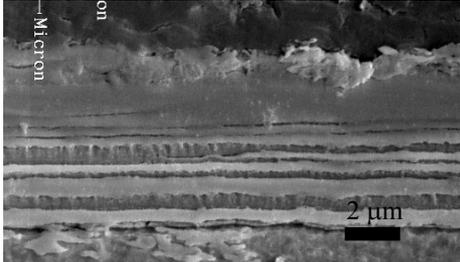
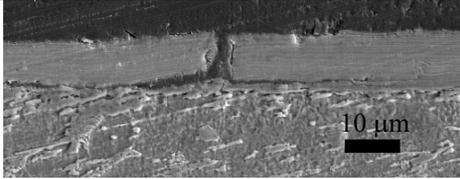
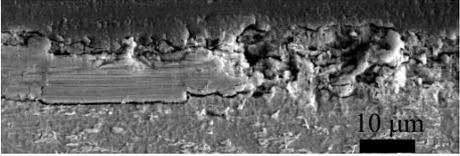
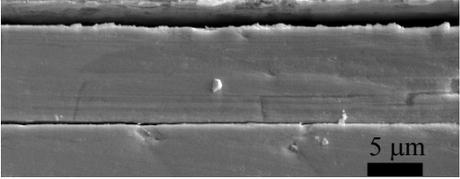
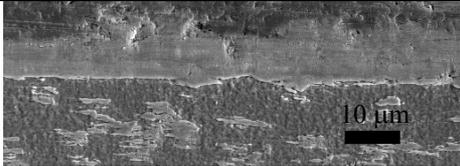
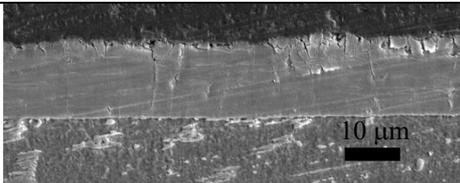
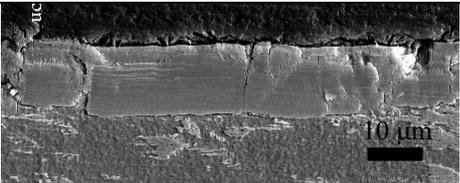
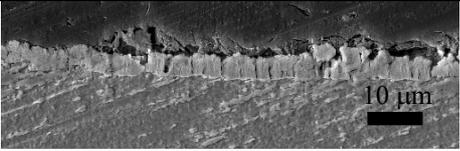
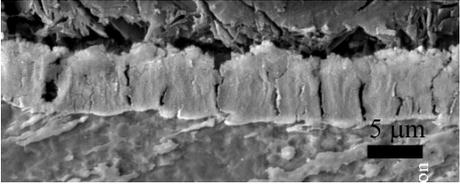
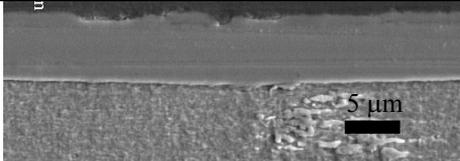
Banho	Antes do ensaio	Depois do ensaio
Zn-Ni		
		
Ni/Cl-1 pH1,5		
		
Ni/Cl-1 pH4,0		
Ni/Cl-2		
Ni/S-2		
		
NiP		

Figura IV-24. MEV da seção transversal dos depósitos de liga de Ni.

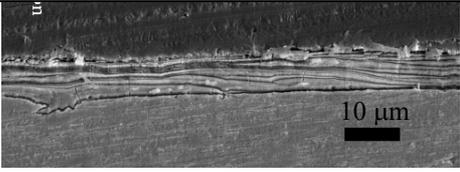
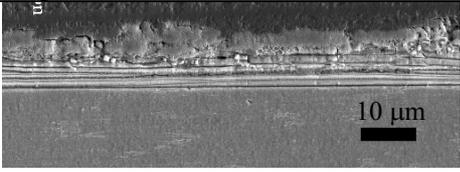
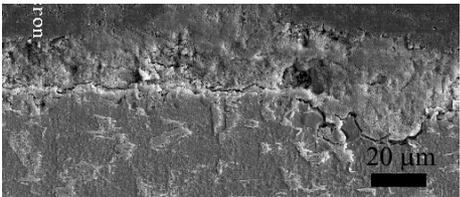
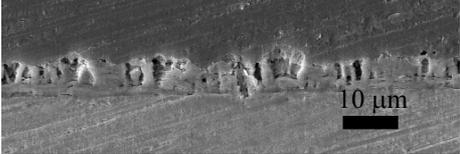
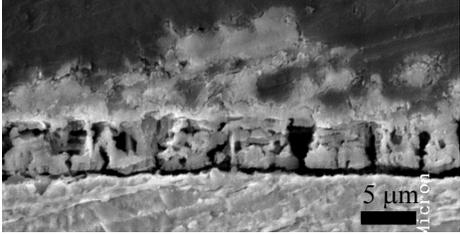
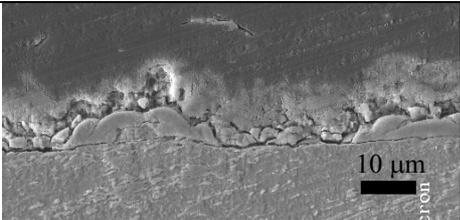
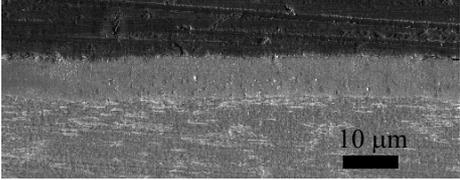
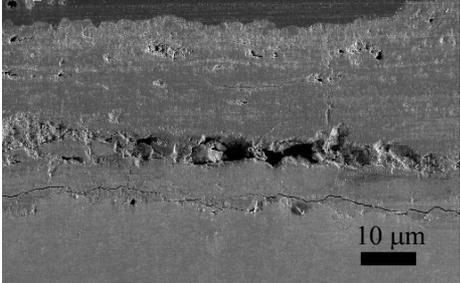
Banho	Antes do ensaio	Depois do ensaio
Zn-Fe		
Fe/Cl-2		
Fe/S-1 pH1,5		 
Fe/S-1 pH4,0	 	
FeP		

Figura IV-25. MEV da seção transversal dos depósitos de liga de Fe.

Considerando os depósitos de liga de Ni, é possível correlacionar os resultados acima apresentados com os de composição e de difração de raios-X. É importante destacar que Ni/Cl-1 em pH 4,0 e NiP foram caracterizados como amorfos e todos os demais como cristalinos. O desempenho anticorrosivo, entretanto, não foi determinado pela estrutura, mas sim, pela composição. Está claro que os depósitos mais ricos em Zn (Zn-Ni, Ni/Cl-2 e Ni/S-2) apresentaram uma atuação catódica da camada. Quando o teor de Ni foi maior ou equivalente ao de Zn (Ni/Cl-1), as camadas atuaram como barreira e por isso, a proteção do substrato foi dependente da sua uniformidade. Ni-P também atuou como barreira e foi a camada menos porosa, apresentando o melhor desempenho. Em seguida, a menos porosa foi Ni/Cl-1 cristalina e por fim, Ni/Cl-1, amorfa. O pior desempenho foi devido à camada amorfa que apresentou mais poros. Comparando os depósitos Ni/Cl-2 e Ni/S-2 com Zn-Ni, todos cristalinos (com a mesma fase γ) e mais ricos em Zn do que Ni, verifica-se que Zn-Ni apresentou desempenho inferior a Ni/Cl-2 e Ni/S-2. A presença de P pode ter aprimorado o desempenho anticorrosivo dos dois últimos. O P não foi detectado pelo EDS, entretanto o limite mínimo de detecção do equipamento utilizado era de 1%. Outras técnicas permitiram detectar P em concentrações menores do que 1% em Zn-Ni-P [42], quando foi sugerido que P sempre é incorporado, mesmo em concentrações muito baixas, devido à química do processo. Além disso, um estudo com Zn-Fe-P [8] mostrou que teores muito baixo de P (de 0,003% a 0,3%) resultaram em depósitos com melhor desempenho anticorrosivo do que aqueles isentos de P. Pode-se, portanto, admitir que pequenos teores de P (menores do que 1%) nas ligas Ni/Cl-2 e Ni/S-2 poderiam estar modificando a morfologia, permitindo o desenvolvimento das trincas, responsáveis pelo melhor desempenho de proteção à corrosão.

Analisando os depósitos de liga de Fe, Fe/S-1 em pH 1,5 apresentou superior desempenho anticorrosivo em comparação a Fe/S-1, em pH 4,0. No primeiro caso, a incorporação de P produziu um depósito amorfo e mais rico em Fe. No segundo caso, a camada foi cristalina e mais rica em Zn. Ao contrário dos depósitos contendo Ni, a estrutura amorfa resultou em um efeito benéfico em relação à proteção do substrato, onde o mecanismo de proteção se assemelhou àquele de desenvolvimento de trincas. Esse mecanismo promoveu o aumento da área superficial, permitindo uma ação catódica mais eficaz. As medidas iniciais de impedância já haviam evidenciado a tendência a um processo corrosivo mais lento para a camada amorfa. Apesar do maior teor de Fe na liga, o teor de Zn ainda foi suficiente para garantir uma atuação sacrificial da camada de depósito em relação ao aço. Entretanto, o desempenho desta camada não superou o da liga Zn-Fe. O depósito amorfo de Zn-Fe-P e o de Zn-Fe mostraram

velocidades de corrosão equivalentes, mesmo com morfologias e mecanismos de atuação diferentes.

A utilização do ensaio acelerado de corrosão associado à análise da seção transversal das camadas de depósito antes e após os ensaios se mostrou eficaz em diferenciar os mecanismos de atuação anticorrosiva dos depósitos. Além disso, as medidas de potencial de eletrodo e impedância eletroquímica anteriores ao ensaio, bem como a caracterização da composição, morfologia e estrutura dos depósitos também auxiliaram no entendimento desses mecanismos. Entre os depósitos de liga de Ni, basicamente dois mecanismos de atuação puderam ser identificados: o mecanismo de proteção por barreira e o mecanismo de sacrifício da camada de depósito em relação ao substrato. O tipo de mecanismo envolvido foi determinado basicamente pela composição das ligas. Aquelas com teores de Ni maiores ou equivalentes aos teores de Zn apresentaram a proteção por barreira. Neste caso, o desempenho anticorrosivo esteve comprometido à uniformidade da camada de depósito. Quanto mais porosa a camada, maior foi o ataque localizado do substrato. Incluem-se nesta descrição os depósitos Ni/Cl-1, produzidos em ambos os valores de pH. Por outro lado, os depósitos com teores de Zn maiores que os de Ni apresentaram uma ação catódica do Zn efetiva, destacando-se a importância do desenvolvimento de trincas, o que foi observado com as camadas Ni/Cl-2 e Ni/S-2. A presença de P foi responsável pelo aprimoramento do desempenho anticorrosivo destas camadas em comparação à camada Zn-Ni, onde o desenvolvimento de trincas não foi evidente devido à agressividade do ensaio acelerado. Adicionalmente, o depósito Ni-P também apresentou um desempenho aprimorado, contudo, caracteristicamente atuando como uma barreira de proteção bem uniforme.

Entre os depósitos de liga de Fe, Fe/Cl-2 e Fe-P não foram capazes de conferir uma boa proteção ao substrato. Após o ensaio, observou-se avançada corrosão do último. O depósito amorfo contendo P apresentou melhor proteção que o depósito cristalino correspondente. No primeiro também pode ser identificado o desenvolvimento de trincas, justificando assim o aprimoramento da propriedade anticorrosiva. Com o depósito cristalino, de estrutura porosa, observou-se o rápido consumo da camada, sem o desenvolvimento de trincas. O depósito isento de P (Zn-Fe) não apresentou desenvolvimento de trincas, mas sim, a formação de uma camada de produtos de corrosão sobre a camada de depósito. Seu desempenho foi comparável ao da camada amorfa contendo P.

IV.3.4.2) AMOSTRAS PINTADAS APÓS CICLO DE 1500h

Os depósitos de liga submetidos à pintura como especificado no item III.3 foram avaliados durante o ensaio acelerado Prohesion por medidas de potencial a circuito aberto e de impedância eletroquímica. As medidas foram realizadas em duplicata e apresentaram boa reprodutibilidade, sendo apresentados os resultados típicos de comportamento observados para cada amostra. As Figuras IV-26, IV-27, IV-28 e IV-29 apresentam os resultados de medidas de impedância realizadas nos respectivos potenciais de corrosão da Tabela IV-6, a cada ciclo de 250 h de ensaio. Para todas as amostras os diagramas apresentaram apenas um arco capacitivo e valores elevados de impedância, desde o início do ensaio. Entre 750 h e 1000 h de ensaio, as impedâncias aumentaram e ao final do ensaio, várias amostras apresentaram um comportamento semelhante ao de um capacitor perfeito. Essa tendência de aumento dos valores de impedância foi também acompanhada do aumento do potencial a circuito aberto, conforme se vê na Tabela IV-6. Este comportamento sugere que, em todos os casos, basicamente as propriedades de barreira das camadas de pintura estavam sendo avaliadas e que estas se mostraram eficientes. Ou seja, somente por estas medidas não foi possível avaliar a interação entre a camada de depósito e a camada de tinta. Como se tratava da mesma camada de pintura em todos os casos, é natural que se observe o mesmo resultado, salvo aqueles com algum defeito na camada de tinta (por exemplo, Ni/Cl-1 em pH 4,0 apresentou impedâncias menores e mais baixos potenciais).

Tabela IV-6. Potencial de circuito aberto (em mV) das camadas pintadas durante o ensaio acelerado Prohesion. Referência: eletrodo de calomelano saturado.

	início	250 h	500 h	750 h	1000 h	1250 h	1500 h
Zn-Ni	-250	-162	-141	-147	-53	-130	-248
Ni/Cl-1 pH 1,5	-388	-260	-241	-233	-145	-49	-250
Ni/Cl-1 pH 4,0	-387	-390	-226	-436	-450	-520	-530
Ni/Cl-2	-355	-428	-170	-185	-316	-70	-345
Ni/S-2	-393	-291	-224	-245	-120	-28	-74
NiP	-260	-150	-127	-124	-61	-109	-72
Zn-Fe	-395	-200	-186	-192	-116	+36	+1
Fe/Cl-2	-390	-300	-262	-257	-170	-564	-779
Fe/S-1 pH 1,5	-351	-268	-243	-216	-120	-100	-33
Fe/S-1 pH 4,0	-400	-299	-260	-265	-204	-190	-172
FeP	-396	-207	-165	-147	-89	-29	+40

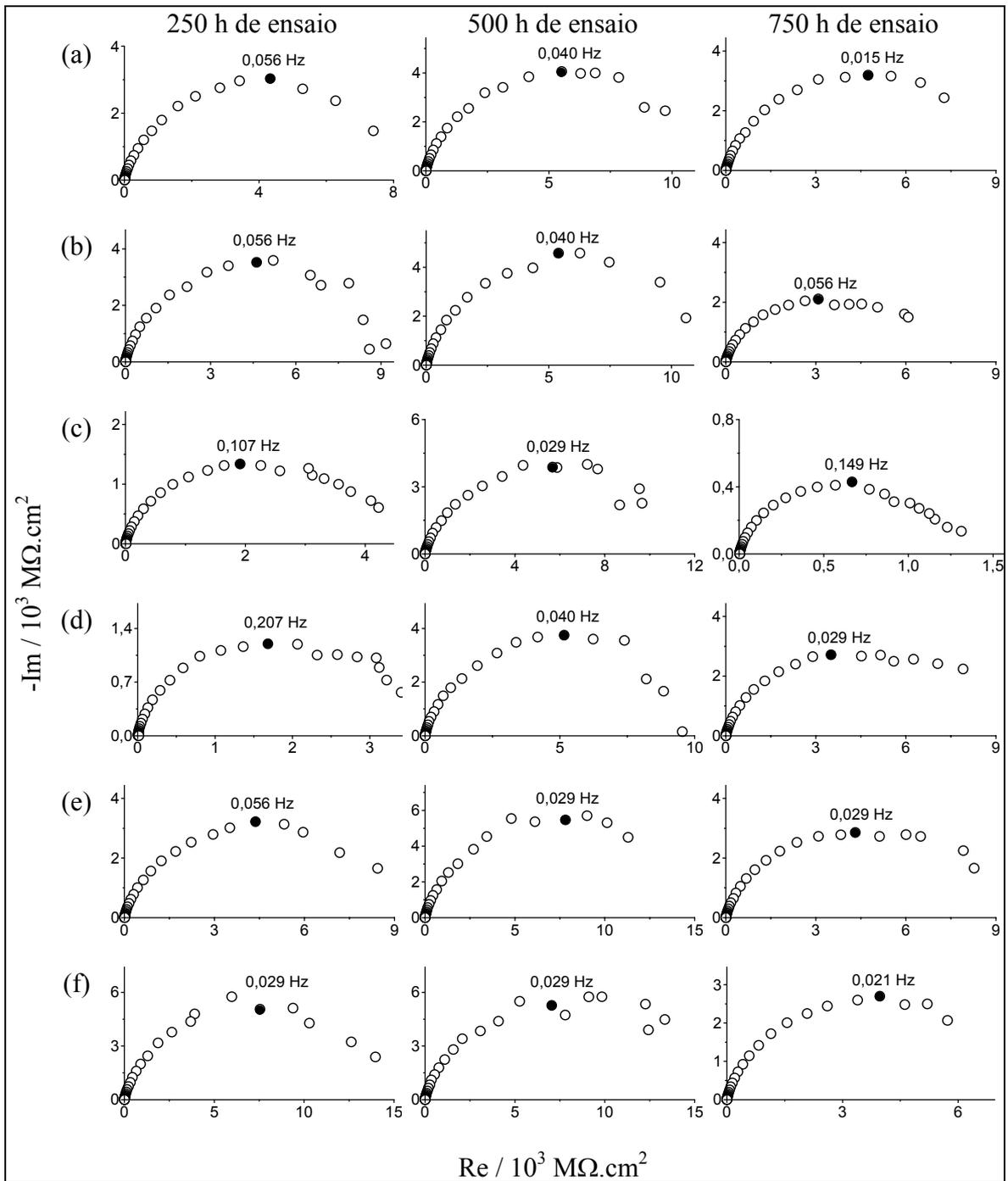


Figura IV-26. Diagramas de impedância dos depósitos pintados como função de horas do ensaio acelerado. (a) Zn-Ni, (b) Ni/Cl-1, em pH 1,5; (c) Ni/Cl-1, em pH 4,0; (d) Ni/Cl-2, (e) Ni/S-2, (f) Ni-P.

