

Universidade Estadual de Campinas
Faculdade de Engenharia Mecânica
Departamento de Engenharia de Materiais

"Estudo do Processo de Eletrodeposição da Liga Zn-Fe"

Autor : Sidney Oswaldo Pagotto Júnior
Orientadora : Prof^a Célia Marina de Alvarenga Freire

Dissertação apresentada à Comissão de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Mecânica .

Nº de Publicação FEM
47194

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL
DA TESE DEFENDIDA POR Sidney Oswaldo
Pagotto Júnior E APROVADA PELA
COMISSÃO JULGADORA EM 04/10/1994
Célia Marina de Alvarenga Freire
ORIENTADOR

Campinas, 04 de outubro de 1994.

FICHA CATALOGRAFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA CENTRAL - UNICAMP

Pagotto Junior, Sidney Oswaldo

P149e Estudo do processo de eletrodeposicao da liga Zn-Fe / Sidney
Oswaldo Pagotto Junior. -- Campinas, SP : [s.n.], 1994.

Orientador : Celia Marina de Alvarenga Freire.

Dissertacao (mestrado) Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia Mecanica.

1*Eletrodeposicao. 2. Ligas de zinco. 1. Freire, Celia
Marina de Alvarenga. II. Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia Mecanica. III. Titulo.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

Tese de Mestrado

Título da Tese : "Estudo do Processo de Eletrodeposição da Liga Zn-Fe"

Autor : Sidney Oswaldo Pagotto Júnior

Orientador : Célia Marina de Alvarenga Freire

Aprovado por :



Profª. Drª. Célia Marina de Alvarnga Freire, Presidente



Prof. Dr. Rodney Bertazzoli



Profª. Drª. Zehbour Panossian

Campinas, 04 de outubro de 1994

Agradecimentos

Em especial à Prof^ª. Dr^ª. Célia Marina de Alvarenga Freire, pela orientação, amizade e dedicação durante todo meu mestrado.

Aos professores doutores Margarita Ballester Ferreira Santos e Rodnei Bertazzoli, pelas sugestões, discussões e auxílio no transcorrer deste trabalho.

A Cláudia Aoki e Rita Helena Buso Jacon, pelos serviços e auxílios técnicos prestados.

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

À todos meus amigos do Dema, em especial ao pessoal do laboratório de Tratamento de Superfícies, pela amizade e colaboração nas mais diversas ocasiões.

A Sidney e Vera

Resumo

Este trabalho tem por objetivo o estudo da eletrodeposição da liga Zn-Fe, assim como caracterizá-la do ponto de vista de suas propriedades físicas e mecânicas. A liga Zn-Fe é bastante conhecida no exterior, sendo comercialmente utilizada no Japão e na Europa.

Neste trabalho foi utilizado um banho à base de sulfatos, devido a sua não toxicidade, boa deposição e fácil manuseio. Foram obtidas e analisadas duas ligas, uma com Zn-1%Fe e outra com Fe-30%Zn.

Os banhos utilizados foram analisados através de voltametrias, buscando avaliar a influência de um e/ou outro componente nas reações eletroquímicas. A caracterização dos depósitos foi feita através de análise por um sistema de energia dispersiva (E.D.S.) e por difratometria de raios-X. A caracterização física foi obtida através de medidas de espessura, de dureza e da aderência da camada obtida, além de fotos da superfície dos revestimentos e da secção transversal do depósito. Procurou-se, ainda, avaliar o efeito de alguns parâmetros tais como pH, temperatura e aditivos na deposição.

Os resultados obtidos confirmaram o processo de deposição anômala da liga Zn-Fe. Verificou-se a influência de baixos pHs sobre o ferro, causando uma diminuição na eficiência de deposição deste; também observou-se a influência da evolução de hidrogênio na deposição da liga, afetando a morfologia do depósito e a eficiência do banho. A eficiência do banho rico em zinco variou entre 44% e 72%, de acordo com a espessura desejada.

Abstract

The purpose of this work is the study of Zn-Fe alloy electrodeposition process and do its characterization by means of physical and mechanical properties. Zn-Fe alloys are object of research in many countries , and have comercial applications specially in Japan and Europe.

This work used sulphate baths, because of its atoxic properties, easy manipulation and good deposition characteristics. Two types of alloys were analised : Zn-1%Fe and Fe-30%Zn.

Baths analisis was made by voltametry, to understand the influence of one or more elements on electrochemical reactions. Deposits characterization was made by energy dispersive system (E.D.S.) and by x-ray difratometry. Physical characterization was made by measurements of coating thickness, hardness and adhesion; photos of coating surface and cross section are analised too. The effects of pH, temperature , aditives and current density on coating composition were verified.

The results obtained are : anomalous electrodeposition process; low pHs affected efficiency of iron; Hidrogen evolution affected coating morfology and bath efficiency; zinc rich bath efficiency its beyond 44%-72% .

Índice

Capítulo 1 - Introdução	01
Capítulo 2 - Eletrodeposição de Metais	03
2.1 - Introdução	
2.2 - O Processo de Eletrodeposição	05
2.3 - Velocidade e Eficiência de Deposição	07
2.4 - Nucleação e crescimento do Depósito	11
2.5 - A Eletrodeposição do Zinco e suas Ligas	13
2.5.1 - Eletrodeposição de Revestimentos de Zinco	13
2.5.2 - Eletrodeposição de Ligas	15
2.5.3 - Eletrodepósitos à base da Liga Zn-Fe	16
	23
2.6 - Deposição a Dissolução Anódica	
2.7 - Ensaios para a Caracterização de Revestimentos	30
Capítulo 3 - Materiais e Métodos	
3.1 - Deposição Galvanostática	32
3.2 - Varredura de Potencial	34
3.3 - Medidas de Espessura e Dureza	35
3.4 - Análise Quantitativa e Qualitativa do Depósito	35
3.5 - Análise de Fases Presentes	36

Capítulo 4 - Resultados e Análise dos Resultados

4.1 - Introdução	37
4.2 - Análise de Voltamogramas	39
4.3 - Caracterização do Depósito	
4.3.1 - Avaliação da Espessura da Camada	53
4.3.2 - Avaliação da Eficiência do Banho	56
4.3.3 - Morfologia do Depósito	61
4.3.4 - Análise de Micro-Dureza Vickers	72
4.3.5 - Composição do depósito x Composição do Banho	77
4.3.6 - Efeito do pH na Composição do Depósito	80
4.3.7 - Análise de Difractogramas	85
4.3.8 - Ensaio de Aderência	87

Capítulo 5 - Conclusões

88

Sugestões para próximos trabalhos

89

Referências Bibliográficas

90

Capítulo 1

1-Introdução

Os processos de deposição de revestimentos metálicos são uma conhecida e eficiente maneira de proteção de chapas de aço contra a corrosão. No exterior, as indústrias automobilísticas utilizam milhares de toneladas/ano de chapas revestidas.

Um dos metais mais comumente utilizados no revestimentos de chapas de aço é o zinco, devido à sua excelente resistência à corrosão combinada com sua capacidade de proteção galvânica. Sua utilização vem de muito tempo; inicialmente as chapas eram pintadas com tintas ricas em zinco como forma de proteção contra corrosão, e posteriormente, através de métodos tais como imersão a quente, eletrodeposição, metalização, etc.

Nestes últimos anos, cresceu muito a utilização de revestimentos compostos a base de ligas de zinco, tais como Zn-Fe, Zn-Ni, Zn-Co, etc. De uma maneira geral, este tipo de revestimento tem apresentado resultados superiores aos obtidos com revestimentos a base de zinco puro, de tal forma que sua participação no mercado tem crescido significativamente.

O presente trabalho tem por objetivo estudar a eletrodeposição da liga Zn-Fe, assim como caracterizá-la do ponto de vista de suas propriedades físicas e mecânicas. A liga Zn-Fe é bastante conhecida no exterior, sendo comercialmente utilizada no Japão e na Europa. Sua boa soldabilidade e excelente resistência à corrosão, aliada a larga faixa de composição em que pode ser obtida, fazem dela objeto de interesse de pesquisadores de vários países.

Para este trabalho, foi escolhido um banho à base de sulfatos devido a sua não toxicidade, boa deposição e fácil manuseio. Os banhos utilizados foram analisados através de voltametrias, buscando avaliar a influência de um e/ou outro componente nas reações eletroquímicas.

A caracterização quanto à composição dos depósitos foi feita através de análise por um sistema de energia dispersiva (E.D.S.) e por difratometria de raios-X. A caracterização física foi obtida através de medidas de espessura , de dureza e da aderência da camada obtida, além de fotos da superfície dos revestimentos e da secção transversal do depósito. Procurou-se, ainda, avaliar o efeito de alguns parâmetros tais como pH , temperatura e aditivos na deposição.

Capítulo 2 -Eletrodeposição de Metais

2.1 - Introdução

Os processos de revestimentos de chapas são uma maneira eficiente de protegê-las e evitar perdas por corrosão. Em 1985, estas perdas representaram um custo anual de 167 bilhões de dólares a nível mundial [01]. Nos últimos anos, a indústria tem procurado desenvolver processos que melhorem o desempenho destes revestimentos , tanto do ponto de vista da resistência `a corrosão quanto de suas propriedades mecânicas, de maneira a obter uma maior vida útil para os componentes revestidos. Procura-se ainda desenvolver processos que aliem custos menores a uma maior eficiência. Entre os métodos descritos anteriormente para este fim, pode-se destacar a eletrodeposição.

O processo de eletrodeposição consiste em se depositar uma camada metálica aderente sobre um eletrodo com o propósito de assegurar propriedades e/ou dimensões diferentes daquelas do metal base [02]. Estes depósitos podem ter a finalidade de decorar, proteger contra a corrosão, mudar as dimensões do substrato, promover propriedades elétricas e magnéticas, melhorar a soldabilidade, diminuir o atrito para processos de conformação, etc [03].

No caso da resistência `a corrosão, uma das principais aplicações destes revestimentos eletrodepositados está na proteção de chapas para a indústria automobilística. Existem dois tipos principais de corrosão que atingem as carrocerias dos carros [04]: uma é a corrosão do tipo perfurante, quando a ferrugem em chapas de aço se inicia no interior da superfície do painel, penetra a chapa e, eventualmente, aparece na superfície da chapa. Este tipo de corrosão geralmente ocorre em locais onde existe dificuldade de aplicação do revestimento protetor devido ao acesso limitado, ou a fendas que capturam pó, sal, e outras sujeiras.

O outro tipo é a corrosão cosmética : este termo é aplicado para ataques que se iniciam na superfície externa do painel, geralmente em

regiões onde a pintura foi danificada. Embora este tipo de corrosão possa se tornar perfurante, sua principal característica é a aparência. Usualmente, este tipo de corrosão segue o seguinte padrão : aparecimento de ferrugem vermelha em trincas, com posterior empolamento da pintura quando ocorre descolamento da tinta e descolamento do revestimento, e finalmente o lascamento , quando saem pedaços de tinta e de chapa corroídos, devido ao impacto de pedras e outras causas [04] . Processos de revestimento contínuo , como mostrado na figura 2.1, procuram proteger as chapas destas formas de corrosão.

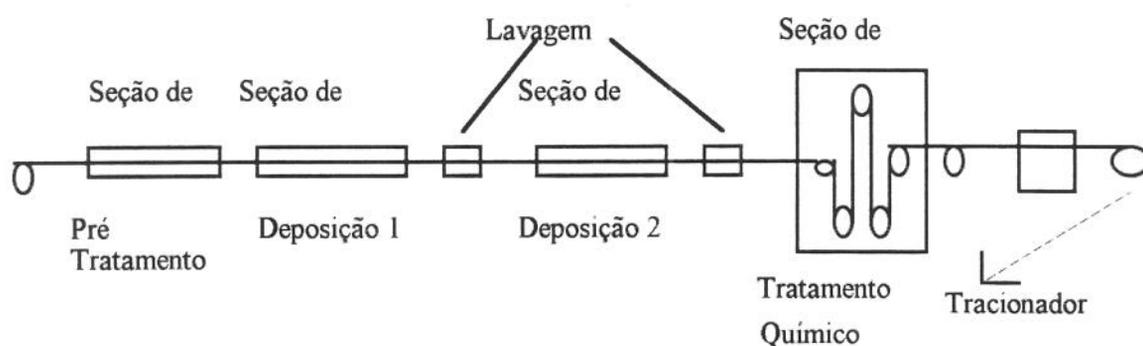


Figura 2.1 - Linha de Eletrodeposição - esquema simplificado [04].

Os revestimentos podem ser anódicos ou catódicos. No caso dos revestimentos anódicos, utilizados largamente para proteger materiais ferrosos , geralmente são de zinco, alumínio ou cádmio . Sua proteção é catódica, isto é, o revestimento corrói-se preferencialmente, protegendo o substrato. Já no caso de revestimentos catódicos, comumente a base de níquel ou cromo, por serem mais nobres que seus substratos apresentam maior resistência à corrosão; por outro lado produzem corrosão acentuada e penetrante em descontinuidades do substrato[05].

Revestimentos contínuos a base de zinco e suas ligas apresentam boa resistência à corrosão; no caso específico de depósitos finos as ligas de zinco apresentam melhores resultados se comparadas aos depósitos de zinco puro [04].

2.2 - O Processo de eletrodeposição

O processo de eletrodeposição pode ser dividido em várias etapas, que vão da recepção do metal a ser revestido até o metal já revestido. A figura 2.2 apresenta esquematicamente um procedimento de eletrodeposição total.

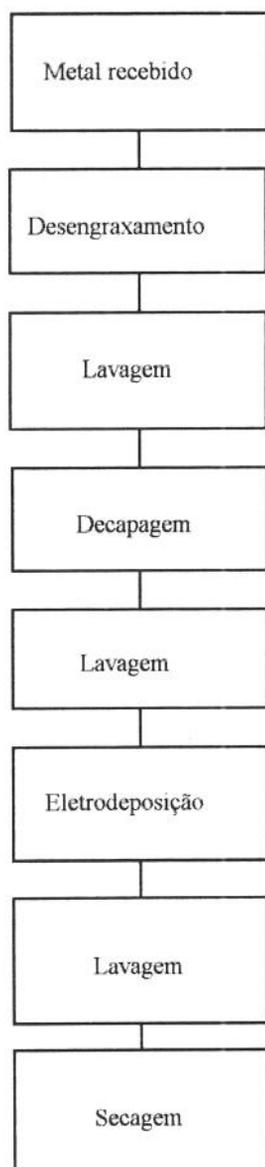


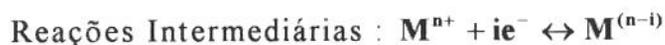
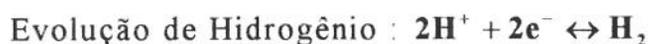
Figura 2.2 -Fluxograma de revestimento de metais por eletrodeposição [06].

Através da transferência de cargas entre a solução (ou eletrólito) e o cátodo, ocorre uma reação de redução na superfície deste, conforme a reação seguinte :

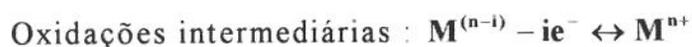
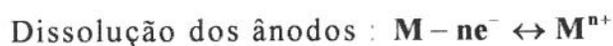


As principais reações que ocorrem durante um processo de eletrodeposição são [07]:

Reações no cátodo :



Reações no ânodo :



2.3 - Velocidade e eficiência de deposição

Sem dúvida alguma, a reação mais importante de um processo de eletrodeposição é a deposição do metal. Entretanto, não se pode desprezar os efeitos da evolução de oxigênio e hidrogênio. No caso da evolução de hidrogênio, esta surge como uma reação concorrente, isto é, ela compete com o metal a ser depositado causando perda de eficiência, uma vez que, ao se adsorver na superfície do cátodo impossibilita a deposição do metal, ao mesmo tempo em que consome a corrente de deposição. Em virtude disto, ensaios como o de voltametria cíclica são importantes para se verificar os potenciais de evolução destes elementos, assim como sua influência durante a eletrodeposição.

Outro fator importante a ser considerado é a velocidade com que a solução consegue repor os íons que vão sendo consumidos na superfície do cátodo. Os principais parâmetros que governam a velocidade do processo de eletrodeposição são: o transporte de íons através da solução, também chamado de transporte de massa, e a velocidade na qual ocorre a troca de elétrons na superfície do eletrodo. Desta maneira, considera-se que a velocidade do processo será limitada pelo parâmetro mais lento. Se o eletrólito consegue repor os íons a medida que estes se reduzem na superfície do cátodo, considera-se que a velocidade do processo será controlada pela troca de elétrons. Por outro lado, se a eficiência na troca de elétrons causar uma queda na eficiência do eletrólito em suprir a superfície a ser revestida com os íons do(s) metal (ais), então considera-se que está ocorrendo um regime controlado pelo transporte de massa, isto é, a falta de íons está tornando esta etapa mais lenta, e portanto controlando a velocidade geral do processo [07].

Quando ocorre esta dificuldade em repor satisfatoriamente estes íons, surge uma camada com diferentes concentrações entre a solução e a superfície do cátodo. Um perfil da variação de concentração neste filme pode ser vista na figura 2.3 [07].

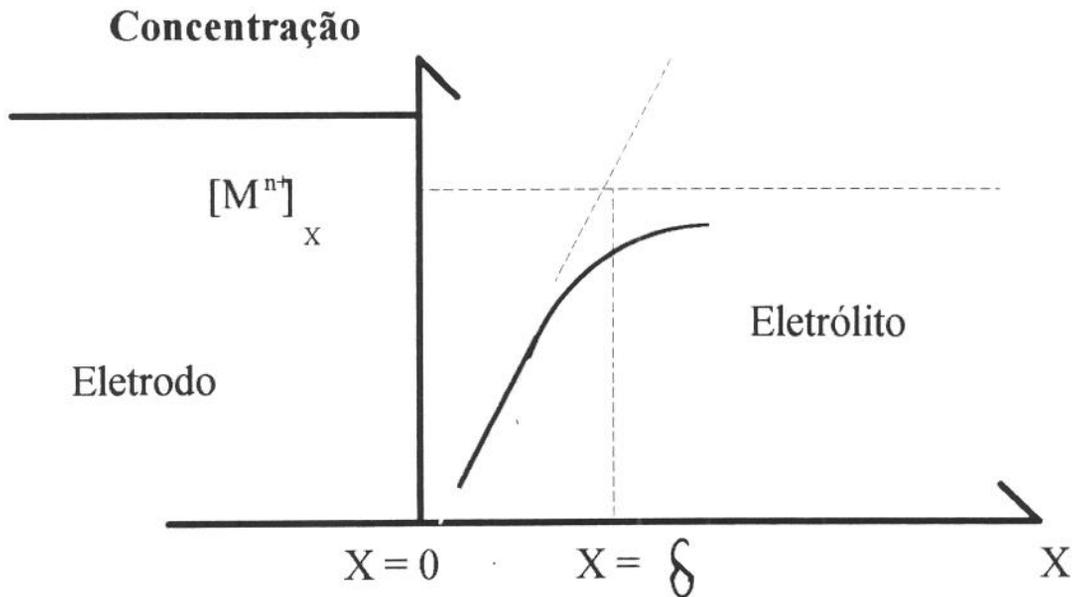


Figura 2.3 - Perfil de Concentração Iônica na interface Cátodo/Solução[07].

Como pode ser observado no gráfico da figura anterior, a medida em que se aproxima do cátodo, a concentração de íons diminui em relação à concentração do meio do eletrólito. Pode-se explicar este fato da seguinte maneira: a remoção dos íons metálicos do filme adjacente ao cátodo devido ao processo de deposição reduz a concentração do metal, o que por sua vez reduz a densidade da solução na região próxima ao cátodo, além de criar um gradiente de concentração. A diferença de densidades entre a solução no meio do eletrólito e na superfície do cátodo produz uma agitação por convecção. O gradiente de concentração, por sua vez, promove a difusão de íons do meio da solução para a superfície do eletrodo [08].

Um esquema mostrando o transporte de íons metálicos até o cátodo pode ser visto na figura 2.4 [08]. Nesta figura, pode-se observar a migração dos íons para o cátodo por atração elétrica através de uma região da solução de concentração uniforme (1); também é possível observar o processo de difusão com os íons atravessando a região onde o eletrólito sofre agitação por convecção (2) e a camada estagnada (3), para formar o depósito (4), ao se depositar no substrato (5).

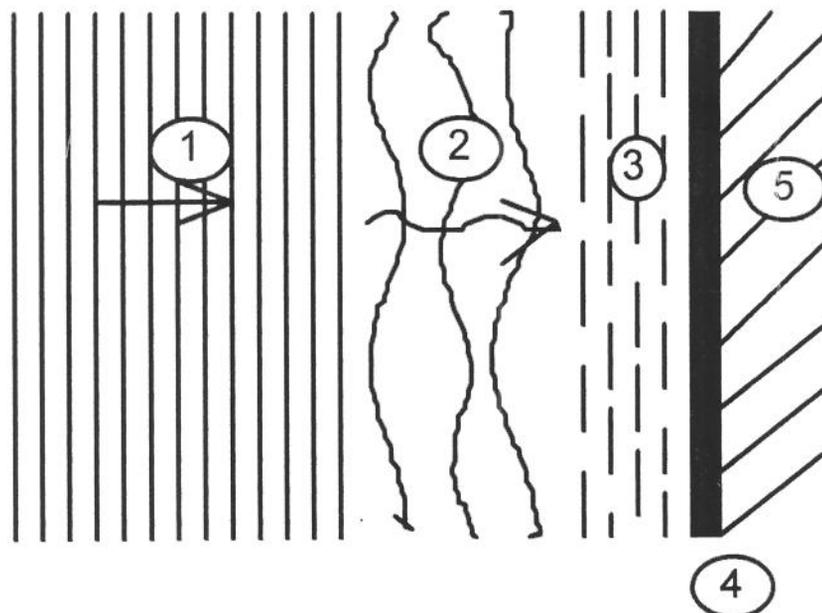


Figura 2.4 - Transferência de íons metálicos para o cátodo. Migração, convecção e difusão [08].

Se por outro lado considera-se que o processo está sendo controlado pela troca de elétrons na interface eletrodo-eletrólito, pode-se descrever isto como :

$$C[0,t] = C[x,t]_{x \geq \delta} \quad (2.1)$$

Desta forma, a velocidade geral da reação será :

$$v = kC[0,t]_{\text{solução}} \quad (2.2)$$

Defini-se k como a constante da velocidade de reação, no momento em que a troca de elétrons determina a velocidade total. A partir do momento em que o transporte de massa torna-se a etapa principal, a velocidade de reação será proporcional ao gradiente de concentração naquele determinado instante ;

$$v = \frac{(C[0,t] - C[x,t]_{x \geq \delta})}{\delta} D \quad (2.3)$$

Sendo D o coeficiente de difusão de íons através da camada de difusão (δ). De qualquer forma, tanto para o controle por transporte de massa como por troca de elétrons, a velocidade da reação sempre poderá ser escrita através da Lei de Faraday :

$$v = \frac{j}{nF} \quad (2.4)$$

Onde j é a densidade de corrente total, n é o número de elétrons envolvidos na reação e F é a constante de Faraday.

Em um processo de eletrodeposição, como já foi dito anteriormente, ocorrem várias reações ao mesmo tempo. Sendo assim, a corrente total que circula pelo sistema será dividida entre estas reações, de maneira que a reação de deposição do metal não contará com 100% dela. Defini-se então a eficiência catódica como a razão entre quantia da corrente realmente utilizada para a deposição do metal e a corrente total, ou seja;

$$EC = \frac{i_M}{i_T} \quad (2.5)$$

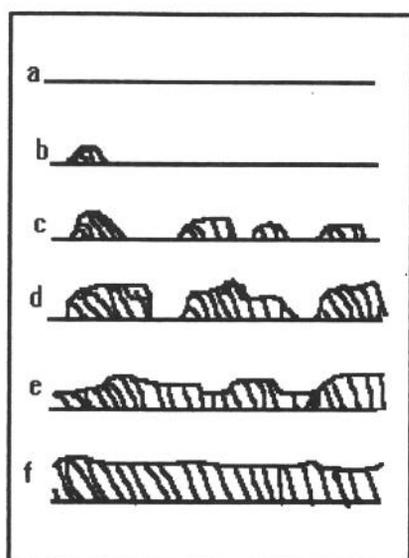
2.4 - Nucleação e Crescimento do Depósito

A formação da camada de revestimento metálico pode ser explicada da seguinte maneira : inicialmente, deve-se considerar que o processo de nucleação se dá de forma heterogênea, devido a dificuldade em se obter uma superfície livre de defeitos superficiais, defeitos estes que servem como pontos de nucleação.

A partir destes pontos de nucleação (e proporcionalmente a eles) os íons em solução se adsorvem na superfície do cátodo; durante este processo ocorre uma transferência de elétrons, e o íon passa a ser um ad-átomo, quando então ele se difunde pela superfície para se juntar em agregados de ad-átomos e formar um núcleo termodinamicamente estável. A partir deste ponto, ele cresce com a adição de mais ad-átomos, até que começa a haver a intersecção destes núcleos; ao final, a camada se torna contínua e passa a haver um espessamento desta.

A figura 2.5 apresenta uma sequência de nucleação e crescimento, partindo de um substrato polido e chegando a um revestimento uniforme e espesso .

Embora possa parecer simples, há toda uma teoria termodinâmica por detrás do fenômeno de nucleação e crescimento. Como a ênfase neste trabalho não são os aspectos termodinâmicos da deposição da liga Zn-Fe, a explicação anterior é suficiente para entender como o revestimento é obtido.



a - Superfície Polida

b - Primeiro Núcleo Estável

c - Crescimento e Formação de Novos Núcleos

d - Intersecção de Núcleos

e - Camada Totalmente Fechada

f - Espessamento da Camada

Figura 2.5 - Nucleação e crescimento de um depósito [07].

2.5 - A Eletrodeposição do zinco e suas ligas

2.5.1 - Eletrodeposição de revestimentos de zinco

No caso específico de carrocerias automotivas, um dos metais mais comumente utilizados no revestimentos destas chapas é o zinco. Aços pré-revestidos têm sido cada vez mais usados na indústria automobilística com o objetivo de aumentar a resistência à corrosão [09].

As principais razões da utilização do zinco como revestimento na proteção contra a corrosão são as seguintes : bom desempenho na maioria das condições atmosféricas, apresenta baixa taxa de corrosão devido ao recobrimento destas descontinuidades por seus produtos de corrosão e oferece proteção galvânica ao aço nas descontinuidades do revestimento. Além disto, o produto de corrosão do zinco protege o metal base [10].