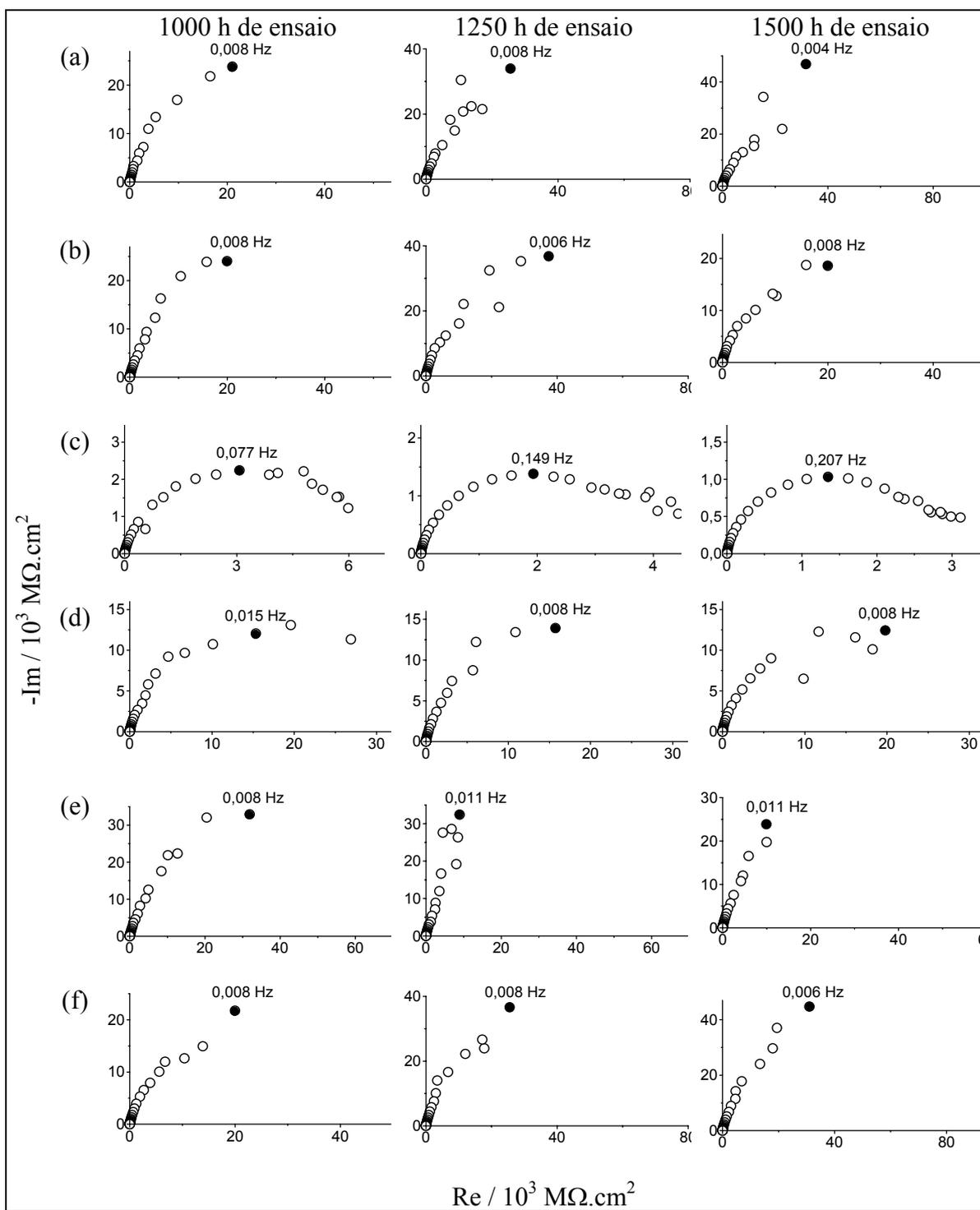


Figura IV-27. Diagramas de impedância dos depósitos pintados como função de horas do ensaio acelerado. (a) Zn-Ni, (b) Ni/Cl-1, em pH 1,5; (c) Ni/Cl-1, em pH 4,0; (d) Ni/Cl-2, (e) Ni/S-2, (f) Ni-P.

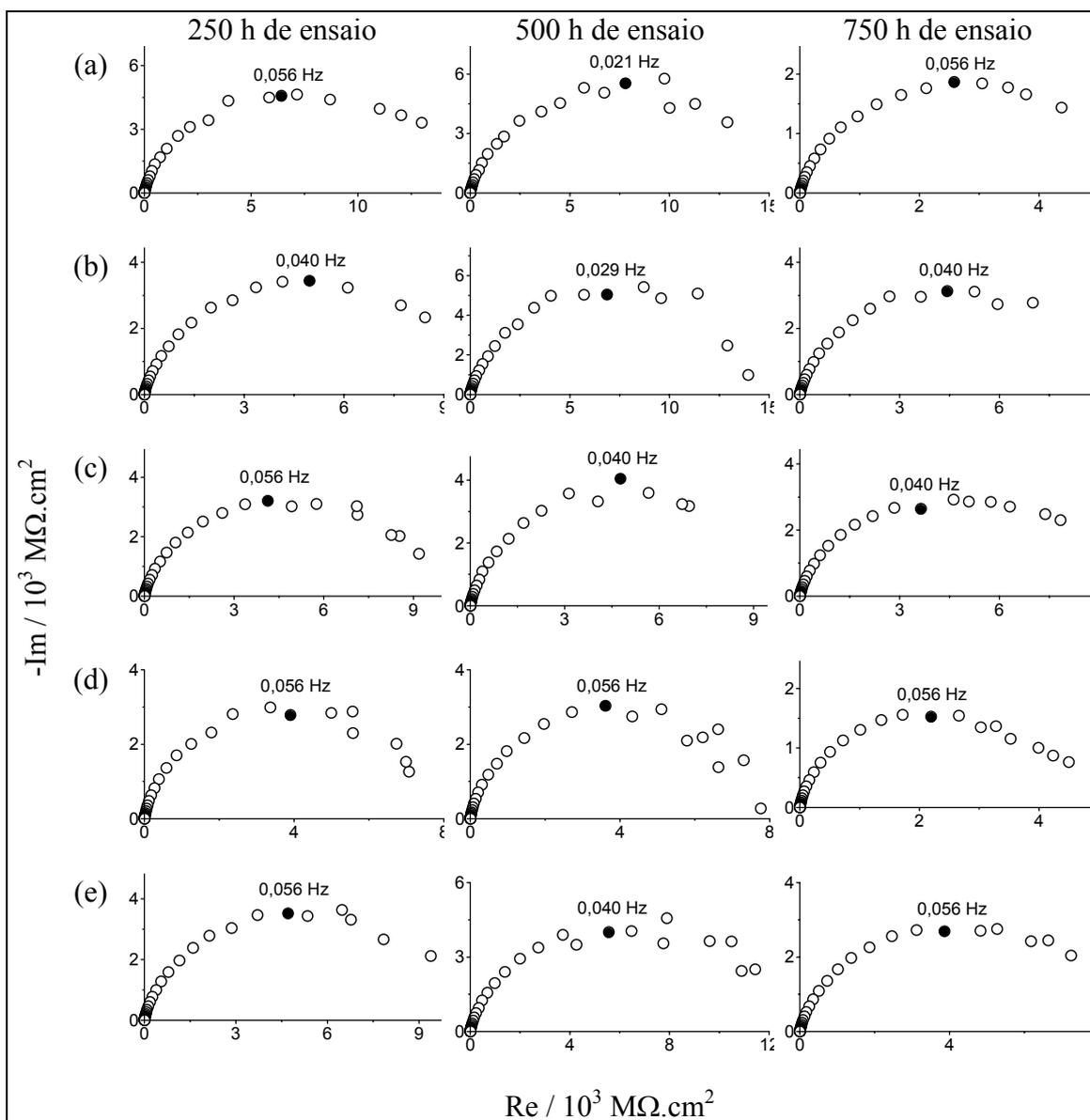


Figura IV-28. Diagramas de impedância dos depósitos pintados como função de horas do ensaio acelerado. (a) Zn-Fe, (b) Fe/Cl-2, (c) Fe/S-1, em pH 1,5; (d) Fe/S-1, em pH 4,0; (e) Fe-P.

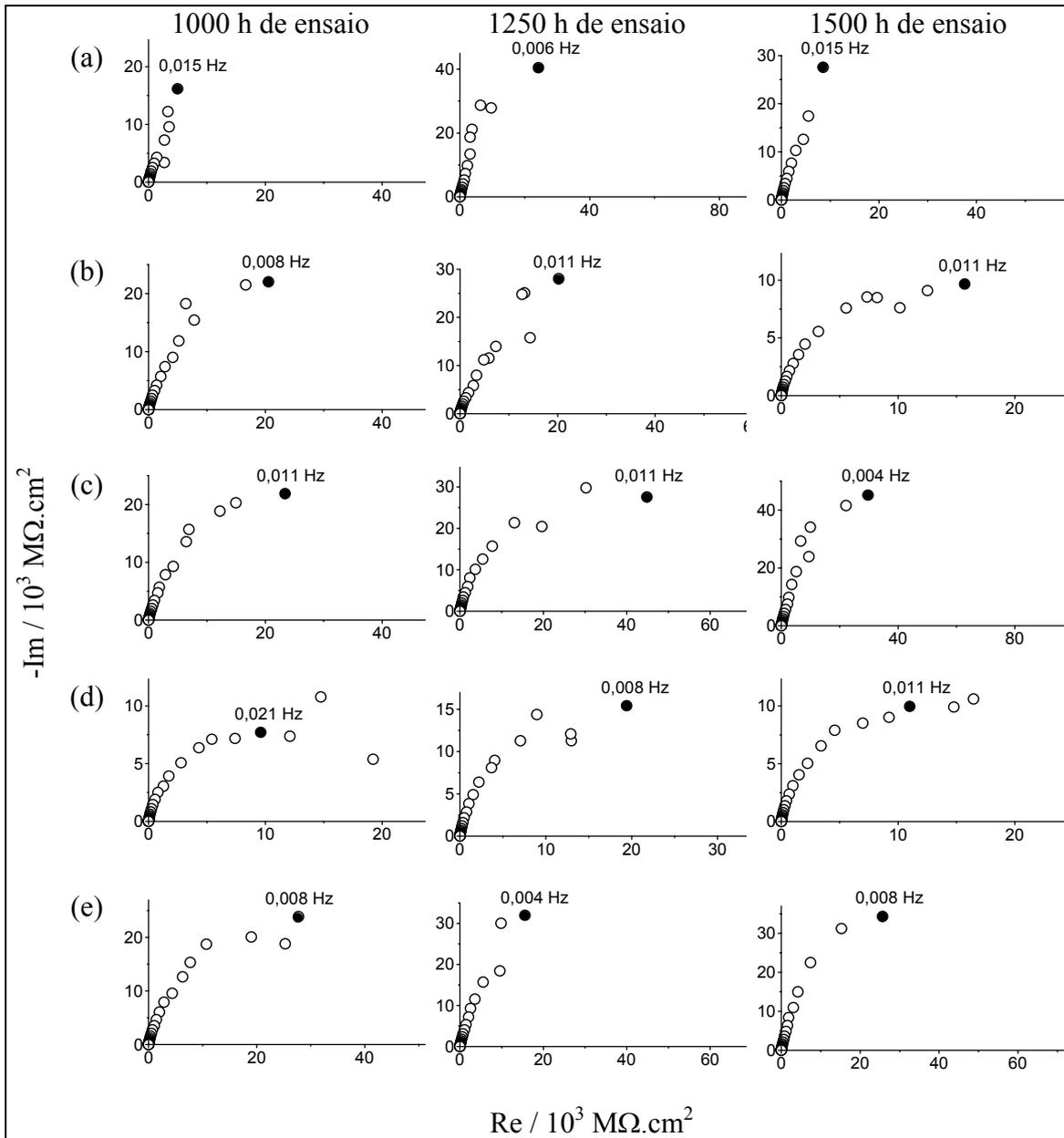


Figura IV-29. Diagramas de impedância dos depósitos pintados como função de horas do ensaio acelerado. (a) Zn-Fe, (b) Fe/Cl-2, (c) Fe/S-1, em pH 1,5; (d) Fe/S-1, em pH 4,0; (e) Fe-P.

IV.3.4.3) AMOSTRAS PINTADAS E RISCADAS APÓS CICLO DE 1000h

Para melhor avaliar a interação entre a camada de tinta e os depósitos, o estudo das camadas pintadas e riscadas foi muito importante. A Figura IV-30 apresenta o avanço da corrosão em torno do risco após 1000 h de ensaio acelerado. Os resultados, em duplicata, mostraram uma boa reprodutibilidade.

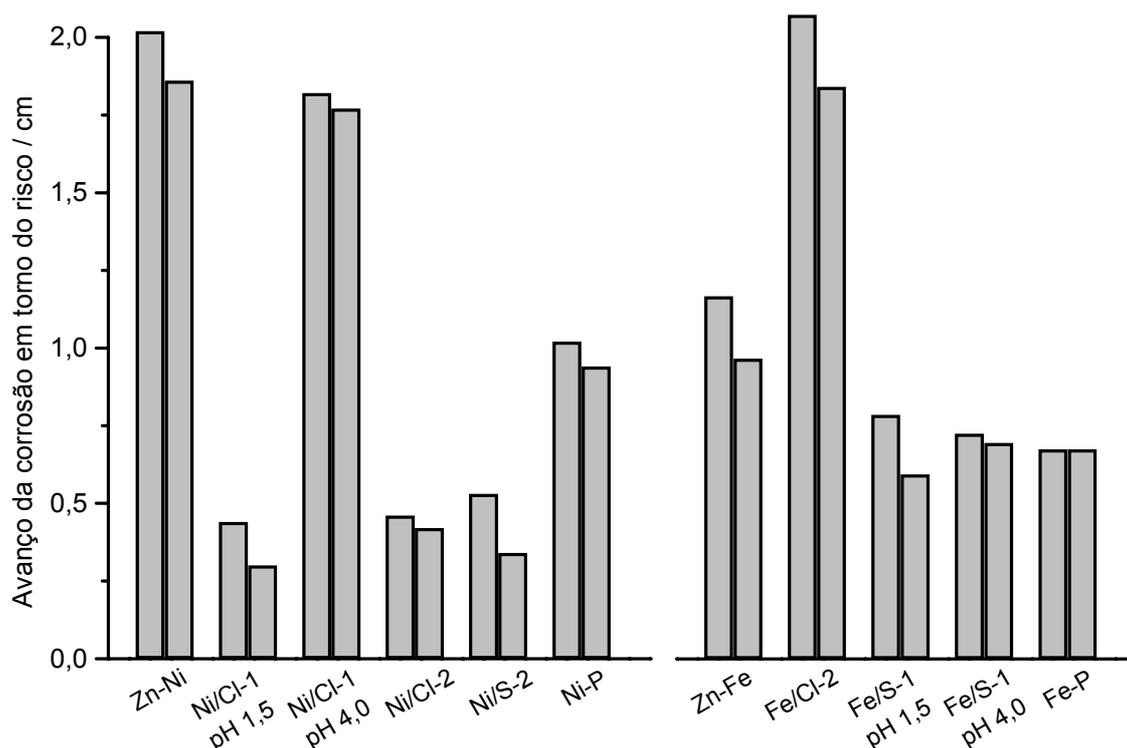


Figura IV-30. Propagação do ataque em torno do risco.

Considerando os depósitos de liga de Ni, as camadas Ni/Cl-1 em pH 1,5; Ni/Cl-2 e Ni/S-2 apresentaram os menores avanços de corrosão em torno do risco, aproximadamente 0,5 cm. Por outro lado, Zn-Ni e Ni/Cl-1 em pH 4,0 apresentaram os maiores avanços, por volta de 2,0 cm. Ni-P apresentou um resultado intermediário, com avanço em torno de 1,0 cm. O comportamento das camadas pintadas Ni/Cl-2 e Ni/S-2 foi coerente com o dos respectivos depósitos, quando avaliados sem a camada de tinta (Figura IV-22). Em ambas situações, os depósitos apresentam boa resistência à corrosão, destacando-se em relação aos demais. Entretanto, Ni/Cl-1 em pH 1,5, que não havia mostrado uma propriedade protetora tão destacada, quando aplicado sem a tinta, em conjunto com a camada de topo, mostrou melhor desempenho até mesmo em relação a Ni-P. Este comportamento pode ser explicado pela estrutura trincada desta liga que,

assim como nos casos de Ni/Cl-2 e Ni/S-2, se mostrou eficiente em conter o avanço da corrosão a partir de uma falha na camada de pintura. Diferentemente da superfície de depósito totalmente exposta, nesta situação tem-se uma agressividade menor que favoreceu a atuação do depósito Ni/Cl-1 em pH 1,5 como anodo de sacrifício em relação ao aço. Além disso, a presença de P no depósito em questão parece ter sido determinante em tornar esse efeito sacrificial mais importante até que o das próprias camadas Zn-Ni, que também apresentaram a morfologia trincada. (Figura IV-18(a)). Quanto ao depósito Ni/Cl-1 em pH 4,0 o pior desempenho protetor da camada sem tinta explica o comportamento da mesma com tinta.

Analisando os depósitos de liga de Fe, Fe/Cl-2 que havia sido rapidamente consumido, não conferindo qualquer proteção ao substrato, não apresentou desempenho satisfatório quando aplicado com a camada de tinta. Pela Figura IV-30, esta amostra apresentou os maiores avanços da corrosão, em torno de 2,0 cm. Em seguida, Zn-Fe apresentou avanços em torno de 1,0 cm. Os melhores resultados (aproximadamente com 0,7 cm de avanço) foram observados com Fe/S-1 (em ambos os valores de pH) e FeP. Com exceção da camada Fe/Cl-2, as diferenças de desempenho foram mais sutis entre estas amostras. Sem a camada de tinta, Zn-Fe e Fe/S-1 amorfa (em pH 1,5) apresentaram desempenhos equivalentes e foram as camadas mais protetoras. Porém, quando aplicada a camada de tinta, o depósito amorfo apresentou melhor atuação, provavelmente devido novamente ao acentuado desenvolvimento de trincas durante o ensaio acelerado (Figura IV-25).

IV.4) ENSAIOS DE ADERÊNCIA DAS CAMADAS DE TINTA

Os resultados do teste de aderência “Pull-Off” das camadas de tinta sobre os depósitos são mostrados nas Figuras IV-31 e IV-32. Na Figura IV-31 estão os resultados relativos às camadas com depósitos de liga de Ni. Neste tipo de ensaio, a aderência da tinta à camada inferior, no caso, os depósitos, é quantificada em termos da maior força necessária para seu arrancamento. Além disso, deve-se considerar o tipo de falha e a área delaminada para a avaliação da aderência. Neste sentido, observa-se que Ni-P e Ni/S-2 apresentaram melhor aderência, seguidos por Ni/Cl-2 e Zn-Ni. Entretanto, a diferença entre estas camadas foi muito pequena, todas com carga de arrancamento entre 14 e 16 MPa, falha coesiva do primer (camada C) e área delaminada entre 10 e 20%. Com resultados de aderência equivalentes, a diferença de desempenho frente à

propagação da corrosão em torno do risco (Figura IV-30) não é explicada pela aderência, mas sim, pela atuação anticorrosiva destes depósitos. Os depósitos que têm a melhor atuação anticorrosiva, Ni/Cl-2 e Ni/S-2, têm melhor desempenho quando aplicados junto com a camada de tinta, superando Ni-P e Zn-Ni. Ni/Cl-1 em pH 4,0 apresentou a maior área delaminada, o que sugere que seu fraco desempenho frente ao avanço da corrosão está relacionado, não somente à sua propriedade de barreira, como também a uma menor aderência. Quanto ao caso de Ni/Cl-1, em pH 1,5 a falha no teste de aderência ocorreu na camada de depósito (B) com as menores pressões, ou seja, entre todas as amostras, esta apresentou a pior aderência. Dessa forma, o bom desempenho da amostra em relação ao avanço da corrosão não pode ser atribuído à aderência do depósito. É mais aceitável que se justifique pelo seu modo de atuação anticorrosivo.

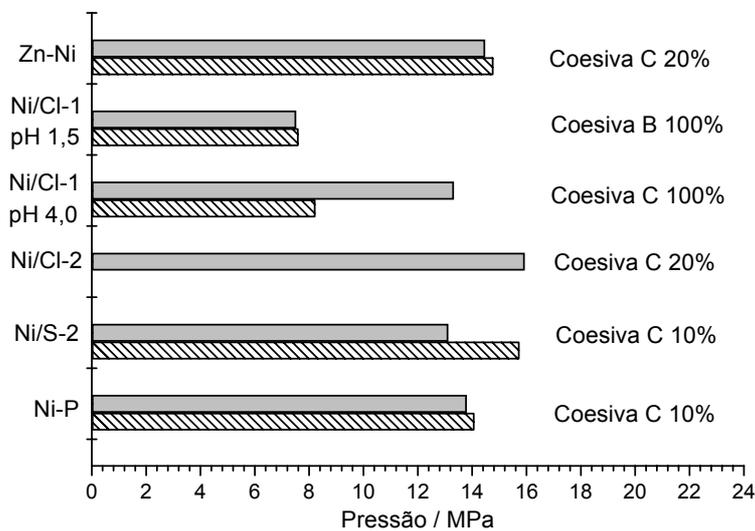


Figura IV-31. Teste “Pull-Off” com as camadas pintadas contendo Ni.