Atualmente os dois principais processos para revestimentos à base de zinco são a imersão à quente e a eletrodeposição. A imersão a quente é um processo onde a chapa é mergulhada em um banho de zinco fundido; ao ser retirada, o zinco líquido a alta temperatura adere à superfície da chapa que, ao se resfriar, adere a ela. Os revestimentos obtidos desta maneira apresentam menor ductilidade devido à formação de uma camada de liga Fe-Zn de características frágeis na interface substrato/revestimento [11]. Este processo é também conhecido como Galvanização.

A eletrodeposição é um processo onde o zinco, presente na forma de íons em solução, deposita-se na superfície do metal, que no caso funciona como o cátodo de uma pilha galvânica. Outros processos também utilizados comercialmente são o processo de aspersão térmica (metalização), sherardização e revestimento por tinta rica em zinco [05].

Inicialmente, as chapas eram pintadas em seu interior com tintas ricas em zinco, mas isto trazia problemas na hora de conformar estas chapas, pois o processo de estampagem acarretava trincas na pintura; nestes locais o revestimento deixava a chapa exposta, ocorrendo

rapidamente a corrosão. Considerando o problema já comentado anteriormente da fragilidade da camada de intermetálicos formada no processo de galvanização, pode-se afirmar que para chapas que necessitam ser revestidas e conformadas, o melhor processo é a eletrodeposição.

As principais características de revestimentos de zinco obtidos por eletrodeposição são : possuem boa aderência quando comparados a outros revestimentos eletrodepositados; a espessura em geral varia de 2 a 40 μm ; camadas mais espessas são possíveis mas é necessário avaliar sua viabilidade econômica devido ao tempo de deposição exigido; apresentam um revestimento uniforme, com um aspecto semelhante ao do aço; aços revestidos apresentam excelente conformabilidade devido a boa ductilidade do depósito e são frequentemente usados como base para tintas por apresentar uma superfície com boa aderência.

Até a década de 70, a maioria das deposições era feita através de banhos a base de cianetos. Atualmente, está ocorrendo uma substituição dos banhos eletrodepositados de zinco à base de cianetos por banhos à base de cloretos e sulfatos [12], devido ao seu melhor desempenho e menor toxicidade. Como pode ser verificado nos gráficos da figura 2.6, o panorama mudou sensivelmente nestes últimos anos.

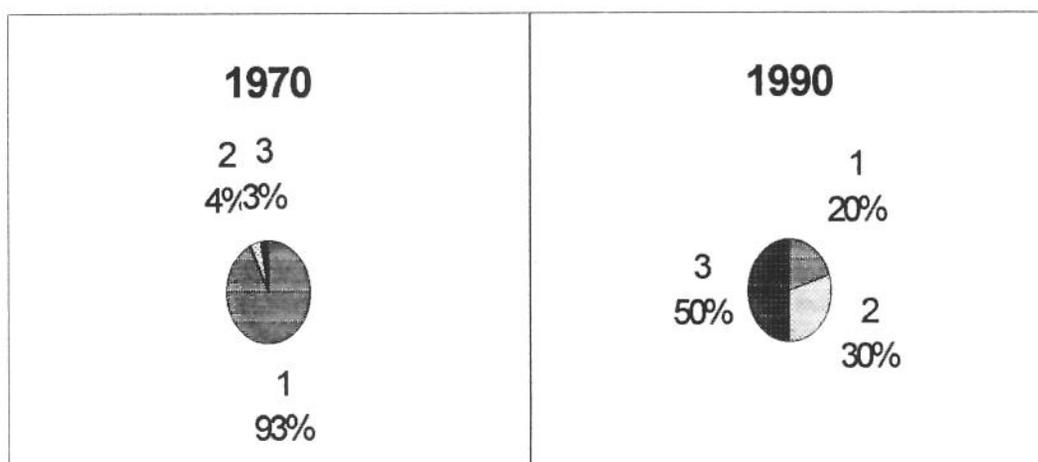


Figura 2.6 - 1- Banhos Cianídricos; 2- Banhos Alcalinos Não-Cianídricos; 3- Banhos a base de Cloretos [12].

2.5.2 - Eletrodeposição de ligas

Até o momento, comentou-se o processo de eletrodeposição como se apenas um metal estivesse sendo depositado. Embora os revestimentos à base de metais puros apresentem resultados satisfatórios, atualmente há uma tendência mundial em utilizar a codeposição de metais como uma maneira de aumentar a eficiência dos depósitos na proteção contra a corrosão.

Os depósitos à base de ligas tendem a ser mais específicos, isto é, acentuam uma propriedade desejada, embora apresentem, geralmente, propriedades superiores às dos depósitos a base de metais puros.

A melhora na qualidade dos depósitos pode ser explicada pelo fato de codepósitos apresentarem uma granulação mais fina, o que os torna detentores de melhores propriedades mecânicas, como dureza e resistência ao desgaste. Também apresentam melhor resistência à corrosão, podendo apresentar propriedades óticas, elétricas e magnéticas de acordo com a liga desenvolvida. Embora haja um grande número de ligas binárias e ternárias que podem ser obtidas a partir de metais puros, as dificuldades envolvidas na tarefa de desenvolver as condições adequadas para a deposição destas acaba por limitar as ligas depositáveis a um número relativamente pequeno [13].

Codepósitos em geral possuem uma aparência mais brilhante se comparados a monodepósitos, devido a seu menor tamanho de grão. Também sua cor pode variar de acordo com as condições do depósito. A dureza dos codepósitos é superior à dos depósitos comuns, sendo importante saber que esta dureza é equivalente à dureza de ligas obtidas pelos processos metalúrgicos comuns. Algumas das ligas exibem fenômeno semelhante ao endurecimento por precipitação, onde o metal apresenta um maior grau de dureza devido ao escoramento de seus contornos de grão pelo crescimento de partículas de precipitados.

2.5.3 - Eletrodepósitos à base da liga Zn-Fe

O primeiro processo de deposição de ligas à base de ferro e zinco é citado por Brenner [14] como da autoria de *Jepson et al.*[15-17], e foi desenvolvido com o apoio da Associação de Pesquisa de Metais Não ferrosos Britânica, a partir de banhos de sulfato. Desde então, desenvolveu-se uma larga gama de banhos à base de sulfatos, cloretos e cianetos.

Atualmente, uma grande variedade de processos de deposição é conhecida, permitindo a obtenção de vários tipos de revestimentos, de acordo com a necessidade do cliente. Muitos destes processos foram desenvolvidos na Europa e no Japão, onde revestimentos a base de ligas de zinco já vem sendo utilizados a vários anos. Em seu trabalho, *Grady* [18] compara os revestimentos de ZnCo, ZnNi e ZnFe. Para condições específicas de utilização com umidade e salinidade, indica o uso de revestimentos Zn-Fe cromatizados.

Os processos visando a obtenção de revestimentos Zn-Fe atualmente são baseados em eletrólitos alcalinos e não cianídricos, compostos basicamente de soda, zinco, ferro, um sistema complexante para solubilizar o ferro e os aditivos necessários para a obtenção de um depósito uniforme e brilhante [12]. Os depósitos em geral apresentam de 0,3% a 0,9% Fe. Atualmente a maioria das aplicações para o revestimento Zn-Fe requer uma cromatização posterior. Peças com 8 μm de Zn-Fe cromatizadas submetidas a ensaios de névoa salina resistem 200 horas até o surgimento de corrosão branca e 1000 horas até a corrosão vermelha aparecer. Outro dado importante é que ligas Zn-Fe, assim como Zn-Co, apresentam boa resistência a combustíveis a base de metanol, apresentando inclusive resultados comparáveis ao do aço inoxidável, a um custo menor. Algumas das aplicações dos revestimentos Zn-Fe incluem componentes do sistema de combustível, componentes do chassi, etc.

Entre outros meios para a obtenção de revestimentos de Zn-Fe, utiliza-se o processo Sherardização e o processo Galvannealing. O

processo de Sherardização consiste em aquecer o metal a ser revestido a uma temperatura abaixo do ponto de fusão do zinco e mergulha-lo em pó de zinco, de maneira que ocorra difusão do zinco através da superfície da peça a ser revestida. No processo "Galvannealing", um revestimento obtido por eletrodeposição ou galvanização é aquecido de maneira a alterar as fases presentes, conforme o desejado [19].

Depósitos de Zn-Fe obtidos por eletrodeposição apresentam as seguintes vantagens : possuem boa soldabilidade, excelente resistência à corrosão e aços para estampagem profunda podem ser revestidos sem perda de propriedades. Além disto, a liga apresenta uma grande faixa de composição onde pode ser obtida [09].

Ligas Zn-Fe apresentam um desempenho superior a revestimentos de Zn puro contra a corrosão, porque ao introduzir-se Fe no revestimento de Zn aumenta-se o potencial deste , aumentando sua resistência à corrosão. É importante notar que o valor do potencial do revestimento não deve ser aumentado a ponto de se aproximar do potencial da chapa a ser revestida ; se isto ocorre perde-se todo o valor protetivo do revestimento pois deixa de existir proteção galvânica. Segundo *Loar*[20], para valores maiores que 0,8% de ferro na composição do depósito, a resistência deste já começa a cair.

Os resultados da análise da corrosão feita por *Vasquez and Damborena* [21] ocorrida em postes elétricos localizados na zona rural, revestidos por Zn e por Zn-Fe pelo processo de imersão a quente, após 18 a 19 anos de exposição, mostram que os postes revestidos pela liga apresentaram melhor resistência à corrosão que os revestidos por zinco puro, comprovando o que foi dito anteriormente.

Atualmente, revestimentos de Zn-Fe eletrodepositados em chapas de aço são largamente utilizados na indústria automobilística. Segundo *Bottari* [22], foram utilizados 300.000 litros de Zn-Fe alcalino no Japão em 1992. Segundo o mesmo autor, o revestimento de zinco-ferro Alcalino (REFLECTALLOY 100 Fr) foi introduzido na França em 1990 por *Frappaz*

(sem ref.). Alguns países como o Japão, chegaram a desenvolver processos de eletrodeposição onde o aço é revestido por uma dupla camada Fe-20%Zn/Zn-20%Fe, sendo que a primeira, rica em ferro e mais espessa, tem como papel melhorar a adesão de tintas, e a segunda, mais fina e rica em zinco, garante as boas propriedades anti-corrosivas do revestimento [09]. Suas principais propriedades são a excelente base para aderência da pintura e alta resistência à corrosão. Sua principal característica de deposição deve-se ao fato de ser um processo de deposição anômala.

Em uma eletrodeposição, ao se depositar dois ou mais metais, o metal mais nobre tende a se depositar preferencialmente. A deposição anômala é caracterizada pelo fato do metal menos nobre depositar-se preferencialmente, de maneira que, ao plotar-se um gráfico de (%) de metais no banho contra (%) de metais no depósito, a curva tende a indicar a presença de uma quantidade maior do metal menos nobre no depósito proporcionalmente a sua participação no banho. Para este caso específico , tem-se então a deposição preferencial do zinco , que é o elemento menos nobre ($E = - 0,76 \text{ V}$), em detrimento do elemento mais nobre, no caso o ferro ($E = - 0,44 \text{ V}$) .

O aspecto mais importante na deposição anômala é a variação da composição da liga de acordo com a densidade de corrente. Para o caso de uma liga Zn-Co, inicialmente para baixos valores de densidade de corrente ($< 0,1 \text{ A/dm}^2$) , tem-se uma deposição do tipo normal. À medida que estes valores aumentam , passa-se por uma região de transição ; finalmente , para valores mais altos ($> 0,1 \text{ A/dm}^2$) , ocorre a deposição anômala [23]. Desta forma, as características gerais da deposição não seguem o padrão comum para as deposições normais, mas possuem características próprias, que variam de acordo com os metais empregados.

Para a obtenção de camadas com boas características físicas e mecânicas é necessário um controle dos parâmetros que influem na deposição, comumente chamados de variáveis do banho e de composição, além de mais alguns fatores que serão posteriormente descritos.

As variáveis do banho são as seguintes: concentração dos metais a serem depositados no eletrólito, concentração de complexantes, pH do banho, presença de agentes de adição e sais condutores.

A figura 2.7 mostra a porcentagem de ferro no depósito em função da composição do banho. Por CRL entenda-se a linha de referência, onde se plotados os pontos (x,y) os valores do eixo x são iguais aos valores do eixo y. Assim, se não houvesse diferenças entre a composição do banho e do depósito, a curva obtida seria idêntica a CRL. Como pode-se observar, as curvas inclinam-se todas para baixo da CRL, o que indica que as ligas depositadas são mais pobres em ferro comparativamente ao banho onde foram obtidas. A influência da densidade de corrente também pode ser vista na figura 2.7 ; quanto maior a densidade utilizada, mais perto da CRL está a curva obtida, significando que, neste caso, maiores densidades de corrente favorecem a deposição do ferro [24].

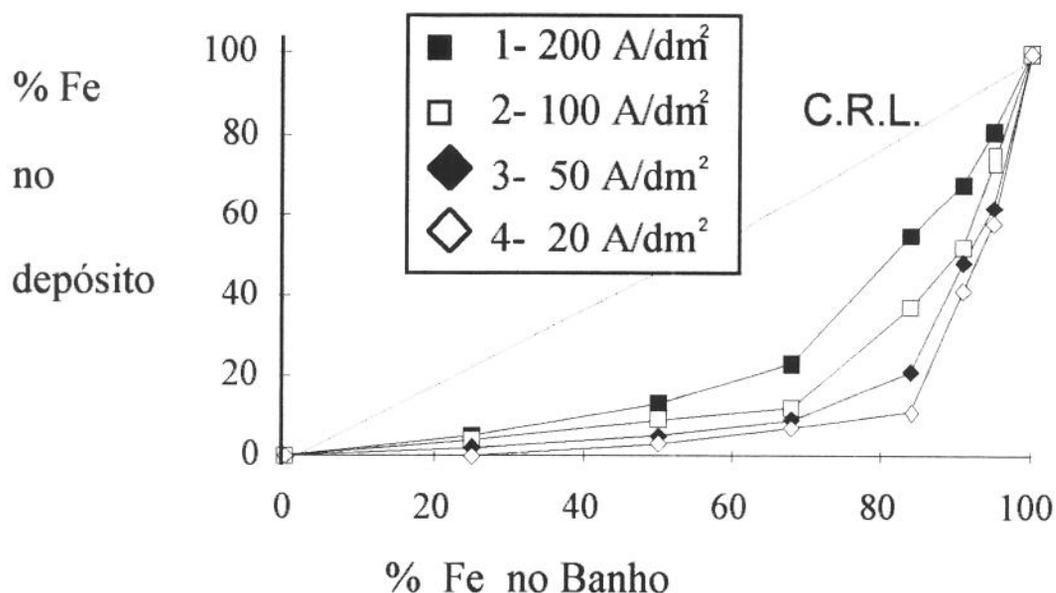


Figura 2.7 - Porcentagem de Fe no depósito vs porcentagem de Fe no banho [24].

Para o caso do pH do banho Fe-Zn, este tende a ser mais favorável ao zinco para banhos mais ácidos. À medida em que o banho passa a ser menos ácido, o depósito tende a apresentar um enriquecimento em ferro devido ao aumento da eficiência da deposição do mesmo [25]. A presença

de complexantes, aditivos e sais condutores varia de acordo com o depósito desejado, podendo favorecer um ou outro elemento.

As principais variáveis de operação são: densidade de corrente, temperatura e agitação do banho. No caso da densidade de corrente, de maneira geral seu aumento acarreta um correspondente acréscimo na porcentagem de deposição do elemento menos nobre. Como para a liga Fe-Zn a deposição é anômala, tal constatação deve ser vista com reservas, pois como foi visto na figura 2.7, naquele caso o elemento favorecido foi o ferro. Tomando outro exemplo, como o banho alcalino descrito por *Loar* [20], tem-se neste caso uma queda na quantidade de ferro do depósito em função do aumento da densidade de corrente. Assim, a densidade de corrente parece exercer diferentes funções, de acordo com o modo como a deposição foi feita.

Outro exemplo interessante do que foi dito pode ser visto na figura 2.8 [24], onde se tem uma variação da eficiência da corrente em função da densidade de corrente do cátodo, para diferentes banhos. Observa-se que os banhos ricos em ferro apresentam um aumento de eficiência com o aumento da densidade de corrente, o mesmo não acontecendo para os banhos ricos em zinco, onde a eficiência se mantém ou cai. Os números no gráfico são para os banhos com a composição descrita na tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Composição dos banhos [24]

	Fe (mol/l)	Zn (mol/l)
0	-	1,500
1	1,000	1,000
2	0,750	0,750
3	1,000	0,500
4	1,000	0,200
5	1,000	0,100
6	1,000	0,050
7	0,375	1,125
8	1,500	-

O efeito da temperatura na composição da camada depositada deve-se a mudanças que ela provoca no processo, como por exemplo: no potencial de equilíbrio, na polarização, na concentração de metal na região do cátodo e na eficiência da corrente do cátodo. Destes, os mais importantes são a polarização e a concentração.

O aumento da temperatura causa um aumento na concentração de metal na camada de difusão do cátodo, devido a um aumento na taxa de difusão e convecção. Uma vez que o aumento na concentração de metal na interface cátodo/eletrólito favorece o metal que já está se depositando preferencialmente, para deposições anômalas ocorreria um aumento na deposição do metal menos nobre [25].

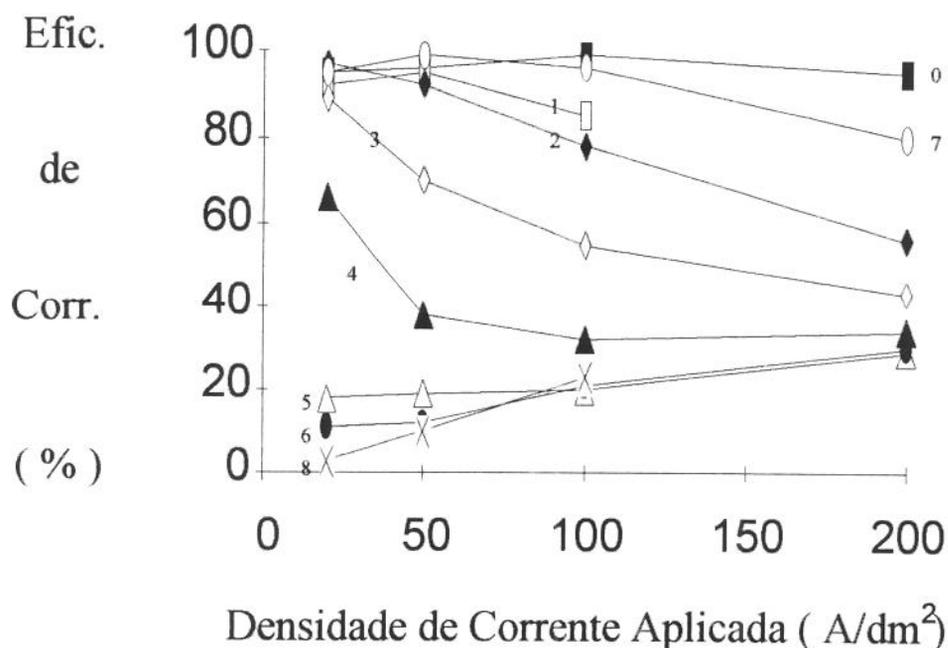


Figura 2.8 - Eficiência de Corrente Catódica versus Densidade de Corrente [24]

Por outro lado, a queda da polarização que ocorre com o aumento da temperatura deve ser maior para o metal mais nobre, de maneira que polarização e concentração exercem efeitos contrários na codeposição anômala, tornando difícil uma previsão generalizada sobre que elemento

terá sua deposição favorecida. No trabalho de *Loar*[20], por exemplo, o aumento na temperatura provoca um aumento na quantidade de ferro depositado.

A agitação do banho provoca uma diminuição da camada de difusão do cátodo, aumentando a concentração de íons metálicos na camada de difusão, além de aproximar a concentração de íons metálicos na camada de difusão da concentração de íons metálicos do meio do banho. Considera-se que a composição da camada obtida varia de maneira significativa com a agitação do banho, pois o processo de deposição está sendo controlado pela difusividade.

Além destas variáveis já citadas, existem outras tais como a eficiência da corrente do cátodo (importante do ponto de vista econômico), a geometria do objeto a ser revestido, a superfície do cátodo, entre outras [2/3].

2.6 -Deposição e Dissolução Anódica

Uma das técnicas utilizadas para o estudo da eletrodeposição metálica é a técnica de Varredura Potenciodinâmica. A técnica potenciodinâmica consiste em correlacionar o potencial e a corrente, de maneira a conseguir estabelecer um padrão de comportamento para as curvas dentro de cada eletrólito analisado. Para uma análise adequada destas curvas, inicialmente será demonstrada a equação de Butler-Volmer, para partindo de uma interpretação teórica das curvas, entender o comportamento das curvas obtidas experimentalmente.

As reações que ocorrem nos eletrodos são reações heterogêneas, envolvendo o eletrólito e o eletrodo(cátodo ou ânodo). Inicialmente, pode-se descrever a reação em um eletrodo da seguinte forma :



Onde (**O**) é a espécie oxidada, (**R**) a espécie reduzida e (*n*) o número de elétrons envolvidos na reação [26]. A reação direta de redução ocorre a uma velocidade V_d , que deve ser proporcional à concentração de **O** presente na superfície do cátodo. Assim, podemos definir como $C_o(x,t)$ a concentração de **O** a uma distância *x* do cátodo em um determinado instante *t*, e como $C_o(0,t)$ a concentração de **O** na superfície do cátodo. A constante de equilíbrio *k* representa a proporcionalidade entre a velocidade da reação direta e a concentração da espécie oxidada, o que significa que :

$$V_d = k_d C_o(0,t) = \frac{i_c}{n.F.A} \quad (2.7)$$

Onde V_d é a velocidade em que ocorre a reação, k_d é a constante de velocidade da reação direta, i_c é a corrente catódica, *F* é a constante de Faraday e *A* é a área da superfície do cátodo exposta. A velocidade da reação catódica depende, principalmente, da eficiência na transferência de

massa do eletrólito para o cátodo e da velocidade de troca de elétrons na superfície do mesmo. A reação inversa pode ser escrita como :

$$V_i = k_i C_r(0,t) = \frac{i_a}{n.F.A} \quad (2.8)$$

Onde i_a é a corrente anódica e $C_r(0,t)$ é a concentração da espécie reduzida. Desta forma pode-se definir a velocidade geral do processo como sendo :

$$V = V_d - V_i = k_d C_o(0,t) - k_i C_r(0,t) = \frac{i}{n.F.A} \quad (2.9)$$

E, finalmente :

$$i = i_c - i_a = n.F.A[k_d C_o(0,t) - k_i C_r(0,t)] \quad (2.10)$$

A equação 2.10 e outras equações obtidas a partir dela são conhecidas como formulações de Butler-Volmer [26]. Da teoria do complexo ativado, podemos escrever k_d e k_i da seguinte maneira :

$$k_d = k_o e^{-\beta n f (E - E_o')} \quad (2.11)$$

$$k_i = k_o e^{(1-\beta) n f (E - E_o')} \quad (2.12)$$

Onde :

β = fator de simetria

k_o = constante padrão de velocidade

E = força eletromotriz da reação (f.e.m.)

E_o' = potencial de equilíbrio padrão do eletrodo

E f nos é dado a partir da seguinte fórmula :

$$f = \frac{F}{RT} \quad (2.13)$$

Onde T representa a temperatura e R a constante geral dos gases.

Nas equações 2.11 e 2.12 , o fator de simetria β varia da forma $0 < \beta < 1$, e $\beta nf(E - E'_o)$ representa a quantia em que a barreira de energia no processo de eletronação (reação de transferência de carga elétrica do íon na solução para o eletrodo) é diminuída, ao passo que $(1 - \beta)nf(E - E'_o)$ representa ao aumento de energia no processo de de- eletronação (reação de transferência de carga elétrica do metal para a solução). Substituindo as equações 2.11 e 2.12 na equação 2.10, teremos:

$$i = nFAk_o \{C_o(0,t) \exp[-\beta nf(E - E'_o)] - C_r(0,t) \exp[(1 - \beta)nf(E - E'_o)]\} \quad (2.14)$$

A equação acima descrita é uma das formas da equação de Butler-Volmer. Se considerarmos que no equilíbrio a corrente total do sistema é igual a zero, podemos reescrever a equação 2.14 da seguinte forma :

$$C_o(0,t) \exp[-\beta nf(E_{eq} - E'_o)] = C_r(0,t) \exp[(1 - \beta)nf(E_{eq} - E'_o)] \quad (2.15)$$

e, rearranjando os termos desta equação :

$$\frac{C_o(0,t)}{C_r(0,t)} = \exp[-\beta nf(E_{eq} - E'_o)] \quad (2.16)$$

Temos a equação de Nernst escrita na forma exponencial. Se além disto considerar-se que a reação está em equilíbrio, de maneira que as concentrações são idênticas na superfície e no meio do eletrólito, pode-se reescrever a equação 2.16 segundo :

$$E_{eq} = E'_o + \frac{RT}{nf} \ln \frac{C_o^*}{C_r^*} \quad (2.17)$$

Sendo C_o^* a concentração da espécie oxidada e C_r^* a concentração da espécie reduzida no meio líquido. Quando a reação encontra-se em equilíbrio, os valores das correntes catódica e anódica são iguais, de modo que a corrente total do sistema é nula. Neste caso, ela é chamada de densidade de corrente de troca (i_o), e pode-se escrever como :

$$i_o = nFAk_o C_o^* \exp[-\beta nf(E_{eq} - E'_o)] \quad (2.18)$$

Elevando-se ambos os lados da equação 2.16 a $-\beta$ e substituindo na equação acima,

$$i_o = nFAk_o C_o^{*(1-\beta)} C_r^{*\beta} \quad (2.19)$$

Dividindo a equação 2.13 pela equação 2.19 tem-se ;

$$\frac{i}{i_o} = \frac{C_o(0,t) \exp[-\beta n f (E - E'_o)]}{C_o^{*(1-\beta)} C_r^{*\beta}} - \frac{C_r(0,t) \exp[(1-\beta) n f (E - E'_o)]}{C_o^{*(1-\beta)} C_r^{*\beta}} \quad (2.20)$$

Prosseguindo

$$\frac{i}{i_o} = \frac{C_o(0,t)}{C_o^*} \exp[-\beta n f (E - E'_o)] \left(\frac{C_o^*}{C_r^*}\right) - \frac{C_r(0,t)}{C_r^*} \exp[(1-\beta) n f (E - E'_o)] \left(\frac{C_o^*}{C_r^*}\right)^{(1-\beta)} \quad (2.21)$$

Calculando-se as razões $(C_o^*/C_r^*)^\beta$ e $(C_o^*/C_r^*)^{-(1-\beta)}$, temos finalmente :

$$i = i_o \left\{ \frac{C_o(0,t)}{C_o^*} \exp[-\beta n f \eta] - \frac{C_r(0,t)}{C_r^*} \exp[(1-\beta) n f \eta] \right\} \quad (2.22)$$

Onde η é chamado de sobrepotencial. Quando o potencial medido se afasta dos valores do potencial de equilíbrio, dizemos que está ocorrendo uma polarização. O valor desta polarização será tanto maior quanto maior for a diferença entre o potencial de equilíbrio (E'_o) e o potencial medido (E). Este valor é denominado sobrepotencial (η), e pode ser definido como :

$$\eta = E - E'_o \quad (2.23)$$

Na equação 2.21 temos uma outra forma de expressar a equação de Butler-Volmer, que é chamada de equação potencial. A equação é dividida em 2 partes, a primeira relativa a componente catódica da corrente e a segunda relativa a componente anódica. A figura 2.9 mostra a relação entre a corrente e o potencial, sendo as linhas pontilhadas as componentes

anódicas (i_a) e catódicas (i_c) e a linha cheia a somatória das duas, mostrando assim a corrente total que passa pelo sistema para cada instante. Para altos valores de sobrepotenciais a contribuição anódica tem uma influência desprezível na região catódica, o mesmo ocorrendo para a contribuição catódica na região anódica.