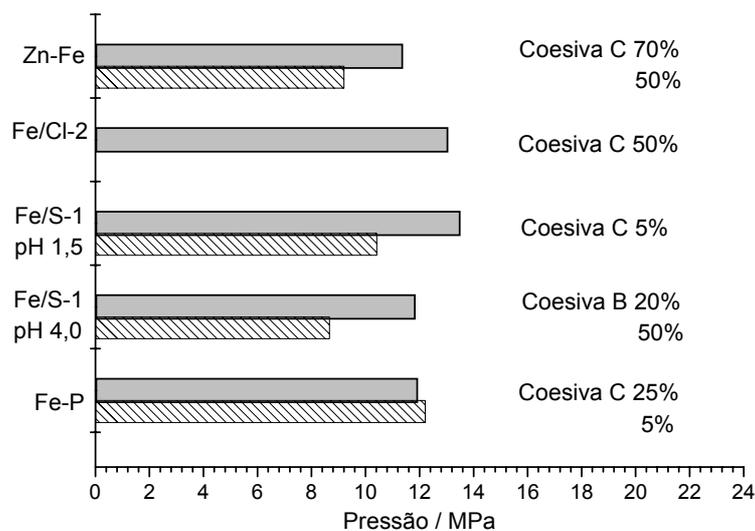


Figura IV-32. Teste “Pull-Off” com as camadas pintadas contendo Fe.

A Figura IV-32 mostra os resultados do teste “Pull-Off” com os depósitos de liga de Fe. A carga necessária para arrancamento das camadas de pintura foi semelhante entre as amostras e as diferenças mais importantes ocorreram na área delaminada. O melhor resultado de aderência foi observado com Fe/S-1 amorfo (pH 1,5), apresentando menor área delaminada, 5% e uma das mais altas pressões, 14 MPa. A melhor aderência neste caso, aliada à melhor propriedade anticorrosiva podem explicar o desempenho desta amostra contra a propagação da corrosão. Fe-P mostrou o segundo melhor desempenho, pelo teste “Pull-Off”, com 5 a 25% de área delaminada. As boas propriedades de aderência desta amostra explicam seu bom desempenho contra o avanço da corrosão em torno do risco, visto sua fraca propriedade anticorrosiva. Fe/Cl-2 apresentou aderência razoável (50%), ou seja, seu fraco desempenho contra a propagação da corrosão tem justificativa na sua fraca proteção anticorrosiva mais do que na aderência entre as camadas. Zn-Fe mostrou de 50 a 70% de área delaminada e por isso, a aderência não tem tanta importância no bom desempenho do depósito contra o avanço da corrosão. A boa propriedade anticorrosiva deste depósito pode explicar o bom desempenho do mesmo em conjunto com a tinta. Por fim, analisando Fe/S-1 cristalino (pH 4,0) observa-se que a falha coesiva ocorreu na camada de depósito, diferentemente dos demais. O bom desempenho deste depósito atuando junto com a camada de tinta não pode ser explicado pela aderência do depósito, que foi a pior. A estrutura porosa e a maior espessura do depósito podem explicar o resultado de aderência observado.

O desempenho anticorrosivo das camadas de depósito, com aplicação de um esquema de pintura, pode ser avaliado satisfatoriamente investigando o avanço da corrosão em torno do risco. Considerando os depósitos de liga de Ni, em geral, o modo de atuação dos depósitos sem a camada de tinta foi capaz de explicar o desempenho dos mesmos com a camada de tinta. Aqueles mais ricos em Zn que haviam apresentado trincas (Ni/Cl-1 em pH 1,5, Ni/Cl-2 e Ni/S-2) também tiveram uma atuação aprimorada com a camada de tinta. Por outro lado, entre os depósitos de liga de Fe, os desempenhos observados com as camadas de tinta pouco refletiram os mesmos sem a camada de tinta, exceto para o depósito Fe/Cl-2, que em ambos os casos apresentou o pior desempenho. Medidas complementares de aderência das camadas ajudaram a melhor compreender o desempenho dos depósitos com a aplicação do esquema de pintura. Em alguns casos, tanto a atuação anticorrosiva dos depósitos quanto a aderência devem ser levadas em conta para explicar o bom desempenho dos depósitos com a aplicação da tinta (Ni/Cl-2, Ni/S-2, Fe/S-1 em pH 1,5). Em outros, a aderência não foi muito destacada e por isso, explica-se a atuação anticorrosiva dos depósitos com a aplicação da camada de tinta pelos seus modos de atuação observados sem a camada de tinta (Ni/Cl-1, Zn-Fe, Fe/Cl-2, Fe/S-1 em pH 4,0).

IV.5) ESTUDO DA CINÉTICA DE INCORPORAÇÃO DE P

Como segunda abordagem do desenvolvimento desta tese, investigou-se a cinética de incorporação de P em ligas Ni-P. A partir deste sistema mais simples, o estudo foi realizado com o auxílio de medidas de pH interfacial, curvas de polarização catódicas potenciostáticas e medidas de impedância eletroquímica. Os resultados desta investigação são apresentados e discutidos a seguir, à luz dos mecanismos propostos para este sistema na literatura e discutidos no Capítulo II.

IV.5.1) MEDIDAS DE pH INTERFACIAL

As medidas de pH interfacial foram realizadas com o objetivo de entender a relação da redução de H^+ com a incorporação de P. Numa primeira investigação, foram preparadas soluções contendo somente $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ em concentrações variando de 0,07M a 0,90M. A Figura IV-33 apresenta estes resultados em pH 1,5 e em pH 4,0. A solução “branco” corresponde à água bidestilada acidificada. O pH das soluções foi corrigido com a adição de ácido sulfúrico e as soluções foram agitadas e aquecidas ($45^{\circ}C$). Após 20s de imersão, a rede de Pt foi polarizada catodicamente a 50 mA/cm^2 e o pH da interface foi registrado por mais 180s. Os ensaios foram realizados também com a aplicação de 200 mA/cm^2 . O efeito do tipo de ácido para a correção do pH foi igualmente avaliado, substituindo-se H_2SO_4 por HCl. Em todos os casos foram ainda realizados ensaios sem agitação. Dessa forma, o conjunto de resultados teve como variáveis: dois valores de pH, dois valores de densidade de corrente, dois tipos de ácido e o emprego ou não de agitação. Os resultados da Figura IV-33 foram essencialmente os mesmos com aplicação de 200 mA/cm^2 e acidificando as soluções com HCl. As medidas foram realizadas em duplicata e os resultados apresentaram boa reprodutibilidade.

Analisando a Figura IV-33, observa-se que o pH interfacial sempre aumenta durante a polarização, indicando consumo local de H^+ [61]. Verificou-se também uma maior variação de pH interfacial quando o pH da solução era 4,0. Todas as soluções contendo hipofosfito, independente da concentração, mostraram o mesmo comportamento. Em pH 1,5 o pH na interface do eletrodo com a solução “branco” chegou a 1,8. Nas soluções contendo hipofosfito, o pH na interface foi sempre menor que esse valor, evidenciando uma tendência da presença de $H_2PO_2^-$ na solução de inibir a redução de H^+ . Esta tendência foi confirmada ao se realizarem ensaios sem agitação, conforme mostrado na Figura IV-34. Sem agitação, a renovação da solução na interface eletrodo/solução é mais difícil, tornando os processos limitados por transporte de massa

mais evidentes. Em pH 1,5 observa-se que tanto o “branco” quanto a solução com 0,07M NaH₂PO₂.H₂O apresentaram uma acentuada elevação de pH interfacial durante a polarização, registrando valores em torno de 12. Ou seja, nestes dois casos, quando não há agitação, a alcalinização devido à reação de redução de H⁺ foi evidenciada com a deficiência da renovação dessa espécie na interface. Entretanto, com concentrações maiores de NaH₂PO₂.H₂O, o pH se manteve próximo de 1,5, indicando uma inibição da redução de H⁺ devido à presença de H₂PO₂⁻ na solução. Se não houvesse qualquer relação entre os dois processos, o pH na interface deveria ter sido o mesmo observado nas duas primeiras soluções, visto tratar-se da mesma condição hidrodinâmica (Figura IV-34). Com a solução 0,07M NaH₂PO₂.H₂O, a concentração de H₂PO₂⁻ não parece ser suficiente para causar inibição na redução de H⁺. É importante destacar que os mesmos resultados da Figura IV-34 foram observados com a aplicação de 200 mA/cm² e também com a utilização de HCl no ajuste de pH da solução. Por outro lado, com pH 4,0 o efeito da inibição da redução de H⁺ pelo H₂PO₂⁻ não foi evidente. Mas sim o efeito contrário é verificado observando a Figura IV-33 e comparando as soluções contendo H₂PO₂⁻ com a solução “branco”. Ou seja, a presença de H₂PO₂⁻ elevou o pH da interface a 12 e em comparação ao “branco”, estabilizado em 10, estimulou a redução de H⁺. Este pode ser um indicativo da ocorrência de outro mecanismo em pH 4,0, diferente daquele em pH 1,5.

Dando prosseguimento a estes ensaios, passou-se a utilizar somente H₂SO₄ para ajustar o pH das soluções, a trabalhar com agitação, com concentração de hipofosfito fixada em 0,23M e à densidade de corrente 50 mA/cm². Foram preparadas as soluções indicadas nas Figuras IV-35 e IV-36 para realização de dois tipos de ensaio. A Figura IV-35 apresenta resultados do mesmo tipo de ensaio que os das Figuras IV-33 e IV-34, onde o pH da interface foi registrado em função do tempo de polarização, a uma densidade de corrente de 50 mA/cm². A Figura IV-36 apresenta as medidas de pH da interface obtidas simultaneamente com curvas de polarização nas mesmas soluções.

Pela Figura IV-35, é possível observar o estabelecimento de comportamentos diferentes em função da solução investigada. Na mesma Figura encontram-se novamente os resultados relativos à solução “branco” e à solução 0,23 M NaH₂PO₂.H₂O, em pH 1,5 e em pH 4,0, para fins de comparação. Com a solução 0,9M NiSO₄.6H₂O, aplicando-se 50 mA/cm² ocorre sobretudo a redução de Ni²⁺, depositando Ni metálico sobre a rede de Pt. A deposição de Ni se processa com o consumo de H⁺, conforme o mecanismo proposto por EPELBOIN *et al.* [45] (equações IV-1 a IV-6).





Por essa razão, tanto em pH 1,5 quanto em pH 4,0 o pH da interface aumentou. Em pH 1,5 o aumento de pH foi maior que o do “branco”, indicando um consumo maior de H^+ na deposição de Ni, em concordância com o mecanismo proposto [45]. Entretanto, o aumento de pH em pH 4,0 não foi tão acentuado quanto ao “branco”, indicando que menos H^+ é consumido em relação ao branco. Essa diferença de comportamento da deposição do Ni é simplesmente devido à maior ativação da redução de Ni^{2+} em pH mais baixo, o que também está de acordo com o mecanismo de EPELBOIN *et al.* [45]. Adicionando-se hipofosfito à solução de sulfato de níquel, em pH 1,5 o pH da interface praticamente não se modificou. Este resultado se constitui numa forte evidência da inibição do consumo de H^+ para a deposição de Ni pela presença de H_2PO_2^- na solução. Nesta solução, em pH 1,5, dois efeitos competitivos devem existir. A deposição de Ni^{2+} , que isoladamente tende a elevar o pH da interface, e a presença de H_2PO_2^- que isoladamente tende a diminuir o pH da interface. Em pH 4,0, o comportamento do pH da interface da solução contendo Ni^{2+} e H_2PO_2^- foi semelhante ao da solução contendo somente Ni^{2+} . Conforme já investigado através de medidas de pH interfacial durante a polarização catódica de soluções de Zn-Fe [61], estas observações acabam sendo o resultado da conjugação de efeitos dominantes de processos diferentes.

Buscando o entendimento da inibição entre as deposições de Zn e P evidenciado na primeira parte desta tese, foram realizadas medidas com as soluções 0,25M $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 0,25M $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + 0,23M $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, também mostradas nas Figuras IV-35 e IV-36. Com a solução contendo somente Zn^{2+} , aplicando-se 50 mA/cm² (Figura IV-35), em pH 1,5 a deposição de Zn se processou-se com o aumento do pH da interface. Já em pH 4,0 houve a deposição de Zn acompanhada da queda do pH da interface. Este comportamento já foi observado em pH 3,0 [61], quando a deposição de Zn foi associada à inibição da redução de H^+ . Sendo assim, o resultado obtido em pH 1,5 carece de maiores investigações. Com a solução 0,25M $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + 0,23M $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, em pH 1,5 foi observado novamente o efeito inibidor sobre a reação de redução de H^+ e, por isso, o pH da interface quase não se modificou. Mais uma vez este efeito pode ser atribuído à presença de H_2PO_2^- na solução. Para a solução em pH 4,0, onde o efeito inibidor do H_2PO_2^- sobre a reação de redução de H^+ não foi evidenciado, um outro processo pode ser considerado. Pelas evidências experimentais apresentadas nos itens anteriores, a presença de H_2PO_2^- na solução inibe a deposição de Zn. Devido a

esse fenômeno, a eficiência de deposição de Zn pode ser menor nesta solução quando comparada com a solução 0,25M $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Isto significa que o efeito inibidor do Zn sobre a redução de H^+ , verificado a pH 4,0, deve também ser menor em presença de H_2PO_2^- (Figura IV-35). Coerentemente, a queda do pH local é menos intensa com a solução contendo H_2PO_2^- a pH 4,0.

A Figura IV-36 apresenta os resultados das medidas de pH local realizadas simultaneamente à obtenção das curvas de polarização potencioestáticas. Todas as soluções tiveram seu pH ajustado com H_2SO_4 , foram aquecidas a 45°C e agitadas. Os valores de potencial foram medidos tendo como referência o eletrodo de sulfato saturado. As curvas de polarização apresentaram duas regiões distintas. Uma região não linear em baixas densidades de corrente (inferiores a 1 mA/cm^2) e uma região em que a corrente cresce linearmente com o potencial, onde altas densidades de corrente são verificadas. Conforme será apresentado mais adiante, através de ensaios eletroquímicos realizados com a utilização do eletrodo rotatório, observou-se que na região não linear das curvas predomina a redução de H^+ e na região linear, a deposição metálica. As medidas de pH local correspondentes à região não linear mostraram variações de pH menores do que 0,1, não permitindo qualquer conclusão. As diferenças surgiram na região linear das curvas, e em todos os casos, houve a reprodução dos mesmos fenômenos observados com os resultados da Figura IV-35.

Observando a Figura IV-36, com a solução 0,23M $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ocorre novamente a elevação do pH da interface em função da polarização. Esta elevação de pH na região de potencial relativa à região linear é mais acentuada a pH 4,0 do que a pH 1,5, em concordância com os resultados da Figura IV-35. Pode-se observar também que a região linear da curva de polarização em pH 4,0 tem uma inclinação mais suave do que em pH 1,5. Além disso, a região linear só é atingida em valores mais catódicos de potencial. Com a solução 0,9M $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, a região linear corresponde à deposição de Ni e foi acompanhada do consumo de H^+ em ambos os valores de pH, conforme já discutido. Ao se adicionar H_2PO_2^- à solução (0,9M $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 0,23M $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) novamente observa-se a inibição do consumo de H^+ em pH 1,5, o que não ficou evidente em pH 4,0. Com a solução 0,25M $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, na região linear da curva de polarização, há deposição de Zn, acompanhada de um leve aumento de pH interfacial em pH 1,5 e da diminuição do pH interfacial em pH 4,0. Mais uma vez ficou caracterizada a inibição do consumo H^+ , ao se adicionar H_2PO_2^- na solução. Verifica-se que as medidas com a solução 0,25M $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + 0,23M $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ quase não apresentaram variação de pH na interface, na região de potencial correspondente à fração linear das curvas de polarização.

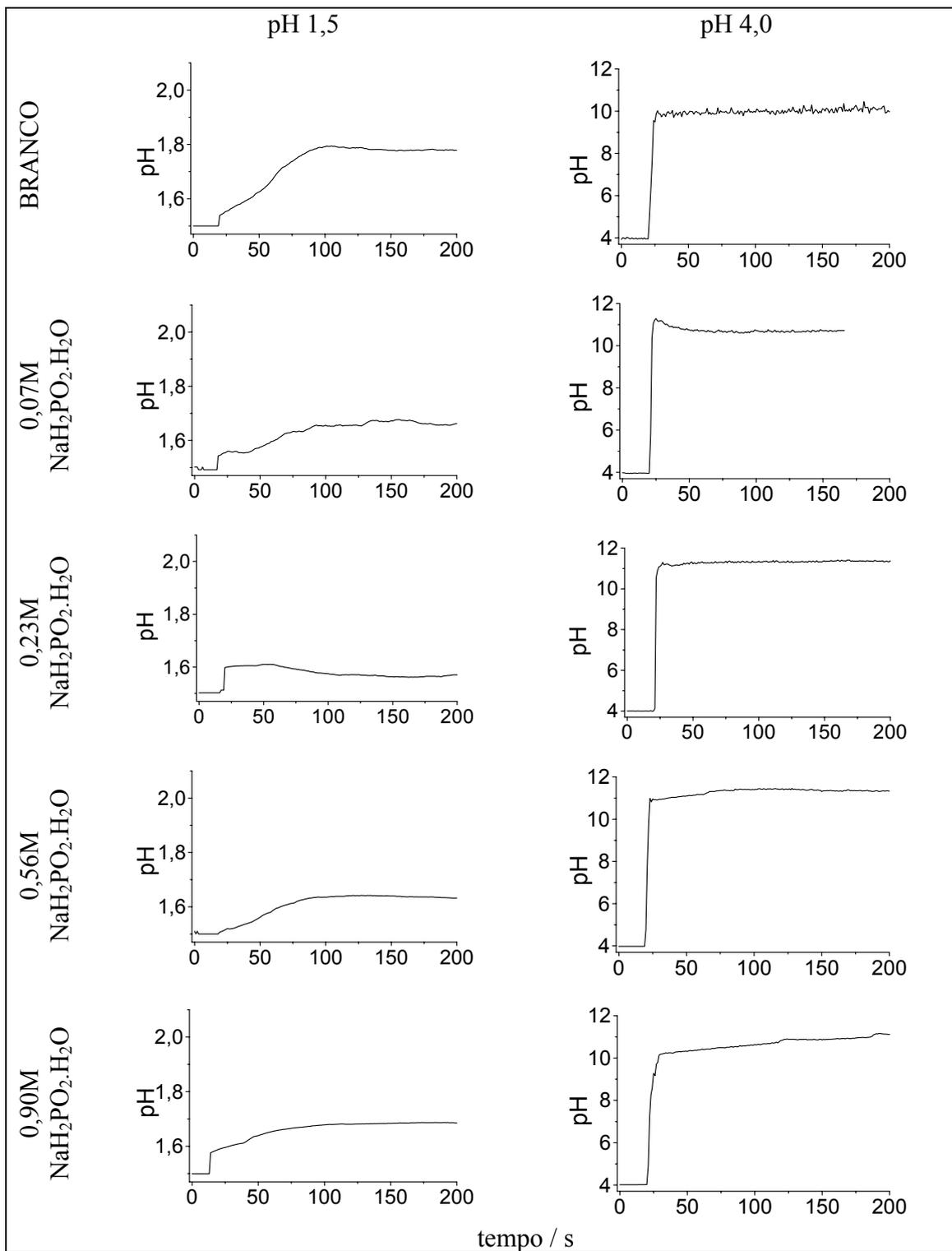


Figura IV-33. Medidas de pH interfacial em função do tempo a 50 mA/cm^2 , com agitação.