Ao se afastar do potencial de equilíbrio, a corrente cresce rapidamente até atingir um valor limite (i_L), onde se tem a maior velocidade de reação possível. Observando-se a região catódica neste momento, nota-se que a velocidade com que a espécie O está sendo oxidada é bem maior que a capacidade da solução em repor os íons na superfície do cátodo. Temos então um processo limitado pela transferência de massa, e não por problemas cinéticos.

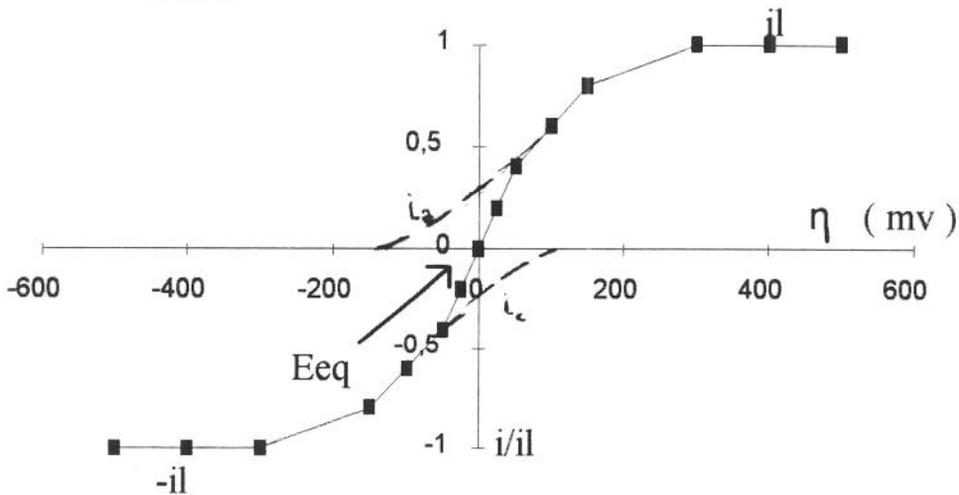


Figura 2.9 - Curvas de Corrente x Potencial para o sistema $o+ne \rightleftharpoons R$ a partir de : $\alpha = 0,5$, $n = 1$, $T = 298$ K, $i_{LC} = -i_{LA} = i_L$ e $i_o/i_L = 0,2$ [26].

Neste caso, a polarização deixa de ser por ativação (η_A), passando a ser por concentração (η_c). Na figura 2.10 pode-se observar uma curva catódica com suas respectivas regiões de sobrepotencial de ativação e de concentração. Nota-se que na região de polarização por ativação a curva apresenta uma forma exponencial, mas a partir do momento em que a polarização passa a ser comandada pela concentração, atingindo altos valores de sobrepotencial, a corrente passa a ser limitada pela falta de íons a ser oxidados, e a curva apresenta um comportamento estacionário.

Ao fazer-se uma varredura de potencial catódica em um eletrodo imerso em um eletrólito que contenha íons de um metal, obter-se-á uma curva experimental semelhante à apresentada na figura 2.10. É importante notar que cada ponto do gráfico representa uma série de reações ocorrendo ao mesmo tempo, segundo a equação 2.21.

Um bom exemplo de reações concorrentes é a reação de redução de um metal na superfície do cátodo, acompanhada pela redução de hidrogênio. Na figura 2.11, pode-se observar as duas curvas, uma representando a corrente causada pela adsorção e evolução de hidrogênio, uma representando a redução do metal inicialmente sobre o substrato e a seguir sobre ele mesmo e a curva que representa a corrente total que está passando pelo sistema. Neste caso específico o potencial de redução do metal é menor que o potencial de evolução do hidrogênio, mas o contrário também pode acontecer. Pode ocorrer ainda da redução do metal se dar em mais de uma etapa, o que proporcionaria duas curvas para a redução do metal.

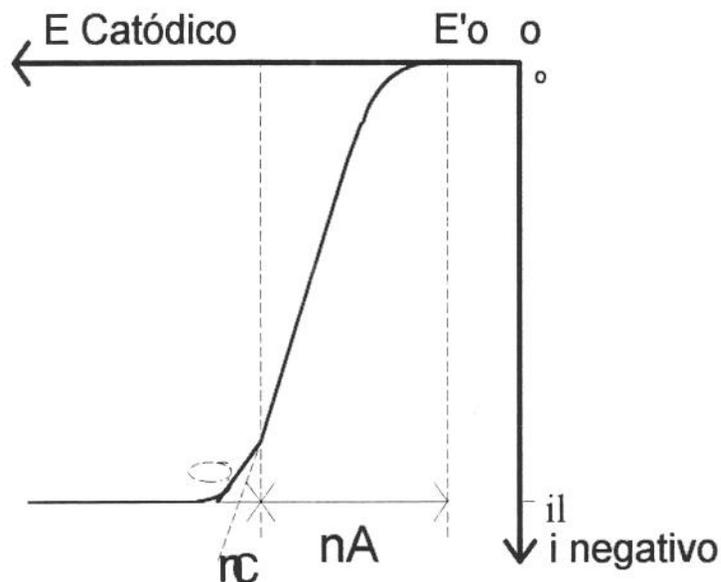


Figura 2.10 - Curva Catódica mostrando a região de sobrepotencial de ativação e de concentração[13].

O processo de análise de dissolução anódica consiste em fazer uma varredura na direção anódica em um codepósito a partir de potenciais com valores abaixo dos quais se inicia a dissolução do elemento menos nobre

do codepósito. O objetivo é observar a formação de picos de dissolução dos metais envolvidos na deposição, assim como a evolução de oxigênio, e todas as demais reações que possam ocorrer durante o processo de dissolução. Tais picos relacionam-se com a composição e estrutura das fases presentes no codepósito.

As condições mínimas necessárias para que se faça uma boa análise são que o codepósito esteja totalmente dissolvido ao final do experimento, que os potenciais de dissolução da liga e dos elementos que compõem a liga sejam diferentes e que o potencial de dissolução do substrato seja bem diferente e maior que o do codepósito presente, de maneira a evitar a influência de uma dissolução do substrato nas curvas de dissolução do revestimento.

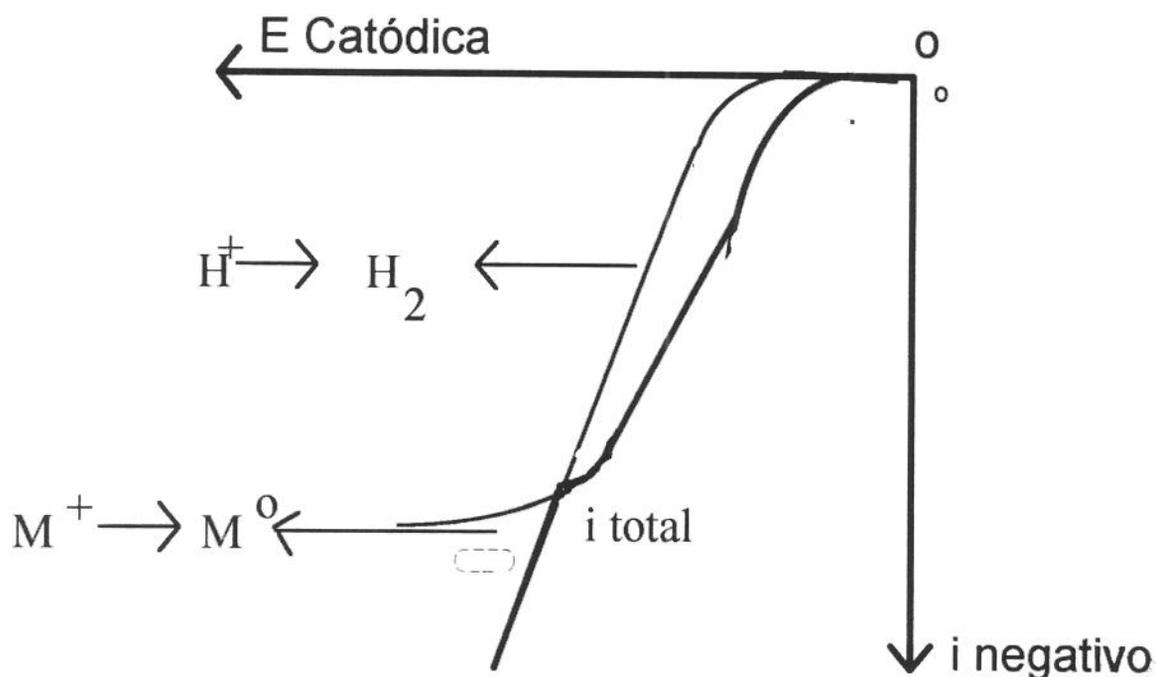


Figura 2.11 - Curvas Catódicas das principais reações envolvidas em uma eletrodeposição.

2.8 - Ensaio para a Caracterização de Revestimentos

As características de proteção de um revestimento dependem de sua qualidade. No caso de revestimentos metálicos, sua qualidade pode ser avaliada através de sua espessura, aderência, uniformidade, selagem, porosidade e ensaios acelerados de corrosão.

É importante observar, contudo, que os ensaios variam de acordo com o tipo de revestimento analisado. No caso específico do Zinco, a espessura, a uniformidade e a aderência surgem como os requisitos mais importantes a serem ensaiados. Por outro lado, a porosidade neste caso não é tão importante, uma vez que o Zinco protege o substrato mesmo em suas descontinuidades [27].

A medida de espessura pode ser feita por métodos destrutivos e não-destrutivos. Na tabela abaixo, vemos as maneiras possíveis de se medir a espessura das camadas obtidas :

Tabela 2.2-Métodos de determinação da espessura de depósitos [27].

Não-Destrutivo	Destrutivo
Magnético	Gravimétrico
Corrente de Foucault	Determinação Analítica
Fluorescência de Raio-X	Coulométrico
Retroespalhamento de Raios β	Microscópico

A princípio, os métodos de fluorescência de raios-x, microscópico e analítico são aplicáveis para qualquer tipo de combinação revestimento/substrato. A adequação ou não de um método não está ligada a natureza do revestimento, mas a outros fatores como : espessura, magnetismo, etc.

No caso dos ensaios de aderência, um fator importante no momento de se definir o método a ser aplicado é a utilização final do produto, ou seu

processo de fabricação. Tomando como exemplo uma peça a ser conformada, é importante neste caso fazer um ensaio de dobramento.

De uma maneira geral, os ensaios de aderência são limitados pelo tipo de revestimento, suas faixas de espessura e pela natureza do substrato. Na tabela 2.3 estão apresentados vários métodos de ensaio .

Tabela 2.3 - Ensaio de aderência e sua aplicabilidade ao Zinco[27].

Ensaio	Aplicabilidade ao Zinco
Dobramento	
Brunimento	*
Talhadeira	
Tração	*
Lima	
Esmerilhamento	
Choque Térmico	
Impacto	
Descascamento	*
Riscamento	*
Martelo Basculante	*

Capítulo 3 - Materiais e Métodos

Os materiais e equipamentos utilizados, assim como a metodologia aplicada, estão listados a seguir, divididos de acordo com a situação em que foram utilizados.

3.1 - Deposição Galvanostática

a) Eletrólito :

Sulfato de Ferro (40,0 g/l) *
Sulfato de Zinco (6,7 g/l) *
Sulfato de Amônia (112,4 g/l)
Cloreto de Potássio (6,7 g/l)
Ácido Cítrico (0,7 g/l)
Agente de molhamento (0,7 g/l) **

* - esta é a composição para um depósito rico em zinco (91 % Zn)

** - somente utilizado para os depósitos ricos em zinco.

b) Equipamento :

Potenciostato marca FAC modelo 200A
Phmetro marca ANALION MODELO P600

c) Célula Eletroquímica :

Eletrodo de Trabalho : chapa a ser revestida (Cu ou aço baixo carbono)
Contra-Eletrodo : chapa de Platina

d) Metodologia :

O eletrólito foi preparado em água bidestilada , e os reagentes possuem grau de pureza P.A.. Cada reagente foi pesado separadamente e adicionado ao banho em um becker, sendo então dissolvido com a ajuda de um bastão de vidro. O banho foi

totalmente dissolvido por agitação mecânica, pelo uso de um agitador magnético sem aquecimento. A figura 3.1 representa a montagem experimental.

O pH do banho foi ajustado de acordo com o desejado com a adição de Ácido Sulfúrico. Para os experimentos com pH acima de 3,5 (normal do banho) foi utilizado Hidróxido de Amônia . As amostras a serem revestidas foram lixadas com lixas de 400, 600 e 1200 μm , e a seguir foram desengraxadas com acetona no agitador ultra-sônico. Finalmente, foi demarcada uma área para deposição de 1 cm^2 , usando para isto resina polimérica. As chapas de Cobre foram ativadas quimicamente com Ácido Nítrico a 5% em volume, as chapas de aço com Ácido Sulfúrico a 5 % em volume. Os tempos de deposição utilizados variaram de acordo com o depósito desejado; a temperatura utilizada foi ambiente.

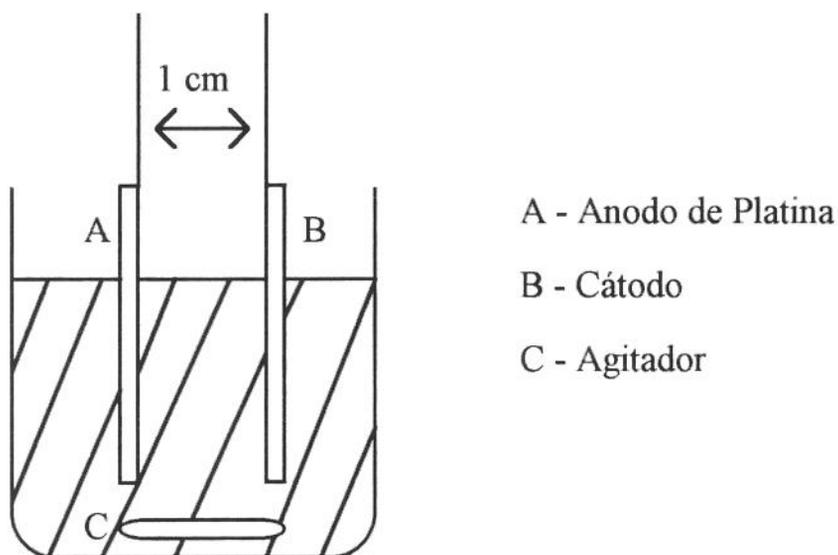


Figura 3.1 - Montagem experimental.

3.2 - Varredura de Potencial

Uma das ferramentas utilizadas nesta pesquisa foi o uso de técnicas potenciostáticas. Tal técnica permite obter informações a respeito do banho, mais especificamente sobre o que ocorre com os valores de potencial durante os processos de deposição e dissolução das ligas Zn-Fe. A deposição e dissolução do revestimento foram realizadas no mesmo banho.

a) **Eletrólito** : idêntico ao utilizado para as deposições galvanostáticas.

b) **Equipamentos** :

Potenciostato marca EG&G PAR modelo 273A

Interface MEG (desenvolvida para o IFGW-UNICAMP)

Phmetro marca ORION modelo 720A

Micro-Computador tipo XT, com software MEG-PLUS

c) **Célula Eletroquímica** :

Eletrodo de trabalho : eletrodo de Platina, com área de 0,28 cm².

Eletrodo de Referência : eletrodo de Calomelano saturado.

Contra-Eletrodo : chapa de Platina.

d) **Metodologia** :

O modo de preparação do eletrólito a ser utilizado foi idêntico ao empregado para as deposições galvânicas, já explicitado em 3.1.d. As varreduras foram realizadas para o banho suporte, para o banho com zinco, com ferro e com zinco-ferro. A cada varredura feita, o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo foram limpos em água-régia, para evitar que resíduos da experiência anterior alterassem os próximos resultados.

O banho foi agitado mecânicamente, e a temperatura do experimento foi a ambiente; quando as varreduras foram feitas com temperatura esta foi de 50°C. Os resultados das varreduras, na forma de curvas $I \times E$, foram transmitidos para o computador, que armazenou os dados em disquete.

3.3 - Medidas de Espessura e Dureza

a) Equipamentos:

Banco Metalográfico marca Zeiss-Jena Neophot tipo 32.

b) Metodologia :

As amostras a serem analisadas foram cortadas e embutidas de maneira que sua seção transversal pudesse ser observada ao microscópio. Após embutidas, foram lixadas em politrizes com lixas de 320, 400, 600 e 1200 μm , limpas no agitador ultrassônico com acetona, polidas em feltro com pasta de diamante de 6 μm , limpas novamente no agitador e polidas em feltro com pasta de 1 μm . As medidas de espessura foram feitas no banco metalográfico Neophot, e a dureza utilizada foi a micro-dureza Vickers.

3.4 - Análise Quantitativa e Qualitativa do Depósito

a) Equipamentos:

Microscópio Eletrônico de Varredura marca Cambridge modelo Stereoscan S4-10
Sistema de Micro - Análise por Energia Dispersiva (E.D.S.) - marca Link

b) Metodologia :

As amostradas a serem analisadas foram cortadas da chapa onde foi feito o depósito, limpas com acetona e analisadas no microscópio eletrônico de varredura pelo sistema EDS. As fotografias com aumento superior a 1.000 x também foram feitas no microscópio eletrônico.

3.5 - Análise de Fases Presentes

a) Equipamentos :

Difratômetro horizontal marca HIGAKU-DENKI

Gerador marca PHILIPS

b) Metodologia :

As fases presentes nos depósitos analisados foram identificadas através de difração de raios-X, utilizando para tal a linha $K\alpha$ do Cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) como radiação incidente e varredura angular de 1° por minuto. Foram realizadas análises para depósitos com diferentes composições para avaliar as fases presentes para cada um dos diferentes depósitos. A geometria utilizada é do tipo $\theta - 2\theta$.

Capítulo 4 - Resultados e Análise dos Resultados

4.1 - Introdução

Neste capítulo são apresentados os resultados dos experimentos realizados com os eletrólitos de deposição (no caso das voltametrias) e com os depósitos obtidos a partir destes eletrólitos.

Para analisar o que ocorre nos eletrólitos durante a deposição foram feitas varreduras cíclicas, também chamadas aqui de varreduras de potencial. Para estas, foi utilizado um eletrólito suporte, composto de cloreto de potássio, sulfato de amônia e ácido cítrico. Adicionou-se, conforme a varredura, sulfatos de zinco e/ou de ferro.

Estas varreduras, de tiveram como objetivo identificar os potenciais de evolução de hidrogênio e oxigênio para os eletrólitos simples, para os eletrólitos com aditivos, com o efeito da temperatura e da variação do pH. Após cada experimento, o eletrodo de platina foi decapado em Água-Régia, de maneira a não haver presença de resíduos de experimentos anteriores.

A seguir, foi feita a caracterização dos depósitos obtidos, através de uma série de ensaios, com o objetivo de determinar características e propriedades inerentes aos revestimentos da liga Zn-Fe.

Para todos os experimentos, foi utilizado um eletrólito suporte composto de cloreto de potássio, sulfato de amônia, ácido cítrico e sulfatos de zinco e de ferro. Foram depositados dois tipos de revestimentos, um com Zn-1%Fe (eletrólito 1) e um com Fe-30%Zn (eletrólito 2). No caso do eletrólito 1, foi ainda utilizado um agente de molhamento, e o pH ajustado para 1,5; para o ajuste foi utilizado ácido sulfúrico. Já o eletrólito 2 foi utilizado a um pH de 3,5 (sem ajuste).

Os depósitos obtidos a partir do eletrólito 1 foram analisados do ponto de vista de sua espessura, eficiência de deposição, dureza da camada obtida, morfologia do revestimento e aderência da camada depositada. O eletrólito 2 teve como função, além de servir de comparação com o eletrólito 1, permitir a avaliação do efeito de variação de pH e de composição do eletrólito na composição do depósito obtido, uma vez que, por ser um depósito que possui uma relação Zn/Fe mais equilibrada, permite uma maior acuidade na observação de variações em sua composição.

Para o preparo das soluções não houve uma ordem exata na colocação de cada componente, o importante é dissolver totalmente os componentes no eletrólito. Após agitação até a dissolução, o eletrólito aparentava um tom esverdeado claro (sem ajuste de pH). Se o eletrólito tem seu pH ajustado para 1,5, torna-se transparente. A solução preparada apresentava-se boa para deposição por cerca de 3 a 4 dias, após os quais ocorre uma mudança na coloração do eletrólito, com a solução passando de seu tom esverdeado para um tom amarelado, em um possível processo de oxidação do ferro.

4.2 - Análise de Voltamogramas

A análise dos voltamogramas é uma ferramenta importante para se conhecer os efeitos causados pela presença de um ou outro elemento no eletrólito. Estes efeitos podem ser : a mudança nas curvas de redução e oxidação ; aumento e diminuição da corrente de deposição e dissolução. Outros fatores, tais como temperatura, pH, agitação do eletrólito, etc ,também podem ter sua influência detectada através destas curvas. *Despic* [28] em seu trabalho utilizou-se amplamente de voltametrias cíclicas para analisar a cinética de processo de deposição e dissolução de ligas Cu-Zn (Latão).

A princípio, foi utilizado um eletrólito suporte, sem a presença dos sais metálicos. O objetivo destas varreduras foi identificar os potenciais de evolução de hidrogênio e oxigênio, para os eletrólitos suporte simples e para os eletrólitos suporte com aditivos, com o efeito da temperatura e da variação do pH.

Os resultados obtidos podem ser vistos nas figuras 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4, obtidos para diferentes experimentos. Na figura 4.1, a varredura foi obtida para um eletrólito suporte com $\text{pH} = 3,5$ (sem ajuste de pH), à temperatura ambiente e sem a presença de qualquer aditivo. Observa-se que a evolução de hidrogênio se inicia para um potencial de $-0,85 \text{ V}$, chegando a produzir uma corrente de 80 mA a $-2,0 \text{ V}$. A curva volta praticamente sobre si mesma, o que já era esperado um vez que não existem sais metálicos neste eletrólito. A evolução de oxigênio se inicia para um potencial de aproximadamente $1,25 \text{ V}$.

Para um mesmo eletrólito, mas ajustando-se o pH para $1,5$ (figura 4.2), nota-se uma mudança no potencial de início de evolução de hidrogênio. Agora , a evolução de hidrogênio se inicia a um potencial de $-0,38 \text{ V}$, antes portanto do que ocorria para o eletrólito anterior. Esta mudança pode ser explicada pelo fato de, em virtude da diminuição de pH, há muito mais íons H^+ em solução, facilitando a evolução de hidrogênio.

Por sua vez, o potencial de evolução de oxigênio (+1,13V) se manteve bem próximo ao obtido no eletrólito anterior.

Para o eletrólito suporte com adição do agente molhador (figura 4.3), sem ajuste de pH, o potencial de evolução de hidrogênio se manteve o mesmo (-0,85 V) e praticamente não houve evolução de oxigênio; pode-se considerar então que a presença do aditivo não causa alteração no eletrólito suporte.

O eletrólito suporte aquecido à temperatura e 50^o C (figura 4.4), sem ajuste de pH ou adição de complexantes, apresenta um potencial de evolução de hidrogênio (- 0,79 V) muito próximo do eletrólito suporte simples (- 0,85 V) . Apesar disto, o comportamento da curva é diferente, com a corrente apresentando um aumento de intensidade irregular. Observou-se também durante esta deposição uma evolução intensa de hidrogênio. Este aumento da evolução de hidrogênio, reação concorrente com a reação de deposição, parece estar associado com o aumento da temperatura do eletrólito. Desta forma, a reação de deposição vê-se prejudicada. Observa-se também que, ao contrário dos eletrólitos anteriores, a corrente final se mantém em torno de 50 mA , ao passo que as anteriores atingiam cerca de 80 mA a -2,0V. Assim, embora a evolução de hidrogênio se inicie no mesmo potencial, há influência da temperatura no eletrólito.

A seguir, foram ensaiados uma série de eletrólitos com a solução suporte e íons de ferro na forma de sulfato. Para um eletrólito suporte, com adição de íons de ferro sem ajuste de pH (figura 4.5), as reações na superfície do cátodo iniciaram-se a um potencial de -1,1 V, atingindo uma corrente de 70 mA a - 2,0V. O início da dissolução do depósito se deu para um potencial de - 0,64 V, atingindo uma corrente de dissolução de 62 mA, quando todo o depósito se dissolveu; isto para um potencial de -0,05 V. Se fizermos uma relação entre as áreas das abaixo das curvas de deposição e de dissolução, observa-se que boa parte da corrente catódica parece ter sido utilizada para a deposição dos íons de ferro.

Para o eletrólito suporte com íons de ferro e pH ajustado para 1,5 (figura 4.6), o potencial onde se inicia a reação catódica é de - 0,34 V, bem antes portanto que o eletrólito anterior, e condizente com o gráfico 2, onde observamos ser este o valor de potencial onde se inicia a evolução de hidrogênio.