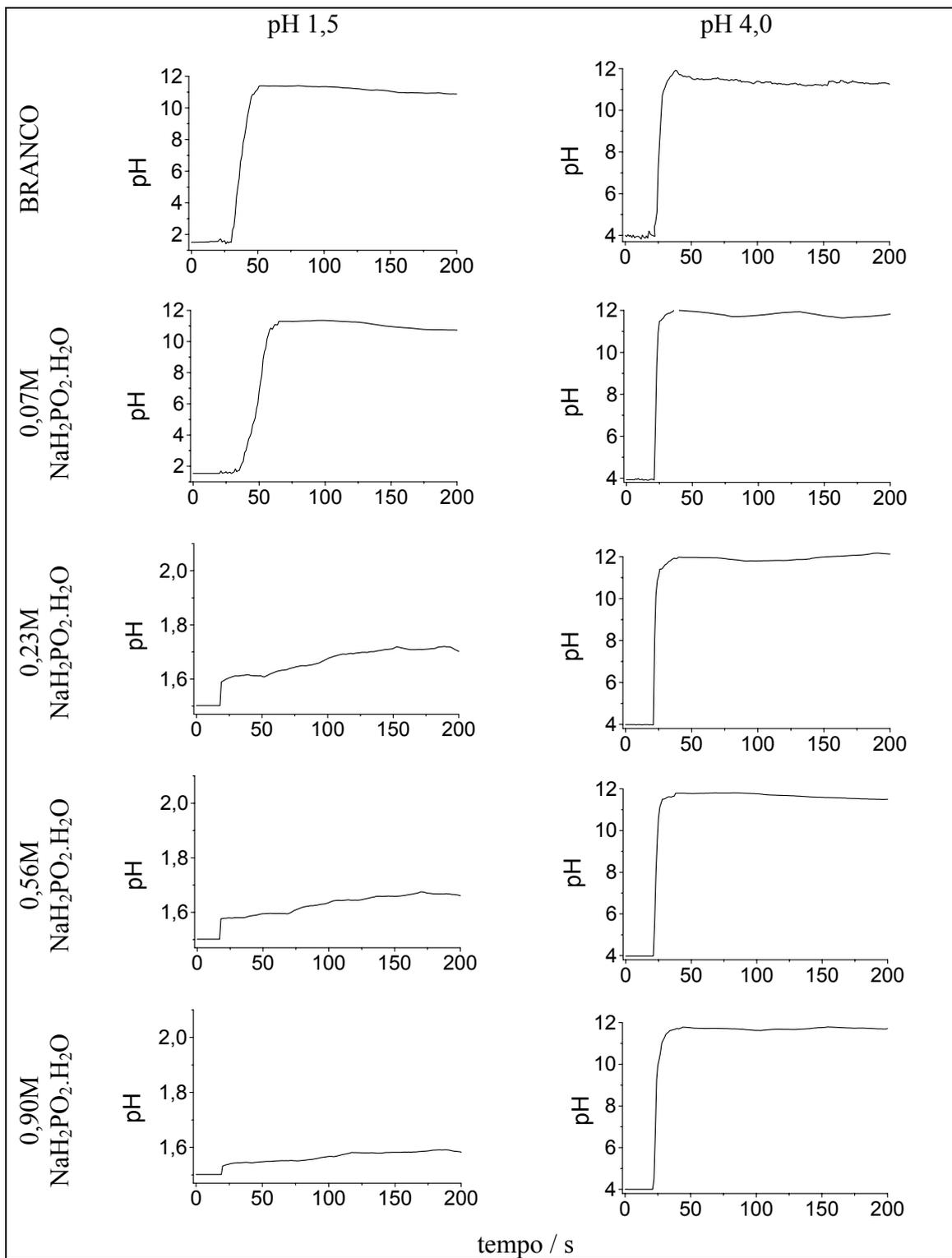


Figura IV-34. Medidas de pH interfacial em função do tempo a 50 mA/cm^2 , sem agitação.

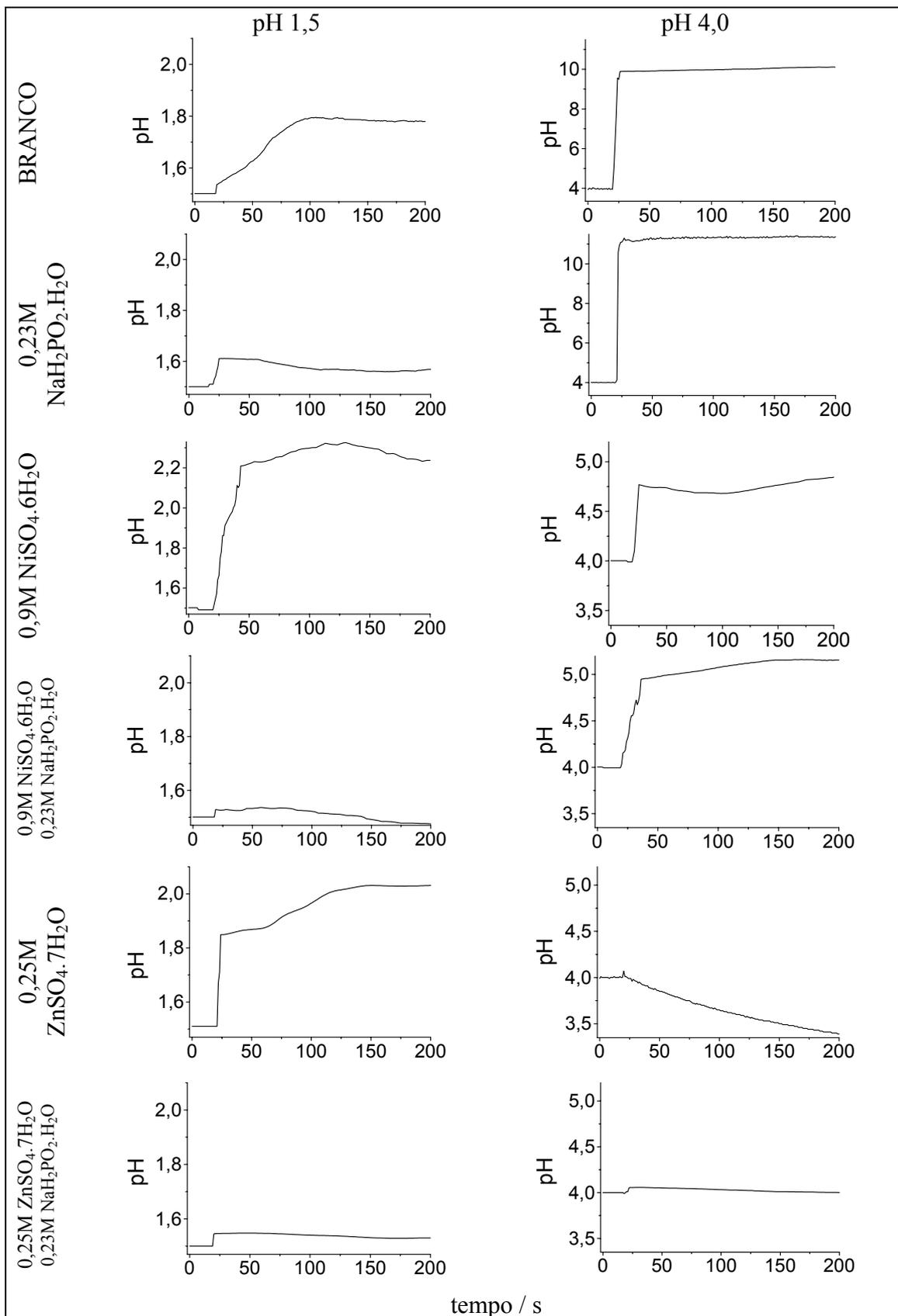


Figura IV-35. Medidas de pH interfacial em função do tempo, a 50 mA/cm^2 , com agitação.

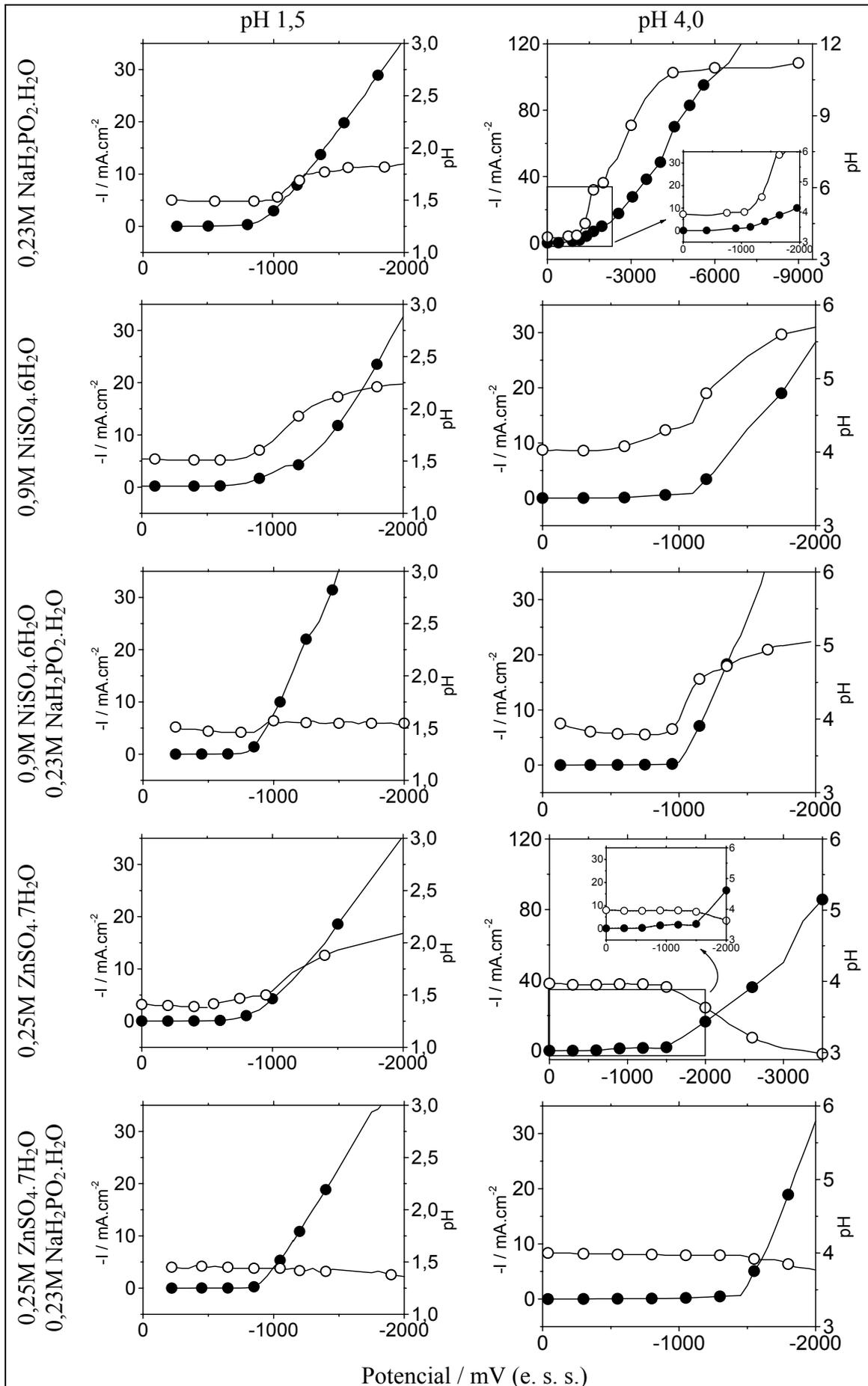


Figura IV-36. Medidas de (o) pH interfacial e (●) curvas de polarização, com agitação.

IV.5.2) CURVAS DE POLARIZAÇÃO

Curvas de polarização potenciostáticas foram obtidas nas soluções 0,23M $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 0,90M $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 0,23M $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + 0,90M $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em pH 1,5 e em pH 4,0 e são apresentadas na Figura IV-37. Todas as curvas sofreram correção de queda ôhmica calculada a partir do valor limite da impedância de eletrodo a altas frequências, correspondente à resistência do eletrólito. Observam-se diferentes comportamentos em função da solução empregada. Em pH 1,5 a curva de polarização na solução 0,90M $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ apresentou duas regiões já observadas com eletrólitos de sulfato de níquel [45]. Até aproximadamente -1100 mV, a densidade de corrente pouco aumentou com o potencial, apresentando um máximo em torno de -1000 mV. Essa região não-linear deve-se, sobretudo, à redução de H^+ , com eficiência de deposição de Ni extremamente baixa. Por volta de -1200 mV, a densidade de corrente mostrou um aumento significativo com a polarização, caracterizando a região linear da curva. Nesta região ocorre a deposição de Ni. Este resultado também foi observado por EPELBOIN *et al.* [45].

A solução contendo somente a fonte de P (0,23 M $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) apresentou uma curva de polarização onde a distinção entre uma região de redução de H^+ e uma região linear não foi evidente. O que se observou foi um aumento contínuo da densidade de corrente em função do potencial permitindo-se identificar uma região linear somente a potenciais catódicos maiores que -1000 mV. Entretanto, essa região linear surgiu em potenciais menos catódicos do que na solução 0,90M $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, sugerindo uma cinética de redução mais acelerada com o banho de hipofosfito. Em baixa polarização, foram observadas densidades de corrente mais elevadas para o banho de hipofosfito, o que sugere uma maior taxa de redução de H^+ , ou mesmo de H_2PO_2^- , onde o hipofosfito poderia ser convertido em fosfina.

A curva obtida com a solução 0,23M $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + 0,90M $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mostrou-se intermediária aos dois casos anteriores. Foi possível identificar um pico de redução de H^+ na região não-linear da curva, porém em potenciais menos catódicos do que no caso da solução 0,90 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. A região linear também teve início a potenciais menos catódicos, indicando uma maior ativação da redução. Entretanto, não foi observada a formação de depósito metálico antes do potencial -1400 mV. Quando a região linear teve início, duas inclinações diferentes foram verificadas, a primeira, entre -1150 e -1400 mV e a segunda, entre -1400 e -1550 mV. A formação de depósito foi observada nesta segunda região.

Em pH 4,0, em nenhum dos casos foi possível identificar o máximo na região não-linear da curva, ou seja, onde a redução de H^+ prevalece. Conforme foi observado

por EPELBOIN *et al.* [45], este máximo tende a desaparecer com o aumento de pH. Com as soluções 0,90M NiSO₄.6H₂O e 0,23M NaH₂PO₂.H₂O + 0,90M NiSO₄.6H₂O as regiões lineares tiveram início em potenciais semelhantes às respectivas curvas em pH 1,5. Porém, ao contrário do observado a pH 1,5, a formação de depósito metálico a partir da solução 0,23M NaH₂PO₂.H₂O + 0,90M NiSO₄.6H₂O foi observada no início da região linear, por volta de -1150 mV. Com a solução 0,23M NaH₂PO₂.H₂O, a redução foi extremamente desativada com o aumento de pH, visto que a região linear só iniciou em potenciais bem mais catódicos do que em pH 1,5, em torno de -1600 mV. Este fato sugere que o início da região linear está associado a um processo de redução dependente de H⁺. De acordo com o mecanismo indireto, a redução de H₂PO₂⁻ é dependente da redução de H⁺ [18]. Neste sentido, em soluções com pH mais elevado, onde a disponibilidade de íons H⁺ é menor, a redução de H₂PO₂⁻ seria desativada. As medidas de impedância permitirão o melhor entendimento destas questões. É importante destacar ainda que em pH 4,0 a curva de polarização com a solução contendo 0,23M NaH₂PO₂.H₂O + 0,90M NiSO₄.6H₂O foi a que apresentou uma maior ativação dos processos de redução, visto que sua região linear tem início em potencial menos catódico em relação ao início das regiões lineares das outras duas curvas. Porém em pH 1,5, a curva de polarização da referida solução apresentou-se em faixa de potencial intermediária às demais. Ou seja, estas evidências sugerem uma diferença do mecanismo dos processos de redução entre as soluções em pH 1,5 e em pH 4,0.

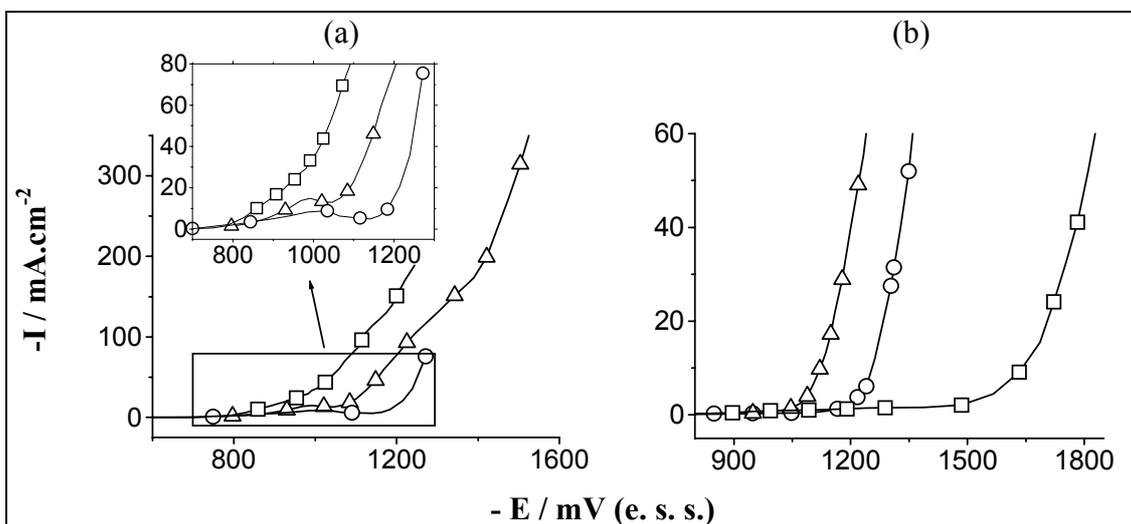


Figura IV-37. Curvas de polarização obtidas com eletrodo rotatório de Pt em solução (□) 0,23M NaH₂PO₂.H₂O; (○) 0,90M NiSO₄.6H₂O; (Δ)0,23M NaH₂PO₂.H₂O e 0,90M NiSO₄.6H₂O. (a) pH 1,5 e (b) pH 4,0.

Com objetivo de se avaliar o efeito de uma superfície rica em Ni sobre a cinética de redução de H₂PO₂⁻, a partir da solução 0,23M NaH₂PO₂.H₂O, foram realizadas curvas de polarização catódica utilizando-se o eletrodo de disco rotatório de Ni como

eletrodo de trabalho. Conforme se observa na Figura IV-38(a), a região linear da curva de polarização obtida com o eletrodo de Ni mostrou uma cinética de redução mais lenta, pois está deslocada para potenciais mais catódicos em comparação à curva com eletrodo de Pt. Entretanto os processos de redução foram essencialmente os mesmos, como poderemos comprovar com as medidas de impedância.

Uma outra experiência foi realizada aumentando-se a concentração de hipofosfito na solução para 0,90M $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + 0,90M $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, mantendo a concentração de sulfato de níquel. O objetivo desta experiência foi avaliar o efeito de uma maior concentração de H_2PO_2^- na solução sobre a redução de H^+ e a deposição de Ni-P. As curvas de polarização na Figura IV-38(b) mostram praticamente o mesmo comportamento, independente da concentração de hipofosfito. Juntamente com os resultados de impedância apresentados a seguir, verifica-se que os processos são os mesmos nos dois casos.

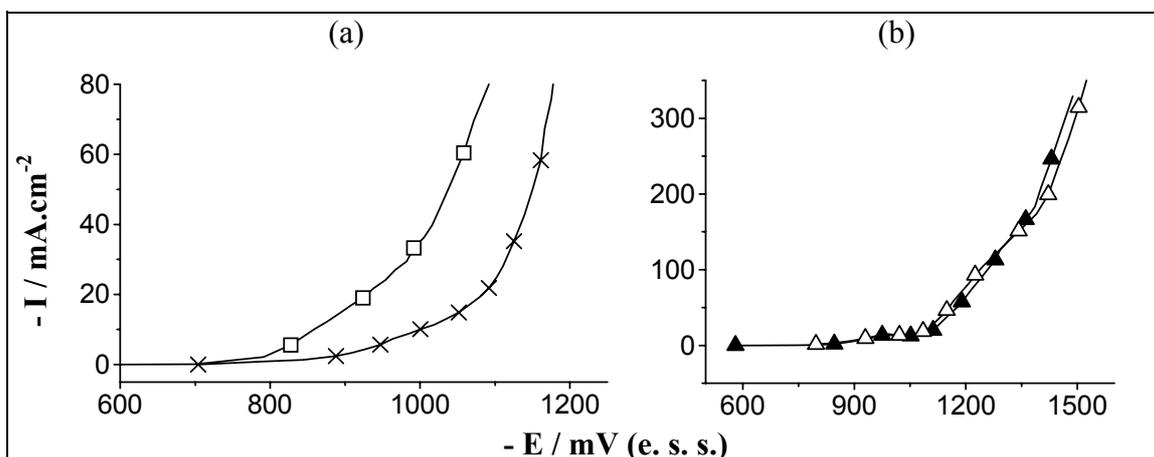


Figura IV-38. Curvas de polarização em pH 1,5. (a) Solução 0,23M $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ com eletrodo rotatório de (□) Pt e de (x) Ni. (b) Usando eletrodo rotatório de Pt, (Δ) solução 0,23M $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e 0,90M $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; (▲) 0,90M $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e 0,90M $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

IV.5.3) MEDIDAS DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

IV.5.3.1) RESULTADOS EM pH 1,5

As medidas de impedância foram realizadas em função da polarização catódica. Serão analisados primeiramente todos os resultados obtidos em pH 1,5. A Figura IV-39 apresenta os diagramas de impedância obtidos na solução 0,90M $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Nesses diagramas, o arco capacitivo em mais altas frequências pode ser atribuído à relaxação da dupla camada elétrica. De uma forma geral, observa-se que, com o aumento da polarização, as impedâncias diminuem e a frequência de máximo do arco a mais altas frequências aumenta. Em polarizações correspondentes à região não-linear da curva de polarização (entre -600 mV e -1200 mV), um segundo arco capacitivo surgiu (por volta

de -1025 mV). Com o aumento do potencial catódico, este arco foi diminuindo até que, com o início da região linear, correspondente ao início da deposição metálica com alto rendimento (-1200 mV), desapareceu. Neste ponto, um arco indutivo começa a se formar com frequência característica em torno de 1 Hz.