Outro dado que chama a atenção é a correlação entre corrente de deposição e de dissolução, onde se observa que a área abaixo da curva catódica é muito maior que a área sobre a curva anódica, o que parece indicar que ocorre uma queda acentuada na quantidade de ferro depositada por este eletrólito; pode-se dizer neste caso que a reação de evolução de hidrogênio, que ocorre para este pH tal como na figura 2, concorre com a reação de redução dos íons metálicos na superfície do cátodo, causando uma queda de eficiência. Segundo *Despic* [28], diferenças grandes entre as integrais das partes anódicas e catódicas como visto no caso são características de processos com uma eficiência de deposição pobre. No item 4.2e, a seguir, a queda de eficiência do eletrólito de ferro com pH 1,5 será discutido com mais detalhes.

O gráfico da figura 4.7, que representa o eletrólito suporte com íons de ferro, pH ajustado a 1,5 e adição do agente molhador apresenta uma visível melhora na deposição do ferro, não chegando no entanto aos níveis de corrente apresentados no gráfico da figura 4.5. Pode-se observar, contudo, que a presença do agente de molhamento contribuiu para a deposição do ferro.

A seguir, foram efetuadas uma série de varreduras com o eletrólito suporte e a adição de íons de zinco na forma de sulfato; os resultados se encontram nos gráficos das figuras 4.8 -4.12.

No gráfico da figura 4.8, obtido para um eletrólito suporte com a adição de 1,5 gramas de sulfato de zinco, pode-se observar que a reação catódica se inicia a um potencial de - 1,23V, atingindo uma corrente de deposição de 48,3 mA a - 2,0V. A dissolução se inicia para um potencial

de -1,1 V, atingindo uma corrente máxima de dissolução de 45 mA, quando então todo o depósito se dissolve.

A figura 4.9 apresenta um banho idêntico ao anterior, com um ajuste de pH para 1,5; o início da reação catódica ocorre a um potencial um pouco mais negativo (-1,44 V); o potencial onde se inicia a dissolução é praticamente o mesmo (-1,13 V) mas as correntes de deposição e dissolução se apresentam ligeiramente inferiores se comparadas as correntes obtidas na figura 4.8 (para o zinco). Ao analisarmos esta figura e a figura 4.6 (para o ferro), observamos que o pH parece exercer uma influência muito maior sobre o ferro que sobre o zinco, uma vez que a queda nas correntes de deposição e dissolução são bem mais significativas no gráfico da figura 4.6 (Fe) que no gráfico da figura 4.8(Zn).

No gráfico da figura 4.10 tem-se novamente um eletrólito composto pela solução suporte e sulfato de zinco, desta vez em uma quantidade um pouco maior (2,0 gramas). O que se observa neste gráfico é que os potenciais de início de deposição, de dissolução do depósito e de fim da dissolução do depósito não se alteram significativamente; a única alteração é um aumento dos valores atingidos pelas correntes de deposição e dissolução, consequência natural do aumento de íons de zinco em solução. Pode-se notar então que não ocorria limitação de transporte de massa no eletrólito do gráfico da figura 4.8 (Zn).

No gráfico da figura 4.11, obtido para um eletrólito idêntico ao anterior ao qual foi adicionado agente molhador, não se observa qualquer alteração na curva obtida. Considera-se então que tal agente não causa efeito significativo na deposição do zinco. Já o gráfico da figura 4.12, composto por uma solução suporte, sulfato de zinco, agente molhador e pH ajustado para 1,5 apresenta uma intensa variação na corrente anódica, o que parece indicar que a combinação de agente molhador com pH=1,5 causa uma intensa evolução de hidrogênio, o que tem como consequência uma queda nos valores atingidos pela corrente anódica e catódica.

Finalmente, foram realizadas uma série de varreduras com a adição de sulfatos de zinco e de ferro aos eletrólitos. Os resultados obtidos encontram-se nas figuras 4.13-4.16.

No gráfico da figura 4.13, obtido para um eletrólito composto pela solução suporte com a adição de 2 gramas de sulfato de ferro e 2 gramas de sulfato de zinco. Apresenta o início das reações catódicas a um potencial de -1,26 V, atingindo uma corrente de deposição de 90 mA a -2,0V. A dissolução do depósito se inicia para um potencial de -1,09 V, atingindo uma corrente de dissolução de 83 mA, quando todo o depósito se dissolve, a um potencial de -0,05 V.

Para um mesmo eletrólito, agora com a varredura realizada a uma temperatura de 50°C (figura 4.14), quase não há alteração na curva obtida. Considera-se então que a variação de temperatura não causa uma influência significativa para este eletrólito nestas condições. Já para um mesmo eletrólito, também varrido a 50°C e com a adição de agente molhador (figura 4.15), observa-se um aumento nas correntes anódicas e catódicas de maneira que pode se considerar que o agente molhador causou um aumento na eficiência da deposição dos metais. Como no caso do gráfico da figura 4.11 (eletrólito suporte+zinco+agente molhador) o agente não influenciou no eletrólito, mas no gráfico da figura 4.7 (eletrólito com ferro e agente molhador) houve aumento na eficiência do eletrólito, pode-se considerar que o aumento na eficiência de deposição no gráfico da figura 4.15 pode ser devido a um aumento na deposição do ferro.

Para um eletrólito suporte com a adição de 2 gramas de sulfato de ferro , 2 gramas de sulfato de zinco e pH ajustado a 1,5 (figura 4.16), observa-se uma queda nos valores de corrente anódica e catódica se comparados com um eletrólito semelhante sem ajuste de ph (figura 4.13). Assim, da mesma forma que o agente molhador parece ter favorecido a deposição do ferro, aqui o pH 1,5 parece ter provocado a queda de eficiência na deposição da liga, diminuindo a deposição do ferro, como já havia sido observado no gráfico da figura 4.6.

Em todos os experimentos a dissolução do depósito se deu na forma de um único pico, não sendo possível obter uma dissolução em separada dos elementos. Ainda tentou-se dissolver o depósito em uma solução de NaOH, mas a dissolução também apresentou um único pico. Segundo *Jóvic* [29] todos compostos intermetálicos e depósitos monofásicos se dissolvem em um único pico.

De uma maneira geral, embora não se possa tirar dados quantitativos, a análise dos voltamogramas revela-se um instrumento valioso fornecendo indicadores das características e peculiaridades dos eletrólitos de deposição.

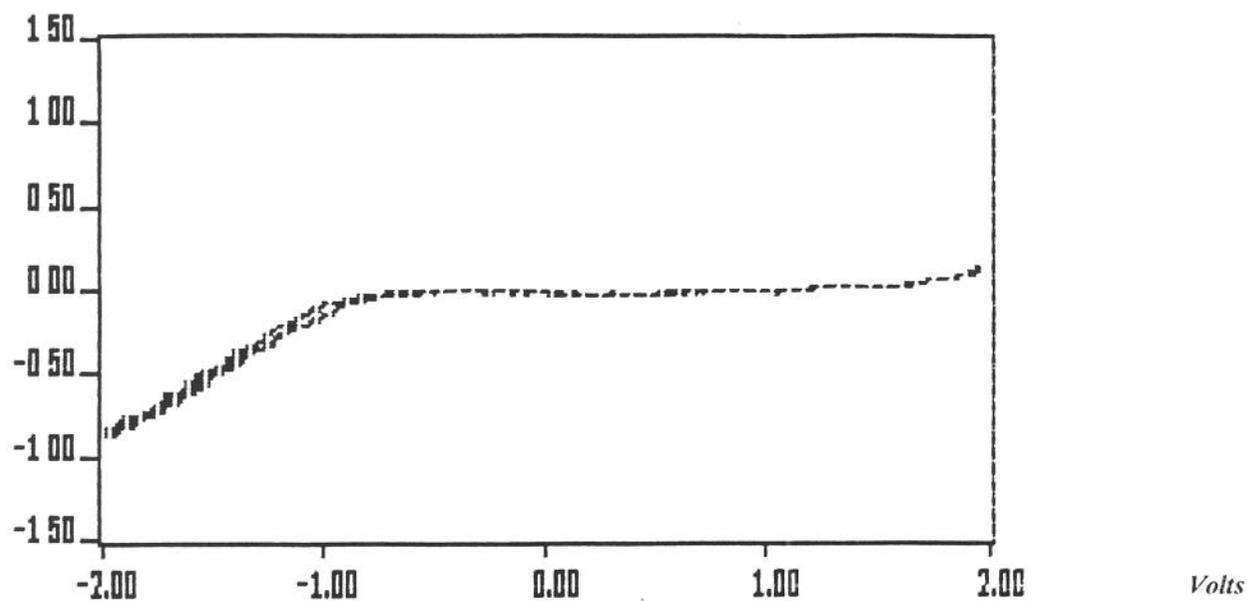


Figura 4.1 - Banho suporte, sem sais metálicos, pH = 3,5,
 T = 25°C, varredura partindo de 0,0 V, indo
 até -2,0V e voltando a +2,0 V.

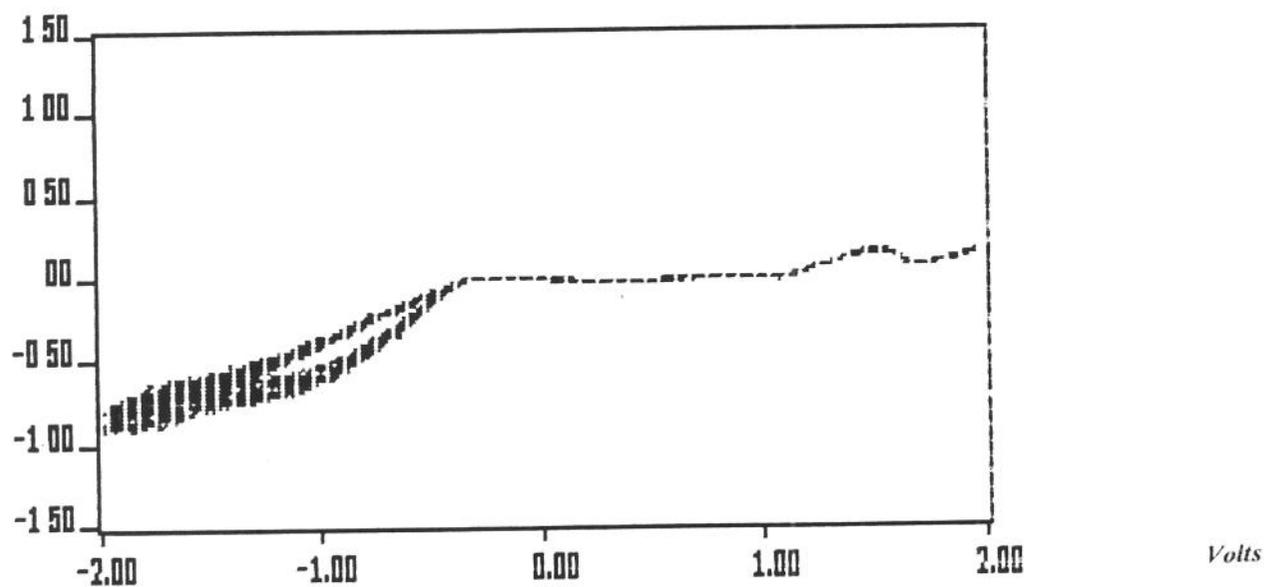


Figura 4.2 - Banho suporte , sem sais metálicos , pH ajustado a
 T = 25 ° C, varredura partindo de 0,0 V , indo
 até -2,0V e voltando a +2,0 V.

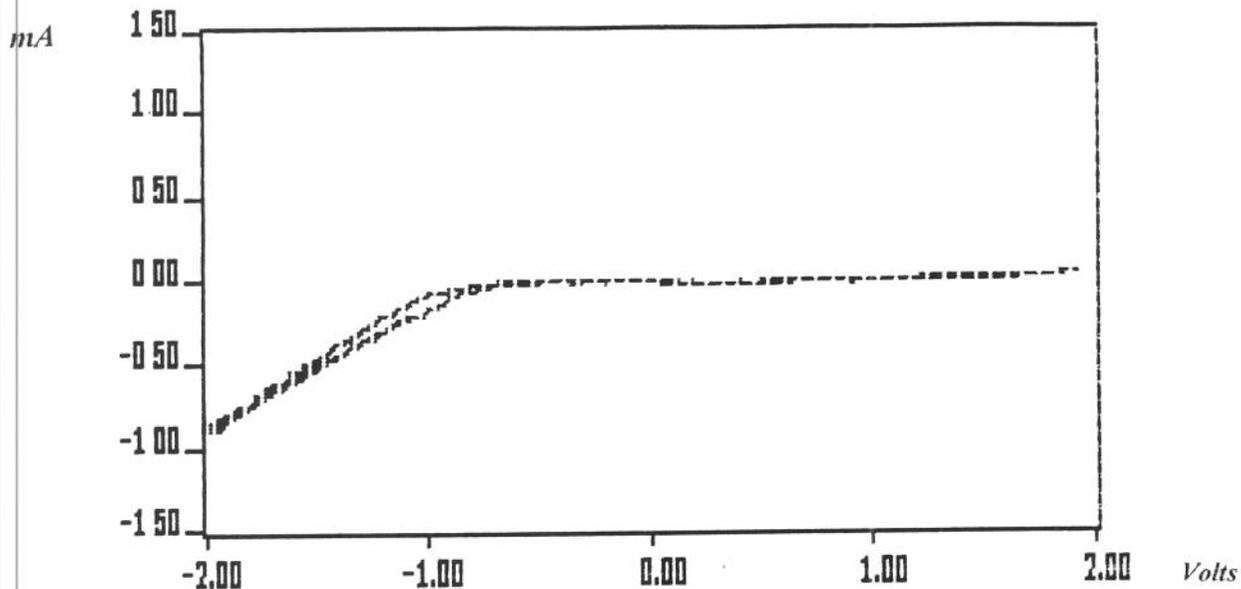


Figura 4.3 - Banho suporte , sem sais metálicos , sem ajuste de pH, $T = 25^{\circ} \text{C}$, com adição de agente molhador, varredura partindo de 0,0V, indo até -2,0V e voltando a +2,0V.