Estudando o mecanismo de eletrodeposição de Ni a partir de soluções de sulfato de níquel em pH ácido (1,5 e 3,0), EPELBOIN *et al.* [45] observaram, além do arco devido à dupla camada elétrica, um arco indutivo seguido de um arco capacitivo em mais baixas frequências (0,002 a 0,02 Hz). O arco capacitivo foi dominante na região não-linear da curva de polarização e diminuiu com o aumento de pH ou com o aumento da concentração de Ni^{2+} na solução. Este arco foi associado à redução de H^+ , processo que prevalece na região não-linear da curva de polarização. Com o aumento da polarização catódica, o arco capacitivo diminuiu. Na região linear da curva de polarização, onde prevalece a deposição de Ni, o arco indutivo predominou e foi associado a uma espécie adsorvida monovalente de Ni, intermediária na deposição do metal. Em pH 1,5 o arco indutivo foi seguido do capacitivo e em pH 3,0; o capacitivo desapareceu durante a deposição de Ni. Os autores sugeriram que a deposição de Ni era estimulada pelos íons H^+ , sobretudo em pH mais baixo.

Pode-se fazer uma comparação dos resultados da Figura IV-39 com os de EPELBOIN *et al.* [45]. Não se observou exatamente o mesmo comportamento, provavelmente devido a diferenças experimentais, tais como composição da solução, substrato empregado e condições hidrodinâmicas. Entretanto, pela Figura IV-39 ficou claro que o arco capacitivo em baixas frequências surge e desaparece na região não-linear da curva de polarização, podendo assim ser atribuído à redução de H^+ , que é o processo dominante nessa região. O arco indutivo ficou evidente com o início da deposição de Ni, em torno de -1200 mV. Os diagramas indicados em -1213 mV e -1250 mV sugerem um arco capacitivo em frequências mais baixas que as do indutivo, concordando com os resultados de EPELBOIN *et al.* [45]. As medidas de pH local já discutidas também mostraram que a deposição de Ni ocorre com o consumo de H^+ . Sendo assim, os diagramas de impedância da Figura IV-39, não deixam dúvidas quanto à caracterização dos processos envolvidos na eletrodeposição de Ni. Em baixas polarizações catódicas prevalece a redução de H^+ , indicada por um único arco capacitivo no domínio de baixas frequências. A redução de H^+ dá lugar à deposição de Ni por volta de -1200 mV, correspondendo ao aparecimento do arco indutivo. A deposição de Ni ocorre, de fato, com o consumo simultâneo de H^+ , o que foi comprovado pelas medidas de pH local e pelo surgimento de um arco capacitivo em baixíssimas frequências a altas polarizações.

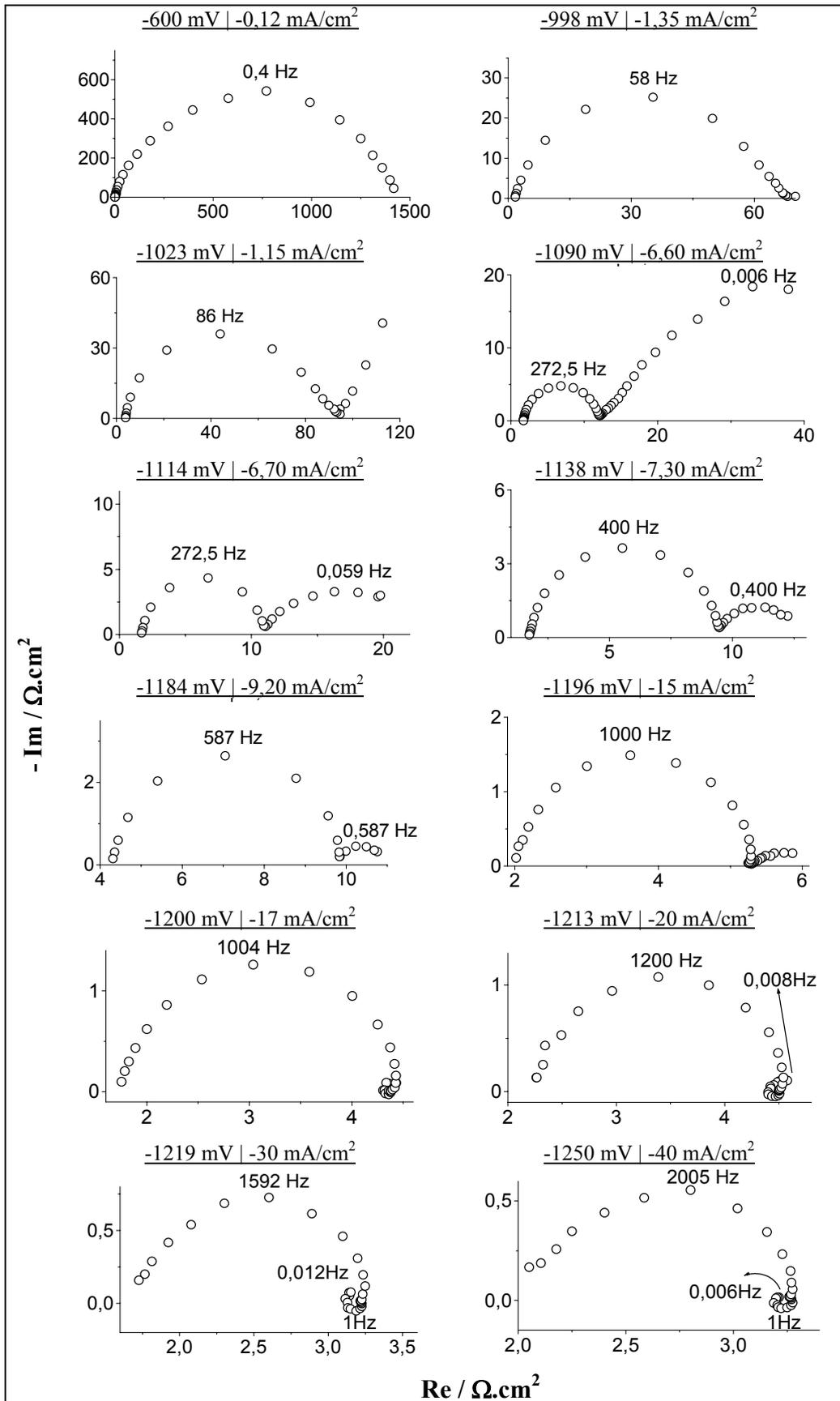


Figura IV-39. Medidas de impedância em função da polarização do eletrodo. Solução 0,9M NiSO₄.6H₂O, pH 1,5.

Os diagramas obtidos a partir da solução contendo somente a fonte de P (0,23M $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) são mostrados na Figura IV-40. Em -600 mV, como na solução 0,90 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, somente observamos um único arco capacitivo que pode ser associado à dupla camada elétrica. Em -748 mV, o primeiro arco capacitivo diminui e um segundo arco capacitivo pode ser identificado com uma frequência característica em torno de 0,5 Hz. Com o aumento da polarização catódica, este arco diminui, apresentando sempre a mesma frequência característica até que, em -966 mV, praticamente desaparece. Em -1004 mV, quando na curva de polarização podemos identificar o início de uma “região linear” (conforme já mencionado, nesta solução não houve uma distinção clara entre regiões de polarização), observa-se o surgimento de um novo fenômeno capacitivo no diagrama de impedância. Com o aumento do potencial catódico, este arco cresceu e apresentou frequência característica constante de 1,2 Hz.

Comparando-se diagramas da Figura IV-40 com os da Figura IV-39, o segundo arco capacitivo, na faixa de potencial de -748 mV a -966 mV, pode ser associado à redução de H^+ . No entanto, com a solução contendo somente a fonte de P (Figura IV-40), esse fenômeno ocorreu em potenciais menos catódicos, mostrando uma maior ativação da redução de H^+ nesta solução e nesta região de potencial. Por outro lado, o arco capacitivo observado a partir de -1004 mV pode ser atribuído à redução do hipofosfito, pois as medidas de pH local indicaram a inibição da redução de H^+ nesta faixa de potencial (Figura IV-36). É interessante observar que a frequência característica deste arco manteve-se constante em 1,2 Hz.

Medidas de impedância foram também realizadas com eletrodo de Ni na solução 0,23M $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, em pH 1,5. Os resultados estão apresentados na Figura IV-41. O comportamento foi essencialmente o mesmo obtido com eletrodo de Pt (Figura IV-40). Além do primeiro arco capacitivo devido à dupla camada elétrica, observa-se um segundo arco capacitivo na região de baixas polarizações que tende a desaparecer com o aumento do potencial catódico. No lugar desse arco capacitivo observa-se o surgimento de um outro fenômeno capacitivo em mais altas polarizações. Observa-se, porém, que a redução de H^+ sobre o eletrodo de Ni tornou-se um processo mais lento, uma vez que o arco devido a esse processo se estendeu por uma faixa maior de potencial, desde -748 mV até -1166 mV, com frequências características comparativamente mais baixas. A partir de -1166 mV o segundo arco capacitivo com frequência em 1,2 Hz volta a se definir novamente, coincidindo com o início da região mais linear da curva de polarização.

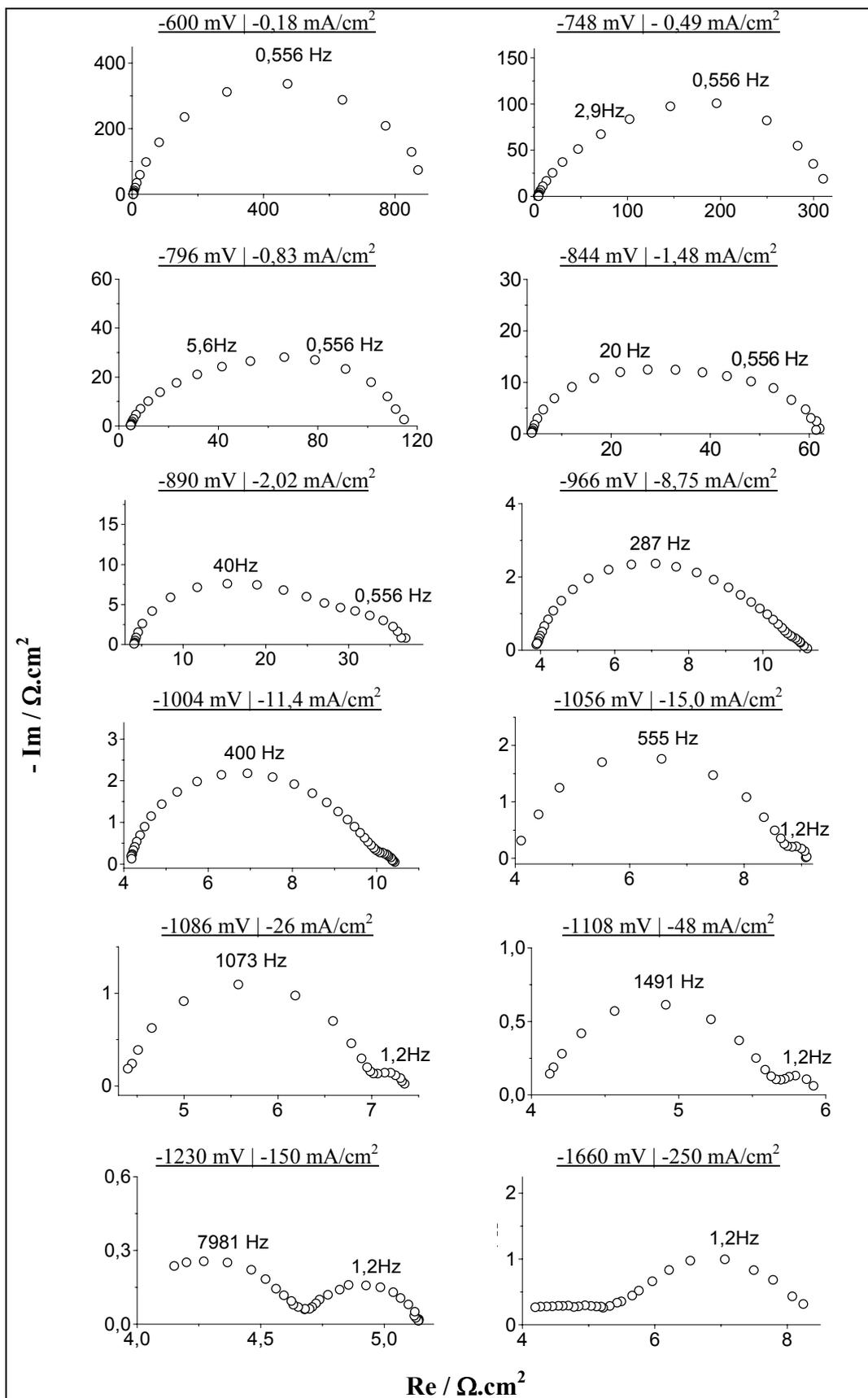


Figura IV-40. Medidas de impedância em função da polarização do eletrodo. Solução $0,23 \text{ M NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, pH 1,5.

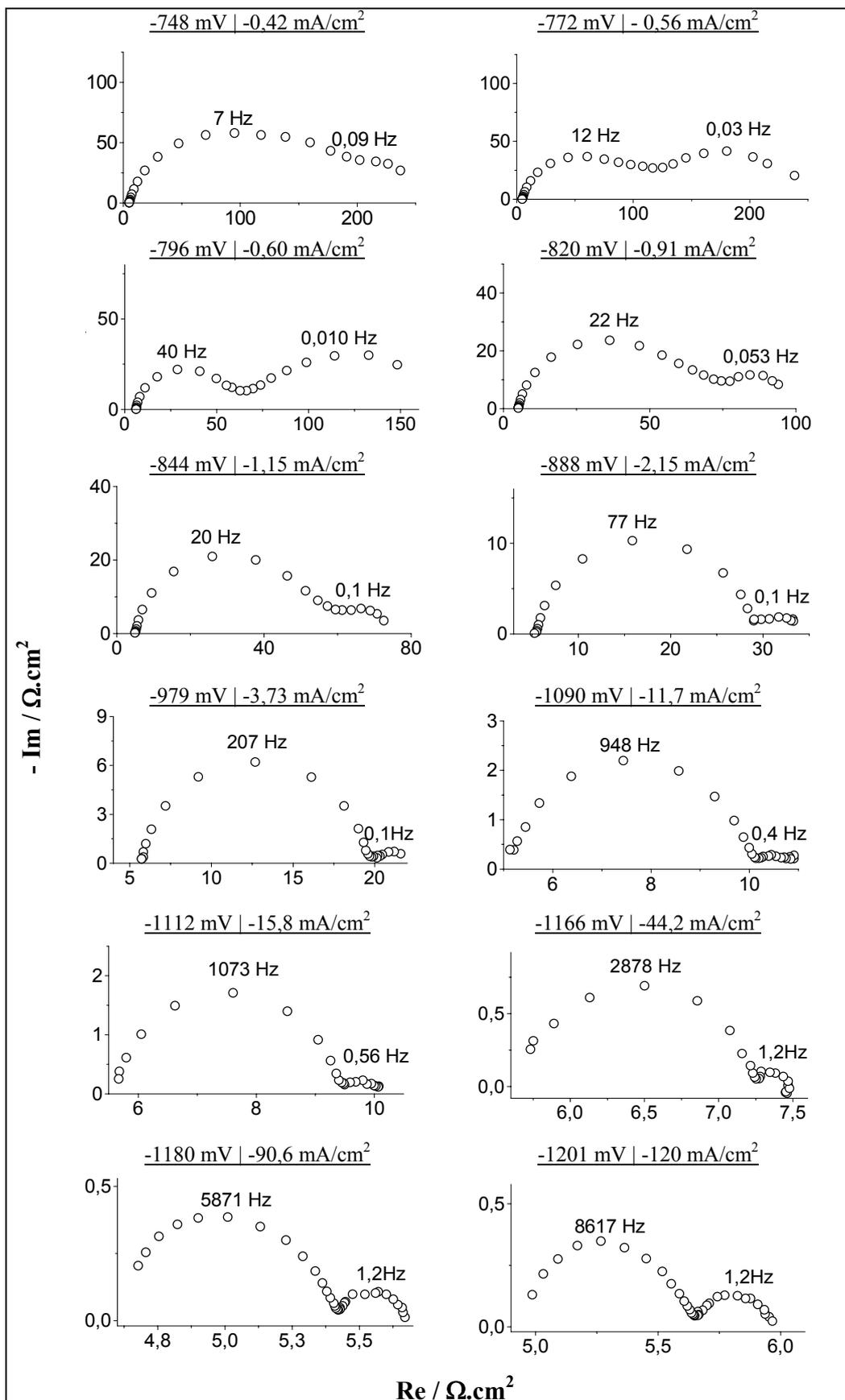


Figura IV-41. Medidas de impedância em função da polarização do eletrodo. Solução 0,23M $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, pH 1,5. Eletrodo de níquel.

Uma vez investigados os comportamentos das soluções contendo a fonte de Ni e a fonte de P individualmente, pode-se agora avaliar o da solução contendo a mistura dos dois sais precursores, 0,23M $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + 0,90M $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. A Figura IV-42 apresenta os resultados obtidos. Da mesma forma que nos casos anteriores, em -600 mV observa-se somente um arco capacitivo devido à dupla camada elétrica. A partir de -798 mV, pode-se identificar um segundo arco capacitivo, devido à redução de H^+ que diminuiu com o aumento da polarização até praticamente desaparecer em -944 mV. Em -970 mV, um arco indutivo surge e, como a densidade de corrente diminuiu em valor absoluto (de 2,70 mA/cm^2 em -944 mV para 2,25 mA/cm^2 em -970 mV), em concordância com a curva de polarização (Figura IV-37(a)) o arco indutivo pode ser atribuído a alguma espécie adsorvida à superfície que bloqueia o processo de redução do H^+ . Este arco tem sua dimensão reduzida e assim se mantém entre -1013 mV e -1165 mV. Nesta faixa de potencial, nenhum processo adicional foi identificado nos diagramas de impedância. A partir de -1085 mV, começa a surgir um novo arco capacitivo, coincidindo com o início da região linear da curva de polarização. Em -1163 mV, o arco capacitivo se define melhor e permanece com a frequência característica constante em 1,2 Hz até o potencial de -1500 mV. Comparando os diagramas desta figura com aqueles para as soluções contendo somente Ni^{2+} (Figura IV-39) e somente H_2PO_2^- (Figura IV-40), o arco capacitivo verificado à frequência de 1,2 Hz pode também ser atribuído à redução de hipofosfito, uma vez que também esteve presente em mais alta polarização na solução 0,23M $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Figura IV-40). Já o arco indutivo foi característico da deposição de Ni em altas polarizações catódicas com a solução 0,90M $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Figura IV-39). É importante destacar ainda que somente se detectou a formação de depósito metálico na superfície do eletrodo a potenciais mais catódicos do que -1340 mV. Dessa forma, a polarizações catódicas inferiores a -1340 mV a deposição metálica deve ocorrer com eficiência muito baixa.

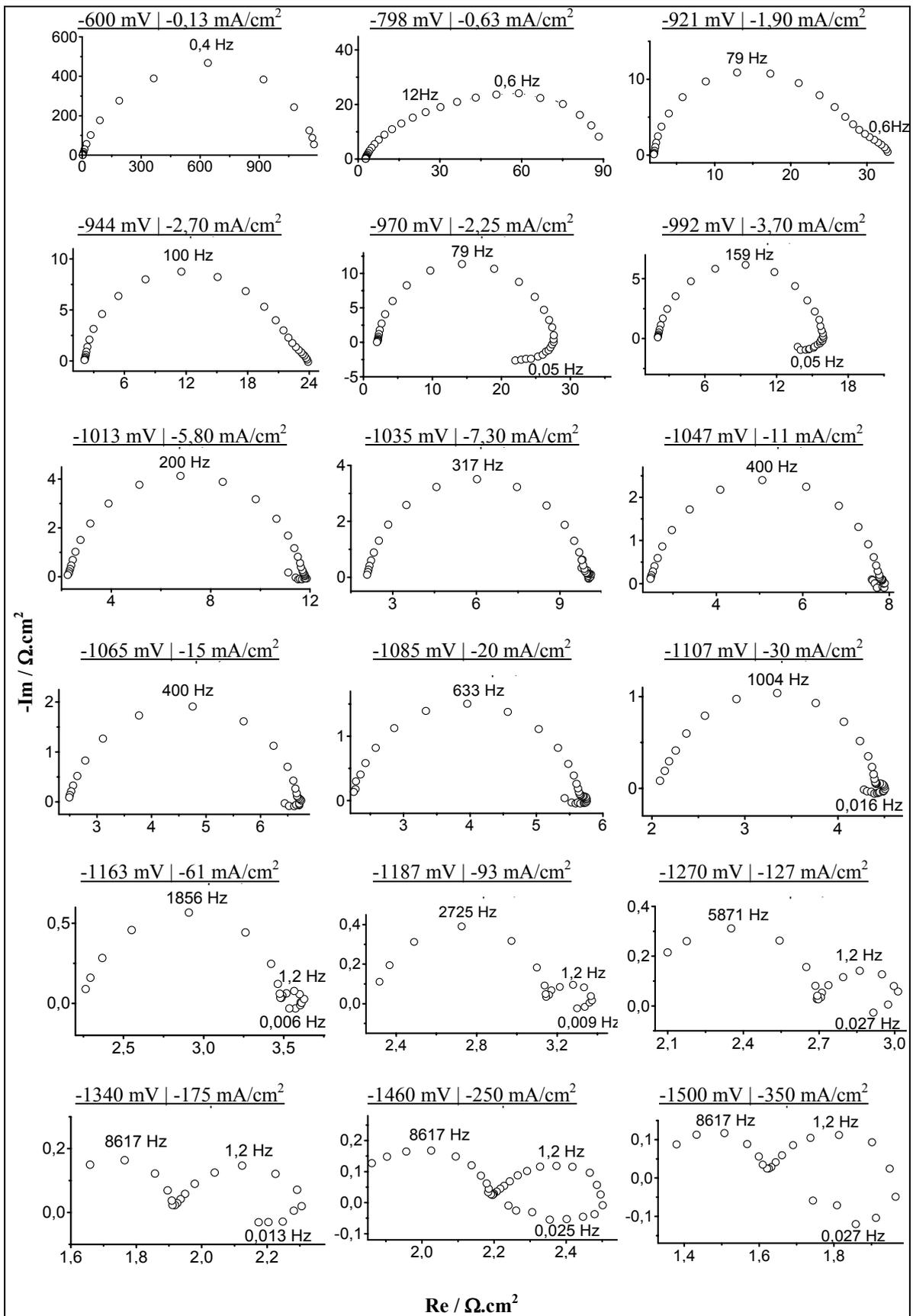


Figura IV-42. Medidas de impedância em função da polarização do eletrodo. Solução 0,9M NiSO₄.6H₂O e 0,23M NaH₂PO₂.H₂O, pH 1,5.

Com o objetivo de se avaliar o efeito da concentração de hipofosfito sobre a cinética dos processos catódicos, foram realizadas medidas de impedância também com a solução mais concentrada em hipofosfito, contendo 0,90M $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + 0,90M $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. O resultados são apresentados na Figura IV-43 e foram semelhantes aos da Figura IV-42. É possível observar que o aumento de concentração de H_2PO_2^- não teve efeito sensível sobre os processos catódicos. Novamente, em -799 mV um arco capacitivo com frequência característica de 0,6 Hz se definiu, sendo devido à redução de H^+ . A redução de H^+ é bloqueada por uma espécie adsorvida no mesmo potencial da Figura IV-42, isto é, -972 mV. O bloqueio da superfície ficou novamente caracterizado pela queda no valor absoluto da densidade de corrente (de 2,62 mA/cm^2 em -942 mV para -1,40 mA/cm^2 em -972 mV) e com o surgimento de um arco indutivo na mesma faixa de frequências. Até -1132 mV, observou-se somente o arco indutivo, quando então apareceu o novo arco capacitivo, na mesma frequência característica de 1,2 Hz. A partir desse potencial, os dois arcos se definiram melhor até o potencial de -1310 mV. Ou seja, os mesmos fenômenos podem ser identificados, inclusive nos mesmos potenciais e frequências, tanto na solução com 0,23M quanto naquela com 0,90M $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

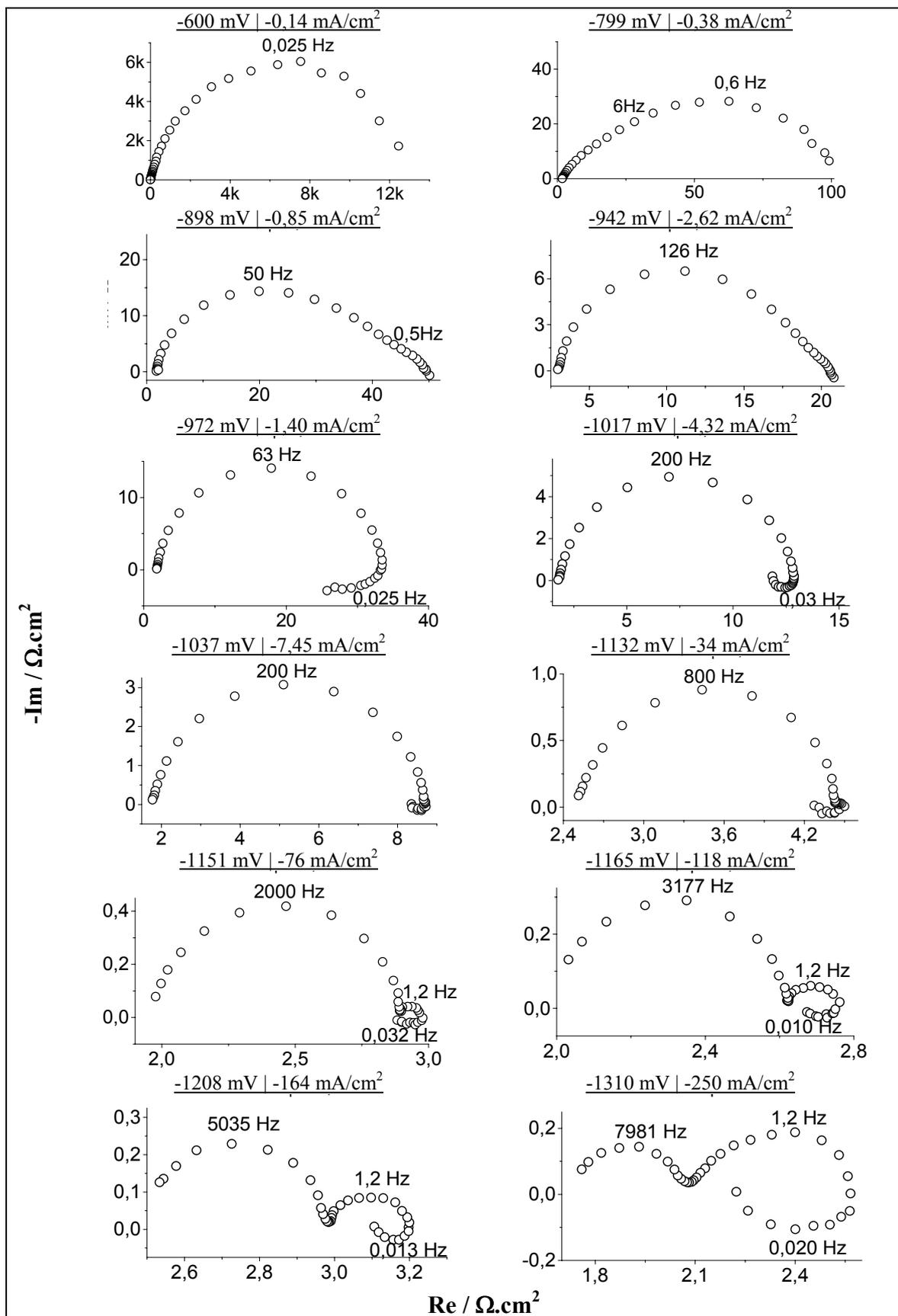


Figura IV-43. Medidas de impedância em função da polarização do eletrodo. Solução $0,90\text{M NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $0,90\text{M NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, pH 1,5.

IV.5.3.2) RESULTADOS EM pH 4,0

Medidas de impedância também foram realizadas com as soluções em pH 4,0. A Figura IV-44 apresenta os diagramas obtidos com a solução 0,90M NiSO₄.6H₂O. Analisando estes resultados pode-se observar processos distintos daqueles em pH 1,5 (Figura IV-39). Em -600 mV, a Figura IV-44 mostra um único arco capacitivo atribuído à dupla camada elétrica. Em -800 mV, é possível distinguir dois arcos capacitivos, sendo o arco a mais baixas frequências novamente devido a redução de H⁺. Observa-se, porém que, comparativamente ao comportamento da solução em pH 1,5, a redução de H⁺, caracterizada pela presença deste arco capacitivo, estende-se por uma faixa de potencial consideravelmente menor a pH 4,0, coerente com a menor disponibilidade de íons H⁺ nesta solução. Em -1000 mV, surge um arco indutivo com frequência característica de 0,025 Hz. Neste valor de potencial, as impedâncias aumentaram significativamente. O aumento dos valores de impedância bem como a presença do arco indutivo sugerem um fenômeno de bloqueio na superfície do eletrodo. Este bloqueio pode ter sido consequência da presença de uma espécie adsorvida, precursora da deposição de Ni, capaz de bloquear o já lento processo de redução de H⁺. Até o potencial de -1098 mV observa-se unicamente a presença desse arco indutivo no domínio de baixas frequências. Por volta de -1150 mV, verifica-se um aumento mais acentuado nos valores de densidade de corrente, característico do início da região linear na curva de polarização. A partir desse potencial, com o início da deposição de Ni com alto rendimento, os diagramas de impedância sofrem uma modificação. Além do arco indutivo, atribuído à deposição de Ni, observa-se o surgimento de um novo arco capacitivo em médias frequências (0,1 a 0,3 Hz) que permanece até o potencial de -1265 mV. Este fenômeno pode ser associado à incorporação de espécies hidroxiladas que ocorreria durante a eletrodeposição de Ni a pH 4,0 [62]. A maior dimensão do arco indutivo a mais baixas frequências é compatível com o mais alto rendimento de deposição metálica a pH 4,0.

A Figura IV-45 mostra os resultados de impedância obtidos com a solução 0,23M NaH₂PO₄.H₂O a pH 4,0. A curva de polarização havia mostrado uma cinética mais lenta com o deslocamento da curva para potenciais mais catódicos se comparada com aquela em pH 1,5. Da mesma forma, os diagramas de impedância refletiram os mesmos processos observados em pH 1,5; porém deslocados para potenciais mais catódicos. Pode-se observar que, nos potenciais de -700 mV e de -800 mV os diagramas são praticamente idênticos. A partir de -994 mV, um segundo arco capacitivo com frequência característica de 0,587 Hz começa a se definir melhor. Este arco esteve presente na faixa de potencial de -994 mV a -1510 mV, correspondendo a região não

linear da curva de polarização. Nessa região predomina a redução de H^+ , que já ficou caracterizada em pH 1,5 pelo arco capacitivo com frequências de máximo entre 0,5 e 1,0 Hz. Em função da menor disponibilidade de H^+ , a taxa de redução desta espécie foi reduzida, comprovada pelo forte deslocamento catódico da curva de polarização (Figura IV-37(b)) e pela presença do arco capacitivo com máximo em 0,77 Hz, presente até o potencial de -1510 mV. Da mesma forma que em pH 1,5, o início da região linear da curva de polarização se caracterizou pelo desaparecimento desse arco capacitivo, dando lugar a outro fenômeno capacitivo, agora com a frequência característica em 1,2 Hz. Este comportamento é indicado na Figura IV-45 pelos diagramas em potenciais -1641 mV e -1726 mV. Por analogia ao que foi observado em pH 1,5 este segundo arco capacitivo apresentando a frequência de máximo de 1,2 Hz indica a redução de hipofosfito.

Por fim, a Figura IV-46 mostra os resultados em pH 4,0 das medidas de impedância com a solução contendo ambos os íons, Ni^{2+} e $H_2PO_2^-$. Novamente, em -600 mV, observa-se somente o arco capacitivo atribuído à dupla camada elétrica. Em -900 mV dois arcos capacitivos podem ser observados, sendo o segundo associado à redução de H^+ . Este último diminuiu com a polarização e em -1000 mV, sua identificação não foi mais possível. Em -1024 mV, observa-se o surgimento de um arco indutivo devido a alguma espécie adsorvida, da mesma forma que foi observado em pH 1,5 na faixa de potencial correspondendo ao final da redução de H^+ . Esse arco indutivo acompanhou os diagramas de impedância até o potencial de -1171 mV. Entretanto, em -1088 mV, quando teve início a região linear da curva de polarização, à semelhança do que se observou para a solução 0,90M $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ a pH 4,0 (Figura IV-44), identifica-se um arco capacitivo a médias frequências (6-3 Hz). A partir deste potencial, já foi possível observar a formação de depósito metálico na superfície do eletrodo, o que foi diferente do observado na mesma solução em pH 1,5. Em -1119 mV, com o estabelecimento da região linear, o arco capacitivo tem sua frequência alterada para 1,2 Hz, permanecendo constante até -1171 mV. Ou seja, por todos os resultados já discutidos, este arco capacitivo a 1,2Hz corresponde à redução de $H_2PO_2^-$. Pode-se concluir que em pH 1,5 e em pH 4,0 quase todos os fenômenos foram semelhantes, exceto pelo início da deposição metálica de Ni a pH 4,0, caracterizado pelo arco capacitivo na faixa de 6-3 Hz. É possível que este arco responda pelas diferenças de mecanismo em função do pH, observadas com as medidas de pH interfacial (Figura IV-33) e com as curvas de polarização (Figura IV-37).

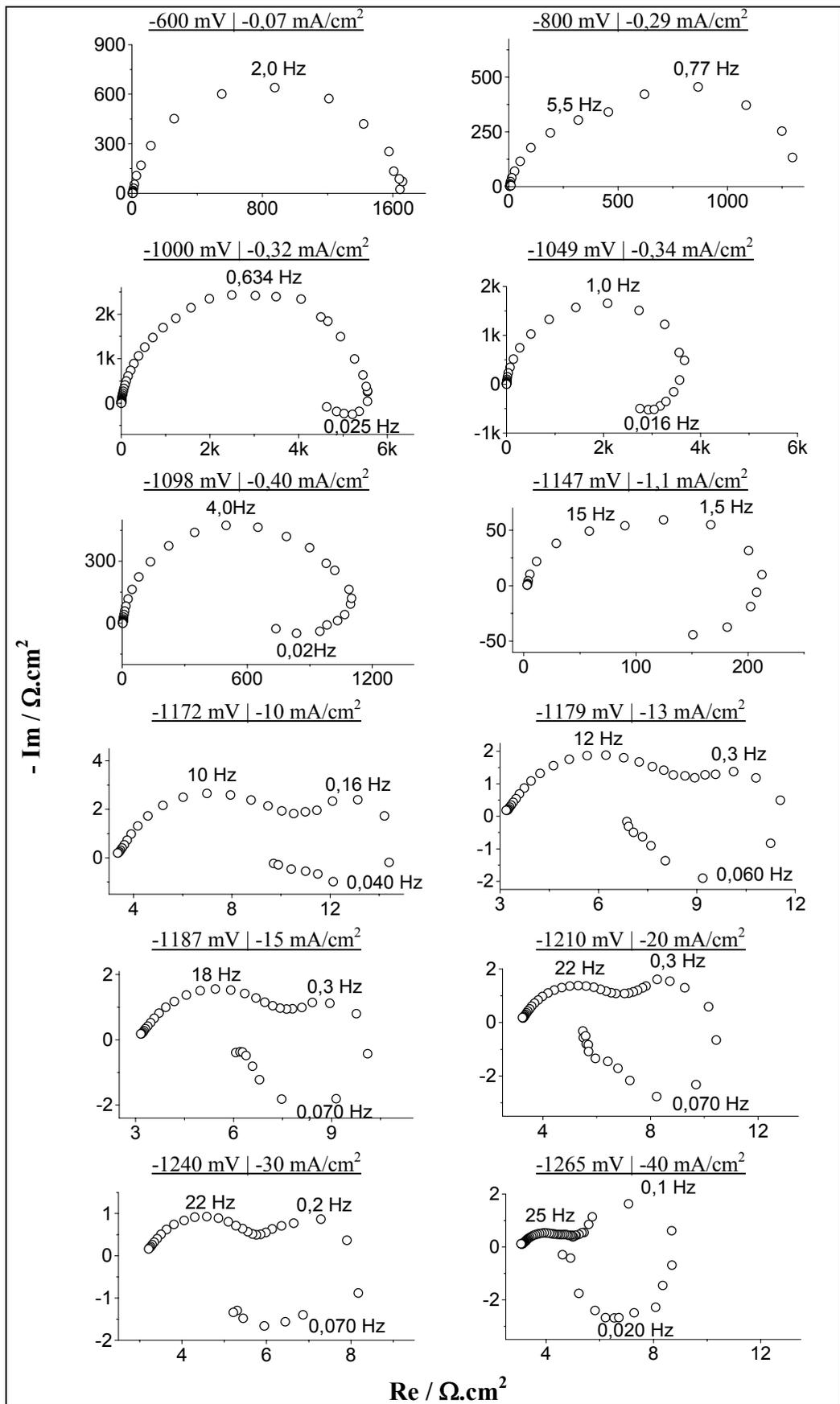


Figura IV-44. Medidas de impedância em função da polarização do eletrodo. Solução 0,9M $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, pH 4,0.

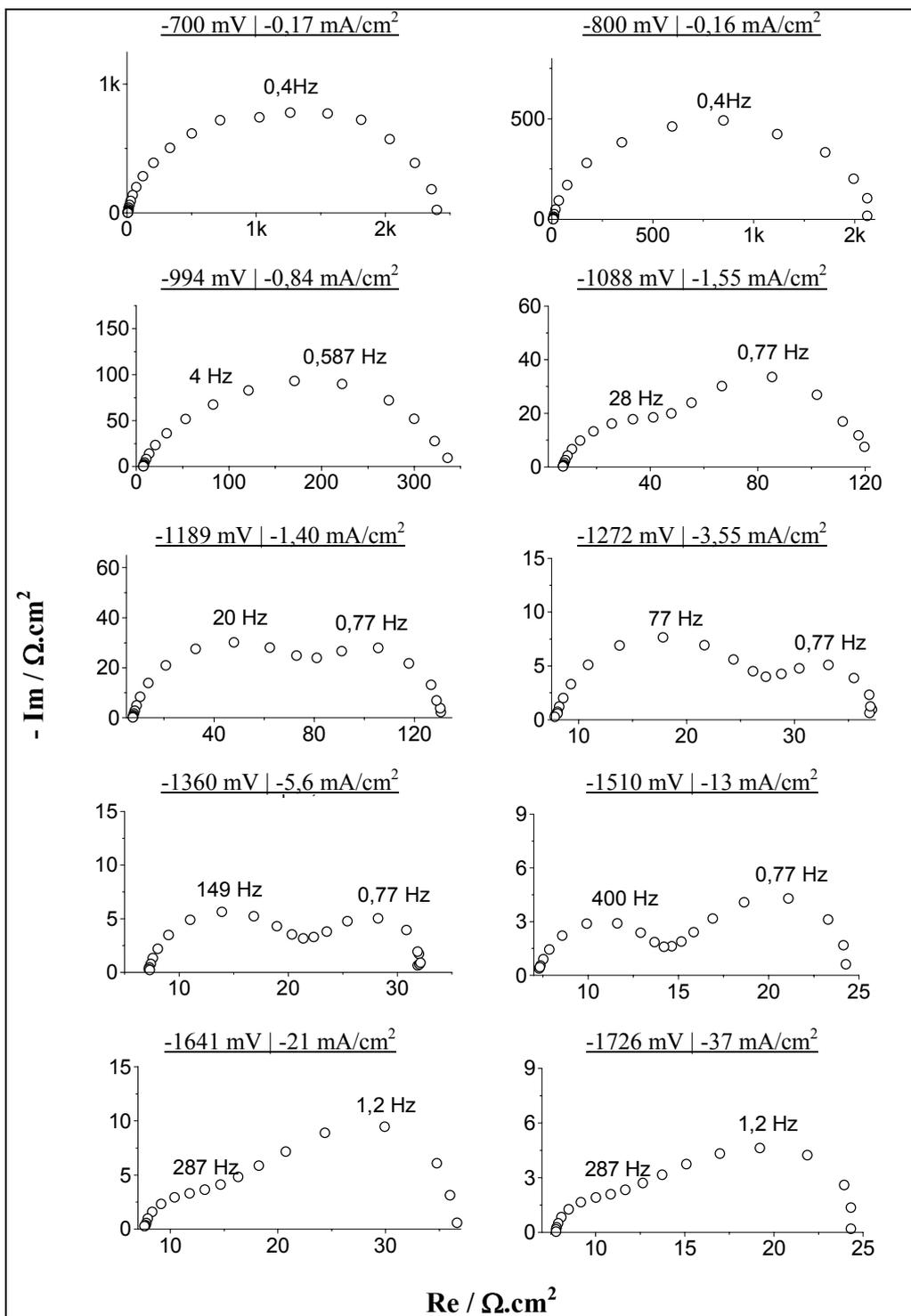


Figura IV-45. Medidas de impedância em função da polarização do eletrodo. Solução $0,23 \text{ M NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, pH 4,0.

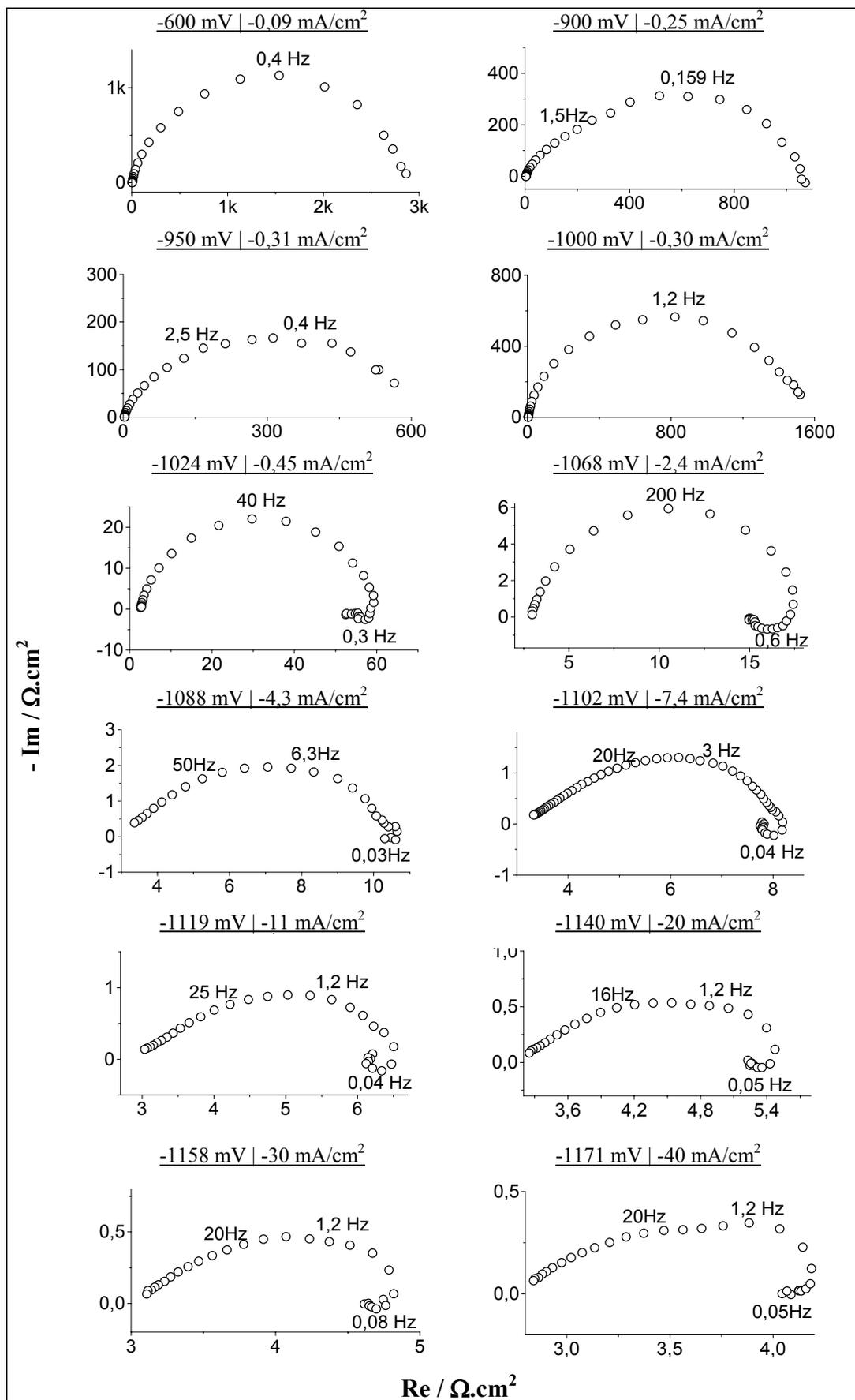


Figura IV-46. Medidas de impedância em função da polarização do eletrodo. Solução 0,9M $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ e 0,23 $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$, pH 4,0.

IV.5.4) ANÁLISES DE ESTRUTURA

A Figura IV-47 apresenta os resultados das análises de difração de raios-X dos depósitos produzidos em função da polarização com a solução 0,23M $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + 0,90M $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, em pH 1,5 e pH 4,0. Em pH 1,5 somente se observou a formação de depósitos com alta eficiência a densidades de corrente maiores que 175 mA/cm^2 . Os depósitos obtidos neste valor de densidade de corrente e em 250 mA/cm^2 apresentam picos de difração devido ao substrato, Pt. Estes picos aparecem em valores de 2θ de $40,9^\circ$, $47,4^\circ$, $68,4^\circ$, $82,3^\circ$ e $86,5^\circ$. Nestes dois casos, a espessura do depósito é menor e por isso estes picos aparecem. Em função da ausência de picos devido a difração dos depósitos e de uma banda larga entre 2θ , 40° e 60° , pode-se considerar os depósitos como sendo constituídos somente de uma fase amorfa. Este fato ficou evidente ao se observar o difratograma do depósito obtido em pH 1,5 e 350 mA/cm^2 e daqueles obtidos em pH 4,0 onde os picos de difração da platina não foram registrados. Nestas três condições, a deposição apresentou maior rendimento, produzindo camadas mais espessas e por isso, a penetração dos raios-X não atingiu o substrato. Em resumo, por estes resultados pode-se concluir que os depósitos obtidos foram sempre amorfos.

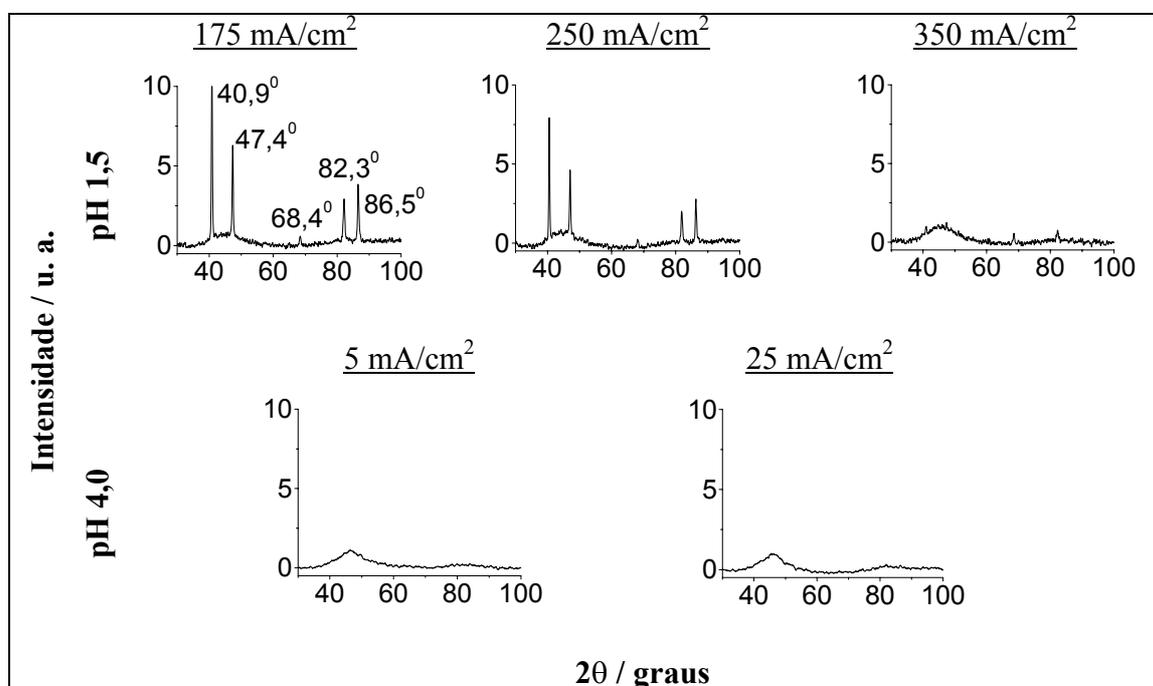


Figura IV-47. Difração de raios-X de depósitos Ni-P produzidos em pH 1,5 e pH 4,0.

IV.5.5) DISCUSSÃO

Analisando os resultados do estudo cinético, considerando todas as soluções empregadas, de modo geral, na faixa de potencial correspondente à região não linear da curva de polarização, sempre se verificou a redução de H^+ , caracterizada por um arco capacitivo com frequências características entre 0,5 e 1,0 Hz. Nas soluções contendo somente Ni^{2+} , na região linear da curva de polarização a deposição de Ni ocorre através de uma espécie intermediária adsorvida caracterizada por um arco indutivo em baixas frequências. Nas soluções contendo somente $H_2PO_2^-$, na transição entre a região não linear da curva de polarização e a região linear, observa-se o desaparecimento do arco capacitivo associado à redução de H^+ e o surgimento de outro arco capacitivo, sempre com frequência característica de 1,2 Hz, que foi atribuído à redução de $H_2PO_2^-$. Nas soluções contendo ambos os íons Ni^{2+} e $H_2PO_2^-$, os efeitos dos processos observados com as soluções dos íons isolados se somam. Coincidindo com o desaparecimento do arco capacitivo devido à redução de H^+ , surge um arco indutivo que pode estar refletindo o efeito de uma espécie adsorvida bloqueando a redução de H^+ . Com o início da região linear da curva de polarização, o arco devido à redução de $H_2PO_2^-$ na frequência de 1,2 Hz se define e permanece constante juntamente com o indutivo em mais baixas frequências atribuído à deposição de Ni até mais altas polarizações.

Em pH 1,5, as medidas de pH da interface indicaram a inibição da redução de H^+ durante a deposição de Ni-P, isto é, na região linear da curva. Ou seja, diferentemente da deposição de Ni, a formação de depósito não ocorreu com o consumo de H^+ . Nos diagramas de impedância na faixa de potencial onde a deposição de Ni prevalece, o consumo de H^+ foi indicado pelo arco capacitivo em baixíssimas frequências, em concordância com os resultados de EPELBOIN *et al.* [45]. Durante a deposição de Ni-P, em potenciais catódicos maiores que -1340 mV, não se observa este arco capacitivo, justificando assim os resultados das medidas de pH local. Ou seja, a deposição de Ni-P aparentemente não ocorreu com o consumo de H^+ . Escrevendo as reações de acordo com o mecanismo indireto de redução [18], a partir do hipofosfito de sódio, obtêm-se as equações IV-7 e IV-8.



A equação IV-7 mostra que a espécie H^+ participaria da redução do hipofosfito, formando o intermediário fosfina (PH_3). Pela equação IV-8, a fosfina se oxidaria a P reduzindo Ni^{2+} a Ni.

Por este mecanismo, a deposição de Ni-P não seria acompanhada por um aumento significativo de pH local, pois o H^+ consumido (reação IV-7) é parcialmente regenerado (reação IV-8). A curva de polarização da solução 0,23M $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ em pH 4,0 mostrou uma cinética mais lenta em relação à curva da mesma solução em pH 1,5. Isto também concorda com esse mecanismo onde a redução de hipofosfito é dependente da redução de H^+ (equações IV-7) e por isso, em pH mais alto, com menos disponibilidade de H^+ , haveria uma desativação da redução de hipofosfito. Porém este mecanismo não explica como a redução do hipofosfito inibiria o consumo de H^+ , o que ficou claro pelas medidas de pH interfacial com a solução contendo somente $H_2PO_2^-$, com e sem agitação a pH 1,5.

Esse mecanismo não pode ser assumido como totalmente verdadeiro. De fato, a formação do intermediário fosfina já foi identificada e quantificada [48], e a reação da fosfina com Ni^{2+} produzindo um depósito de Ni-P já foi comprovada experimentalmente [47,49]. Estes resultados apenas garantem que a redução de $H_2PO_2^-$ pode gerar fosfina e que a reação de fosfina com Ni^{2+} é possível. Porém não asseguram que a cinética de deposição do Ni-P seja como aquela apresentada pelas equações IV-7 e IV-8. Outros trabalhos também apresentaram evidências experimentais que estariam de acordo com esse mecanismo [18,50,52,53], mas nenhum se aprofundou a ponto de assegurar como a cinética do processo ocorre de fato, sobretudo no que diz respeito à relação da redução de H^+ com a formação do depósito.

Considerando os resultados apresentados, com a solução contendo somente $H_2PO_2^-$, a redução do hipofosfito foi caracterizada na faixa de potenciais correspondente à região linear da curva de polarização. Tudo indica que o arco capacitivo com frequência característica de 1,2 Hz esteja associado à redução de $H_2PO_2^-$ e, como não há formação de depósito, esta redução deve gerar um intermediário, que provavelmente seria o mesmo a participar da deposição de Ni-P, uma vez que esse mesmo fenômeno foi verificado na solução contendo $H_2PO_2^-$ e Ni^{2+} . Durante a deposição de Ni-P, as medidas de pH interfacial, com as soluções em pH 1,5, indicaram a conjugação dos efeitos observados de forma individual. A deposição do Ni tende a elevar o pH interfacial devido ao consumo de H^+ (equações IV-1 a IV-6 [45]) e a redução do $H_2PO_2^-$ tende a diminuí-lo. Por isso, durante a deposição de Ni-P em pH 1,5, onde se verificou a

inibição da redução de H^+ , o efeito sobre o pH interfacial da redução de $H_2PO_2^-$ prevaleceu sobre o da deposição de Ni (Figura IV-36). Em termos de mecanismo, para que exista coerência com este resultado experimental, é necessário que o H^+ consumido pela reação de redução de $H_2PO_2^-$ seja gerado novamente, ou então, que a espécie H^+ não seja nem consumida, nem gerada, mas atue como um catalisador da reação de redução de $H_2PO_2^-$. Dessa forma, é possível explicar a dependência da redução de $H_2PO_2^-$ com a disponibilidade de H^+ . Na faixa de potencial correspondente à região não linear das curvas de polarização, a redução de H^+ foi sempre observada como processo dominante. Com as soluções contendo somente $H_2PO_2^-$, a região linear das curvas de polarização corresponde à redução de $H_2PO_2^-$ que, em pH 1,5, pode ser catalisada pelos íons H^+ em solução. Na faixa de potencial considerada, a redução de H^+ não é mais favorecida. O íon $H_2PO_2^-$ pode se reduzir formando uma espécie intermediária também na deposição de Ni-P. Em pH 1,5, com a solução contendo Ni^{2+} e $H_2PO_2^-$, na região linear das curvas de polarização a redução de $H_2PO_2^-$ também se processaria catalisada pela espécie H^+ e a deposição de Ni ocorreria juntamente com a de P, esta última a partir da espécie intermediária. Em pH 4,0, as evidências experimentais discutidas sugerem um mecanismo distinto daquele em pH 1,5, principalmente no que diz respeito à relação da redução de H^+ com os demais processos de redução. O entendimento desta questão em pH 4,0 carece de maiores investigações.

Apesar de não ter sido estudada a cinética de deposição de Zn, ficou claro a inibição entre as deposições de Zn e de P. Pode ser que a reação entre o intermediário da redução do $H_2PO_2^-$ e o Zn^{2+} não seja possível, visto que a eletrodeposição de P é conhecida como uma co-deposição induzida somente por elementos do grupo do Fe (Fe, Ni e Co) [17]. Assim, considerando as ligas Zn-Ni-P, a deposição de P seria favorecida somente quando a deposição de Ni fosse mais importante que a de Zn. Aumentando-se o teor de Zn nos depósitos, estaria se inibindo a incorporação de P por um efeito desativador da cinética de redução de Ni. Dessa forma, o P sempre seria incorporado, mesmo que em teores muito baixos, o que já foi sugerido na literatura [42].

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

Os resultados apresentados e discutidos nesta tese esclareceram várias questões a respeito dos depósitos estudados. O trabalho da tese se constituiu em um grande aprendizado, pois pouco se havia investigado sobre o tema do modo como foi abordado. Desenvolveu-se um trabalho experimental que começou pelo estudo de muitas variáveis de deposição, produzindo depósitos com morfologia, composição e estrutura diversas. Esta etapa teve um objetivo exploratório importante, pois pouco se podia prever sobre as características dos depósitos produzidos. Todo esse trabalho de caracterização ainda não havia sido desenvolvido e além de enriquecer a tese, teve sua importância no direcionamento do estudo.

Nesta etapa, observou-se a inibição existente entre as deposições de Zn e P. Os depósitos amorfos foram aqueles que apresentaram um teor de P suficientemente elevado, visto que teores abaixo deste limite ainda produziam depósitos cristalinos. A presença de P nos depósitos também foi responsável por modificações morfológicas. E em função da inibição entre Zn e P, depósitos amorfos com teores mais altos de P apresentaram teores de Ni ou Fe maiores do que de Zn. Os depósitos cristalinos, mesmo aqueles contendo P, apresentaram fases cristalinas características dos depósitos binários Zn-Ni ou Zn-Fe. O P pode estar localizado nos interstícios destes depósitos.

A partir deste ponto, algumas condições de deposição foram selecionadas para serem avaliadas no ensaio acelerado de corrosão. Inicialmente, desejava-se estabelecer uma relação entre a modificação da morfologia ou da estrutura e o desempenho anticorrosivo. Produziram-se os depósitos em chapas de aço de 56 cm² e, por isso, dimensionou-se uma escala maior de produção, mais uma vez gerando um trabalho experimental inovador. Em função da conotação “aplicada” desta etapa, empregou-se também um sistema de camadas de tinta sobre os depósitos com o objetivo de se avaliar o desempenho anticorrosivo do conjunto depósito-tinta. As análises de MEV da seção transversal dos depósitos antes e após o ensaio constituíram uma ferramenta importante para o entendimento da atuação anticorrosiva dos depósitos. A preparação das amostras foi um trabalho bastante cuidadoso e demorado.

O desempenho anticorrosivo dos depósitos esteve associado ao modo de atuação dos mesmos, sendo por barreira de proteção ou como anodo de sacrifício. No primeiro caso, entre os depósitos de liga de Ni, o desempenho ficou comprometido com a porosidade do depósito, uma vez que aqueles pouco densos apresentaram rápido ataque localizado do substrato. No segundo caso, as camadas conferiram uma boa proteção devido ao notável mecanismo de desenvolvimento de trincas. O modo de atuação esteve mais associado à composição do que à morfologia ou à estrutura. Os depósitos com teores mais elevados de P apresentaram teores maiores ou equivalentes de Ni em relação ao de Zn, levando ao modo de atuação por barreira. Os depósitos mais ricos em Zn resultaram na atuação como anodo de sacrifício. A presença de P nestes depósitos foi vantajoso em comparação ao depósito Zn-Ni. Entre os depósitos Zn-Fe-P, o depósito amorfo apresentou o mecanismo de desenvolvimento de trincas e melhor proteção em relação ao depósito cristalino e mais rico em Zn. Este último foi bastante poroso e apresentou uma cinética de corrosão bem mais rápida que os demais. A formação de uma camada de produtos de corrosão do depósito Zn-Fe conferiu proteção equivalente àquela do Zn-Fe-P amorfo, apesar do modo de atuação distinto. A atuação dos depósitos em conjunto com a camada de tinta somente pode ser avaliada com as amostras “riscadas”. As impedâncias refletiram o comportamento da camada de tinta. A propagação da corrosão em torno do risco e medidas auxiliares de aderência explicaram a atuação dos depósitos em conjunto com a tinta. Entre os depósitos de liga de Ni, aqueles que haviam apresentado trincas (ligas cristalinas com baixos teores de P) mostraram um melhor resultado anticorrosivo ao serem empregados com a camada de tinta. Entre os depósitos de liga de Fe, atuando em conjunto com a camada de tinta, as diferenças de desempenho entre as amostras (excetuando-se Fe/Cl-2) foram mais sutis frente ao avanço da corrosão em torno do risco. As medidas de aderência das camadas puderam explicar os desempenhos quando estes não foram coerentes com aqueles observados sem a aplicação da tinta.

Na última etapa do trabalho, desenvolveu-se um estudo eletroquímico visando entender a incorporação do P. Como um estudo inicial neste assunto, a eletrodeposição de Ni-P foi investigada. A originalidade deste trabalho ficou evidente com o emprego de medidas de pH interfacial, curvas de polarização e impedância eletroquímica para investigar a cinética de deposição de Ni-P, sobretudo a relação da incorporação de P com a redução de H^+ . Os resultados foram bastante interessantes, confirmando a viabilidade desta metodologia para ser empregada em estudos subsequentes.

As medidas de pH interfacial evidenciaram a inibição da redução de H^+ pela presença de $H_2PO_2^-$. As curvas de polarização revelaram a dependência da redução de $H_2PO_2^-$ com a presença de H^+ . E as medidas de impedância indicaram diferentes processos em função da polarização. Na região não-linear predomina a redução de H^+ e quando esta deixa de ser importante, ocorre a redução de $H_2PO_2^-$, formando uma espécie intermediária. Em pH 1,5, a coerência entre os resultados experimentais sugeriu que a redução de $H_2PO_2^-$ pode ocorrer catalisada pelo H^+ . Na região de polarização onde se observou a deposição de Ni-P pode ocorrer a reação entre a espécie intermediária e Ni^{2+} , que é reduzido a Ni, depositando P. Em pH 1,5, quando a disponibilidade de H^+ é maior, a redução de $H_2PO_2^-$ pode ser mais intensa e acaba desativando a deposição de Ni-P, uma vez que esta somente foi observada em altas polarizações catódicas (maiores que $-1300\text{ mV}_{\text{ess}}$). Em pH 4,0, o mecanismo pode ser distinto daquele em pH 1,5.

Com esta tese foi possível desenvolver um trabalho original que conjugou dois enfoques, um direcionado para uma aplicação, investigando diferentes revestimentos anticorrosivos em função da incorporação de P; e outro, com um objetivo mais acadêmico, buscando o entendimento do mecanismo de incorporação de P nas ligas consideradas. Os objetivos propostos puderam ser atingidos, considerando a generalidade do trabalho. A partir desta tese, pode-se sugerir desdobramentos de estudos mais específicos acerca de alguns pontos que ficaram evidentes.

O mecanismo de formação de trincas foi mais efetivo na proteção anticorrosiva do que a atuação como barreira, sujeita ao difícil controle da uniformidade dos depósitos. Com este trabalho já se conhece como produzir depósitos que apresentem o mecanismo de trincas. No caso dos depósitos Zn-Ni-P, estes devem ser mais ricos em Zn e no caso dos depósitos Zn-Fe-P, estes devem ser amorfos. Poderia se investigar quais as vantagens em se ter o P nestes depósitos em comparação aos depósitos isentos de P. O ensaio acelerado já indicou uma taxa de corrosão menor para os depósitos Zn-Ni-P em comparação a Zn-Ni. Isto não ficou bem evidente considerando Zn-Fe-P amorfo e Zn-Fe. Um ensaio de campo poderia trazer novas informações sobre as vantagens em se ter P presente nos depósitos. Técnicas mais sensíveis de detecção de P deveriam ser empregadas para quantificar o teor incorporado nas ligas ricas em Zn. As análises de MEV da seção transversal foram muito úteis na identificação dos fenômenos e com o procedimento de preparação de amostras já estabelecido, teriam importância prática para o monitoramento de desempenho durante o ensaio de campo. Além dos depósitos considerados, poderia se incluir também depósitos utilizados pela indústria.

Considerando o estudo eletroquímico, a investigação das soluções discutidas em valores de pH intermediários a 1,5 e 4,0 pode trazer um melhor entendimento sobre a modificação dos processos de redução em função do pH. A mesma metodologia desenvolvida nesta tese pode ser aplicada para caracterizar a inibição entre as deposições de Zn e P. Aliás, já foram apresentadas e discutidas medidas de pH interfacial com estes elementos. Não existe nenhum trabalho que tenha abordado este tema dessa forma. Este seria um assunto bastante original e as técnicas de polarização trariam maiores elucidações sobre a cinética dos processos.

Sugere-se ainda uma continuação natural do estudo eletroquímico, que seria a inclusão da fonte de Zn nos banhos investigados. É muito importante a caracterização da composição e da estrutura dos depósitos em paralelo aos ensaios eletroquímicos, visto a inibição entre Zn e P e como este fato acarreta modificações nos depósitos. Pode ser importante também considerar um estudo sobre a eletrodeposição de Zn-Ni para auxiliar o entendimento dos resultados. Por fim, as mesmas sugestões sobre estudo eletroquímico podem ser aplicadas ao caso Zn-Fe-P.

CAPÍTULO VI
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] SHORT, N. R., ZHOU, S., DENNIS, J. K., “Electrochemical studies on the corrosion of a range of zinc alloy steel in alkaline solutions”, *Surface and Coatings Technology*, v. 79, pp. 218-224, 1996.

[2] RAMANAUSKAS, R., “Structural factor in Zn alloy electrodeposit corrosion”, *Applied Surface Science*, v. 153, pp. 53-64, 1999.

[3] ALFANTAZI, M. A., ERB, U., “Corrosion properties of pulse-plated zinc-nickel alloy coatings”, *Corrosion*, v. 52 (11), pp. 880-888, 1996.

[4] PANAGOPOULOS, C. N., AGATHOCLEOUS, P. E., PAPACHRISTOS, V. D. *et al.*, “Sliding wear behaviour of zinc-iron alloy electrodeposits”, *Surface and Coatings Technology*, v. 123, pp. 62-71, 2000.

[5] JENSEN, J. D., GABE, D. R., WILCOX, G. D., “The practical realisation of zinc-iron CMA coatings”, *Surface and Coatings Technology*, v. 105 pp. 240-250, 1998.

[6] MOTTATE, T., “Current Status of Anti-Corrosion Technology for the Automotive Industry”, *Corrosion Engineering*, v. 38, pp. 735-745, 1989.

[7] ZECEVIC, S. K., ZOTOVIC, J. B., GOJKOVIC, S. Lj. *et al.*, “Electrochemical deposited thin films of amorphous Fe-P alloy. Part I. Chemical composition and phase structure characterization”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 448, pp. 245-252, 1998.

[8] IRIE, T., KYONO, K., KIMURA, H. *et al.*, “Corrosion-resistant steel strip having Zn-Fe-P alloy electroplated thereon”, Patente americana nº 4.640.872, 1987.

[9] SWATHIRAJAN, S., MIKHAIL, Y. M., “Characterization of new corrosion resistant nickel-zinc-phosphorus alloys obtained by electrodeposition”, *Journal of the Electrochemical Society*, v. 136 (8), pp. 2188-2193, 1989.

- [10] BOUANANI, M., CHERKAOUI, F., FRATESI, R. *et al.*, “Microstructural characterization and corrosion resistance of Ni-Zn-P alloys electrolessly deposited from a sulphate bath”, *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 29, pp. 637-645, 1999.
- [11] VALOVA E., GIORGIEV, I., ARMYANOV, S. *et al.*, “Incorporation of zinc in electroless deposited nickel-phosphorus alloys. I. A comparative study of Ni-P and Ni-Zn-P coatings deposition structure and composition”, *Journal of the Electrochemical Society*, v. 148 (4), pp. C266-C273, 2001.
- [12] VALOVA E., ARMYANOV, S., FRANQUET, A. *et al.*, “Incorporation of zinc in electroless deposited nickel-phosphorus alloys. II. Compositional variations through alloy coating thickness”, *Journal of the Electrochemical Society*, v. 148 (4), pp. C274-C279, 2001.
- [13] LEE, E. C., AHN, J. C., MA, C. I., “Electrodeposition of gradient zinc alloys”, *Plating and Surface Finishing*, v. 88 (5), pp. 124-126, 2001.
- [14] SHIDHARAN, K., SHEPPARD, K., “Electrochemical characterization of Fe-Ni-P alloy electrodeposition”, *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 27, pp. 1198-1206, 1997.
- [15] NG P. K., MITCHELL, T. E., LOCCI, I. E. *et al.*, “Structure of amorphous Fe-Cr-P alloys prepared by electrodeposition”, *Journal of Materials Research*, v. 4 (2), pp. 300-308, 1989.
- [16] SWATHIRAJAN, S., MIKHAIL, Y. M., “Corrosion resistant nickel-zinc-phosphorus coating and method of electroplating said coating”, Patente americana n^o 4.758.479, 1988.
- [17] BRENNER, A., *Electrodeposition of Alloys Principles and Practice*, 1^o ed. Londres, Academic Press Inc., 1963.
- [18] CARBAJAL, J. L., WHITE, R. E., “Electrochemical production and corrosion testing of amorphous Ni-P”, *Journal of the Electrochemical Society*, v. 135 (12), pp. 2952-2957, 1988.
- [19] ROEHL, E. J., DILON, R. H., “Electroplating a ductile zinc-nickel alloy onto strip steel”, Patente americana n^o 3.558.442, 1971.

- [20] MÜLLER, C., SARRET, M., BENBALLA, M., “Complexing agents for a Zn-Ni alkaline bath”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 519 (1-2), pp. 85-92, 2002.
- [21] PARK, H., SZPUNAR, J. A., “The role of texture and morphology in optimizing the corrosion resistance of zinc-based electrogalvanized coatings”, *Corrosion Science*, v. 40 (4/5) pp. 525-545, 1998.
- [22] BESSEYRIAS, A., DALARD, F., RAMEAU, J. J. *et al.*, “Electrochemical behaviour of zinc-iron intermetallic compounds in an aqueous solution containing NaCl and ZnSO₄”, *Corrosion Science*, v. 39 (10/11), pp. 1883-1896, 1997.
- [23] GE, F. Y., XU, S. K., YAO, S. B. *et al.*, “Study of the structures of pulse plating Zn-Fe deposits”, *Surface and Coatings Technology*, v. 88, pp. 1-4, 1996.
- [24] ZHONGDA WU, FEDRIZZI, L., BONORA, P. L., “Electrochemical studies of zinc-nickel codeposition in chloride baths”, *Surface and Coatings Technology*, v. 85, pp. 170-174, 1996.
- [25] GAVRILA, M., MILLET, J. P., MAZILLE, H. *et al.*, “Corrosion behaviour of zinc-nickel coatings, electrodeposited on steel”, *Surface and Coatings Technology*, v. 123, pp. 164-172, 2000.
- [26] LIAO, Y., GABE, D. R., WILCOX, G. D., “Microstructural morphology of Zn-Fe alloy electrodeposited coatings”, *Plating and Surface Finishing*, v. 85 (8), pp. 62-66, 1998.
- [27] JULVE, E., “Obtention of zinc-iron alloy electrodeposits”, *Anales de Química Int. Ed.*, v. 94, pp. 317-320, 1998.
- [28] RAMANAUSKAS, R., QUINTANA, P., MALDONADO, L. *et al.*, “Corrosion resistance and microstructure of electrodeposited Zn and Zn alloy coatings”, *Surface and Coatings Technology*, v. 92, pp. 16-21, 1997.
- [29] RAMANAUSKAS, R., MULESHKOVA, L., MALDONADO, L. *et al.*, “Characterization of the corrosion behaviour of Zn and Zn alloy electrodeposits: atmospheric and accelerated tests”, *Corrosion Science*, 40 (2/3), pp. 401-410, 1998.

- [30] FABRI MIRANDA, F. J., MARGARIT, I. C. P., MATTOS, O. R., “Corrosion behaviour of zinc-nickel alloy electrodeposited coatings”, *Corrosion*, v. 55 (8), pp. 732-742, 1999.
- [31] CHANG, J-C., WEI, H-H., “Electrochemical and Mössbauer studies of the corrosion behavior of electrodeposited Fe-Zn alloys on steel”, *Corrosion Science*, v. 30 (8/9), pp. 831-837, 1990.
- [32] SAGIYAMA, M., HIRAYA, A., “Corrosion behavior of Zn and Zn-Fe alloy electroplated steel sheets in atmospheric exposure test”, *Corrosion Engineering*, v. 45 pp. 477-488, 1996.
- [33] FRATESI, R., ROVENTI, G., “Corrosion resistance of Zn-Ni alloy coatings in industrial production”, *Surface and Coatings Technology*, v. 82, pp. 158-164, 1996.
- [34] BAJAT, J. B., KACAREVIC-POPOVIC, Z., MISKOVIC-STANKOVIC, V. B. *et al.*, “Corrosion behaviour of epoxy coatings electrodeposited on galvanized steel and steel modified by Zn-Ni alloys”, *Progress in Organic Coatings*, v. 39, pp. 127-135, 2000.
- [35] BAJAT, J. B., MISKOVIC-STANKOVIC, V. B., KACAREVIC-POPOVIC, Z., “The influence of steel surface modification by electrodeposited Zn-Fe alloys on the protective behaviour of an epoxy coating”, *Progress in Organic Coatings*, v. 47, pp. 49-54, 2003.
- [36] LEWIS, D. B., MARSHALL, G. W., “Investigation into the structure of electrodeposited nickel-phosphorus alloy deposits”, *Surface and Coatings Technology*, v. 78, pp. 150-156, 1996.
- [37] VAN DER KOUWE, E. T., “EIS as a means of evaluating electroless nickel deposits”, *Electrochimica Acta*, v. 38 (14), pp. 2093-2097, 1993.
- [38] ASHASSI-SORKHABI, H., RAFIZADEH, S. H., “Effect of coating time and heat treatment on structures and corrosion characteristics of electroless Ni-P alloy deposits”, *Surface and Coatings Technology*, v. 176, pp. 318-326, 2004.

- [39] KROLIKOWSKI, A., BUTKIEWICZ, P., “Anodic behavior of Ni-P alloys studied by impedance spectroscopy”, *Electrochimica Acta*, v. 38 (14), pp. 1979-1983, 1993.
- [40] PARENTE, M. M. V., MATTOS, O. R., DÍAZ, S. L. *et al.*, “ Electrochemical characterization of Ni-P and Ni-Co-P amorphous alloy deposits obtained by electrodeposition”, *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 31 (6), pp. 677-683, 2001.
- [41] PARENTE, M. M. V., *Estudo e caracterização dos depósitos de Ni-P e Ni-Co-P amorfos*. Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1999.
- [42] SCHLESINGER, M., SNYDER, D. D., “Zinc/nickel/phosphorus coatings and electroless coating method therefor”, Patente americana ⁰ 5.304.403, 1994.
- [43] ZHAO, Z., “Electrochemical behaviour of electroplated Zn-P alloy”, *Transactions of Nonferrous Met. Soc. China*, v. 11 (4), pp. 603-605, 2001.
- [44] AHN, J-G., LEE, E-C., “A kinetic study on the electrodeposition of Fe-Zn-P ternary alloys”, *Metals and Materials*, v. 3 (3), pp. 171-177, 1997.
- [45] EPELBOIN, I., JOUSSELLIN, M., WIART, R., “Impedance measurements for nickel deposition in sulfate and chloride electrolytes”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 119 (1), pp. 61-71, 1981.
- [46] CHASSAING, E., JOUSSELLIN, M., WIART, R., “The kinetics of nickel electrodeposition – inhibition by adsorbed hydrogen and anions”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 157 (1), pp. 75-88, 1983.
- [47] ZELLER, R. L., LANDAU, U., “Electrodeposition of Ni-P amorphous alloys – observations supporting the indirect mechanism of phosphorous incorporation”, *Journal of the Electrochemical Society*, v. 139 (12), pp. 3464-3469, 1992.
- [48] HARRIS, T. M., DANG, Q. D., “The mechanism of phosphorus incorporation during the electrodeposition of nickel-phosphorus alloys”, *Journal of the Electrochemical Society*, v. 140 (1), pp. 81-83, 1993.

- [49] ZENG, Y., ZHOU, S., “In situ surface Raman study of the phosphorus incorporation mechanism during electrodeposition of Ni-P alloys”, *Journal of the Electroanalytical Chemistry*, v. 469, pp. 79-83, 1999.
- [50] CROUSIER, J., HANANE, Z., CROUSIER, J-P., “A cyclic voltammetry study of the NiP electrodeposition”, *Electrochimica Acta*, v. 38 (2/3), pp. 261-266, 1993.
- [51] CROUSIER, J., HANANE, Z., CROUSIER, J-P., “Electrodeposition of NiP amorphous alloys. A multilayer structure”, *Thin Solid Films*, v. 248, pp. 51-56, 1994.
- [52] BREDAEL, E., CELIS, J. P., ROOS, J. R., “NiP electrodeposition on a rotating-disc electrode and in a jet cell: relationship between plating parameters and structural characteristics”, *Surface and Coatings Technology*, v. 58, pp. 63-71, 1993.
- [53] SAITOU, M., OKUDAIRA, Y., OSHIKAWA, W., “Amorphous structures and kinetics of phosphorous incorporation in electrodeposited Ni-P thin films”, *Journal of the Electrochemical Society*, v. 150 (3), pp. C140-C143, 2003.
- [54] POSTEK, M. T., HOWARD, K. S., JONHSON, A. H. *et al.*, “Scanning Electron Microscopy, a student’s handbook”, *Ladd Research Industries, Inc.*, Capitulo 4, pp. 69-113, 1980.
- [55] ELKHATABI, F., BENBALLA, M., SARRET, M. *et al.*, “Dependence of coating characteristics on deposition potential for electrodeposited Zn-Ni alloys”, *Electrochimica Acta*, v. 44, pp. 1645-1653, 1999.
- [56] KONDO, K., HINOTANI, S., OHMORI, Y., “Crystal structure and morphology of electrodeposited zinc-iron binary alloys”, *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 18, pp. 154-161, 1988.
- [57] MARDER, A. R., “The metallurgy of zinc-coated steel”, *Progress in Materials Science*, v. 45, pp. 191-271, 2000.
- [58] YANPING, L., JIXUN, W., “Electrodeposition of Zn-Fe alloy at high current densities”, *12th Proceedings of International Corrosion Congress, Houston, USA*, v. 1, pp. 16-23, 1993.

[59] FRAGATA, F. L., MUSSOI, C. S., MOULIN, C. F. *et al.*, “Influence of extender pigments on the performance of ethyl silicate zinc-rich paints”, *Journal of Coatings Technology*, v. 65 (816), pp. 103-109, 1993.

[60] PEETERS, P., HOORN, G. V. D., DAENEN, T. *et al.*, “Properties of electroless and electroplated Ni-P and its application in microgalvanics”, *Electrochimica Acta*, v. 47, pp. 161-169, 2001.

[61] DÍAZ, S. L., MATTOS, O. R., BARCIA, O. E. *et al.*, “ZnFe anomalous electrodeposition: stationaries and local pH measurements”, *Electrochimica Acta*, v. 47, pp. 4091-4100, 2002.

[62] DÍAZ, S. L., *Efeitos da adição de compostos orgânicos e formas moduladas de corrente sobre a resistência à corrosão de camadas finas de níquel obtidas por eletrodeposição*. Tese de M. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1988.