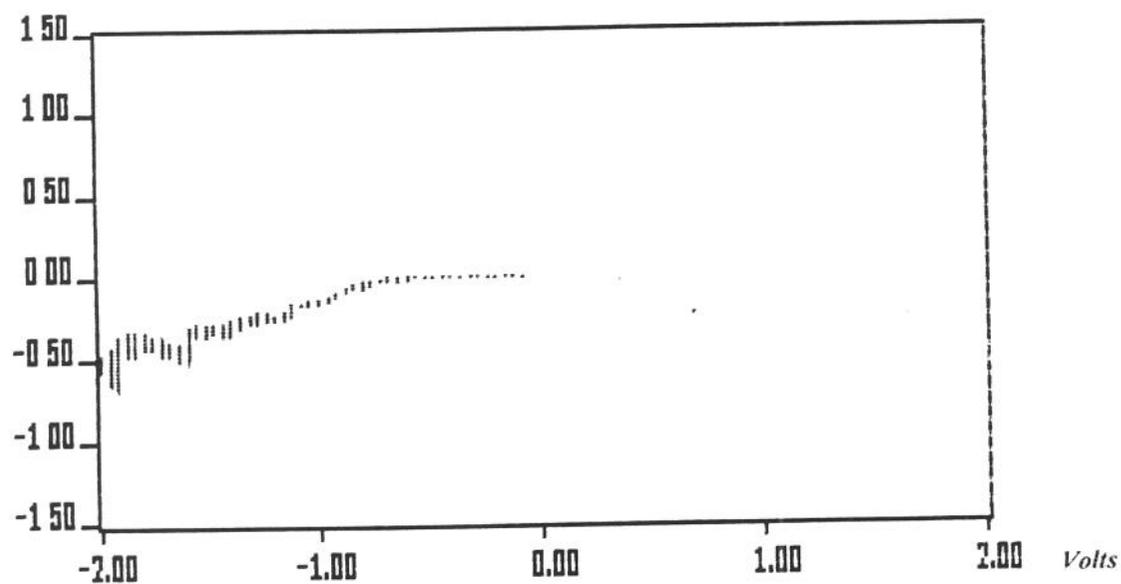


Figura 4.4 - Banho suporte, sem sais metálicos, aquecido à temperatura de 50°C , sem ajuste de pH ou adição de complexantes, varredura partindo de 0,0V e indo até -2,0V.

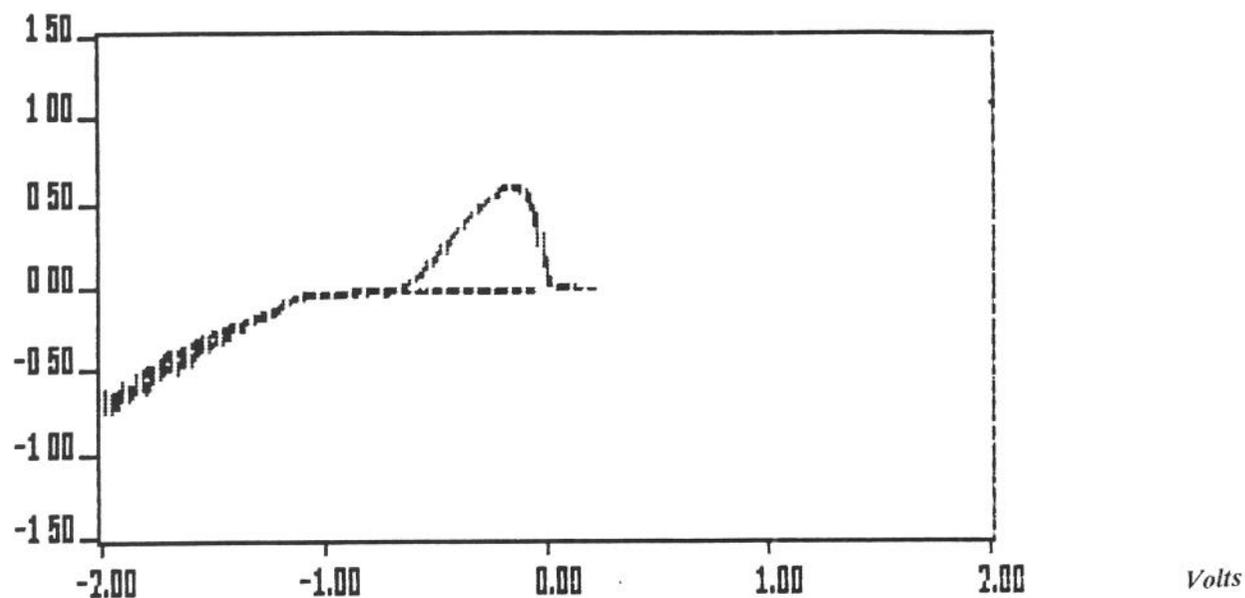


Figura 4.5 -Banho suporte com Sulfato de Ferro, sem ajuste de pH, varredura partindo de 0,0V , indo até 2,0V e voltando até 0,0V.

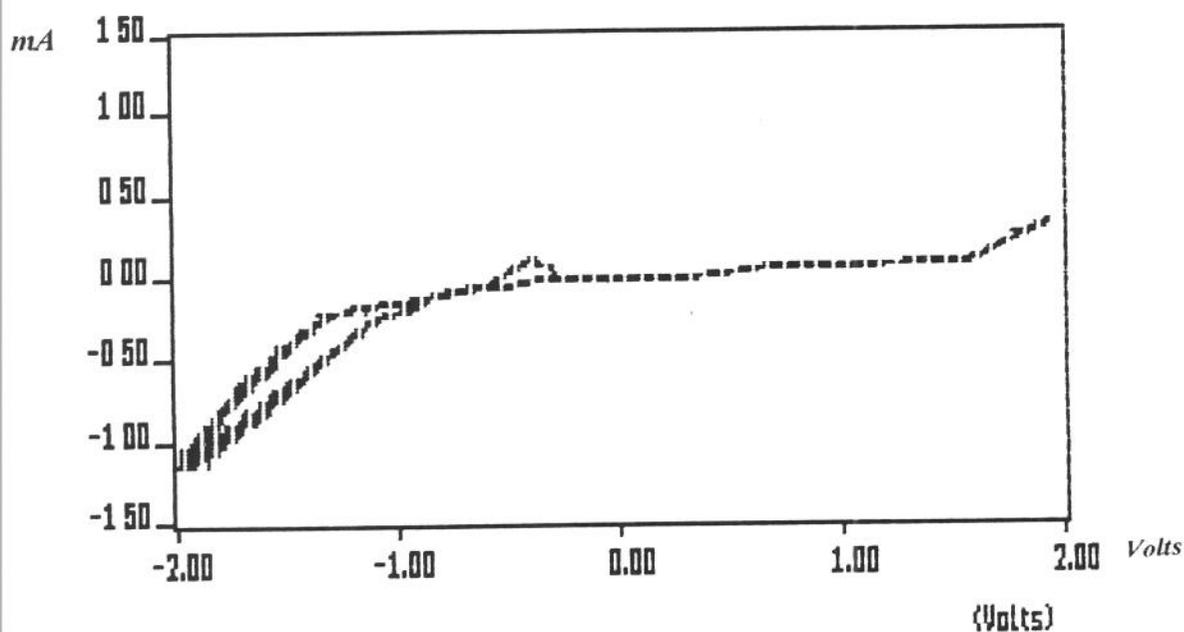


Figura 4.6-Banho suporte com Sulfato de Ferro, com ajuste de pH, varredura partindo de 0,0V , indo até 2,0V e voltando até 0,0V.

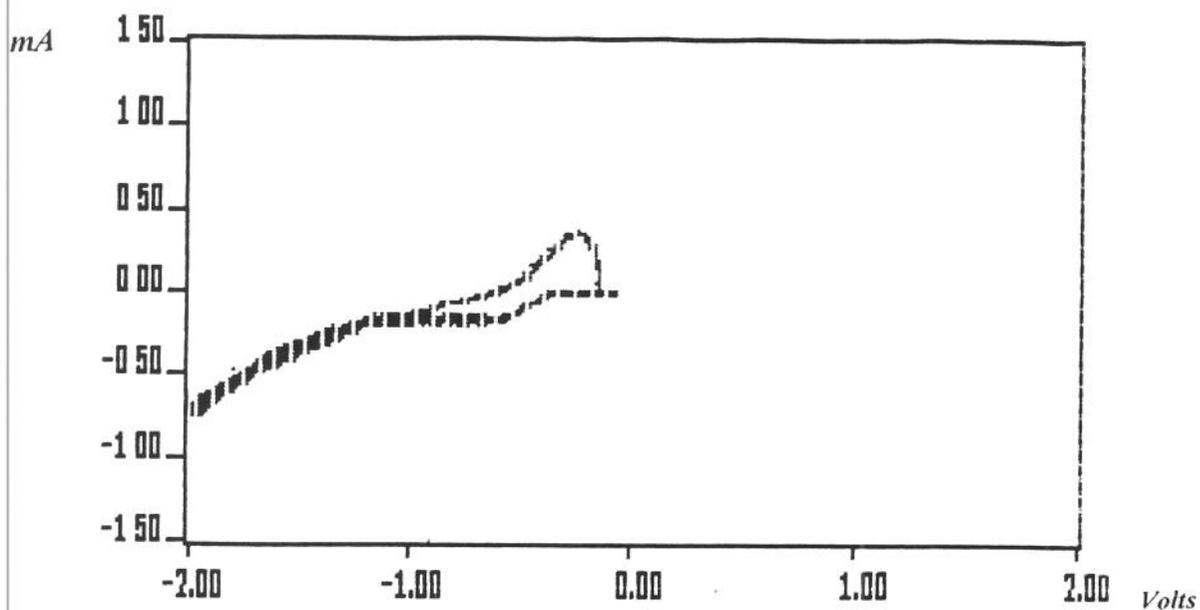


Figura 4.7-Banho suporte com Sulfato de Ferro, pH ajustado a 1,5 e adição de agente molhador, varredura partindo de 0,0V, indo até - 2,0V e voltando a 0,0V.

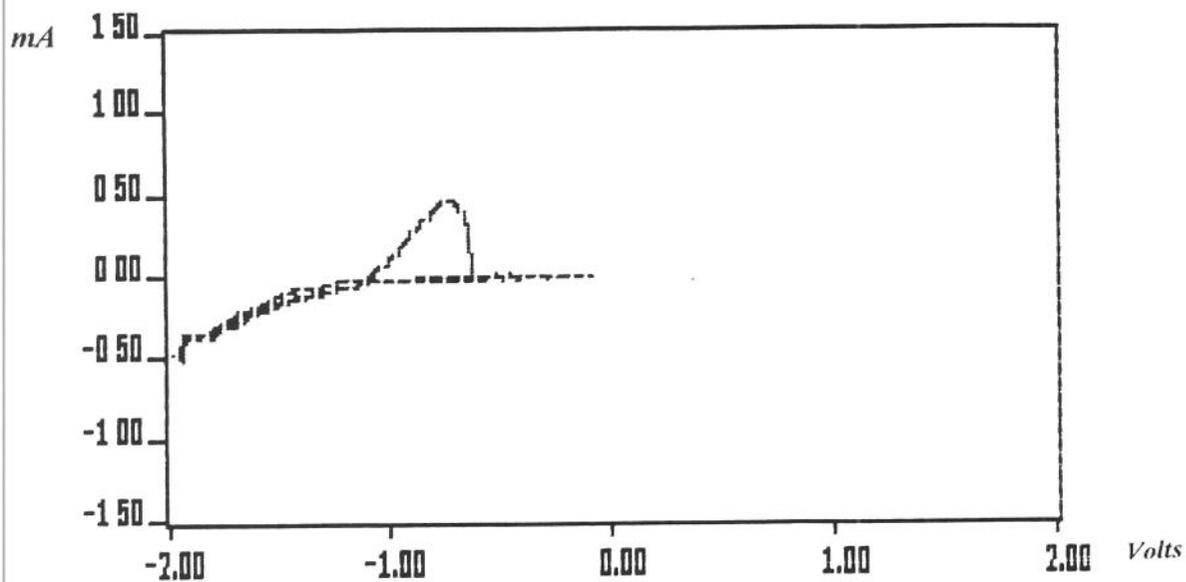


Figura 4.8 -Banho suporte com Sulfato de Zinco,sem ajuste de pH, varredura partindo de 0,0V, indo até -2,0V e voltando a 0,0V.

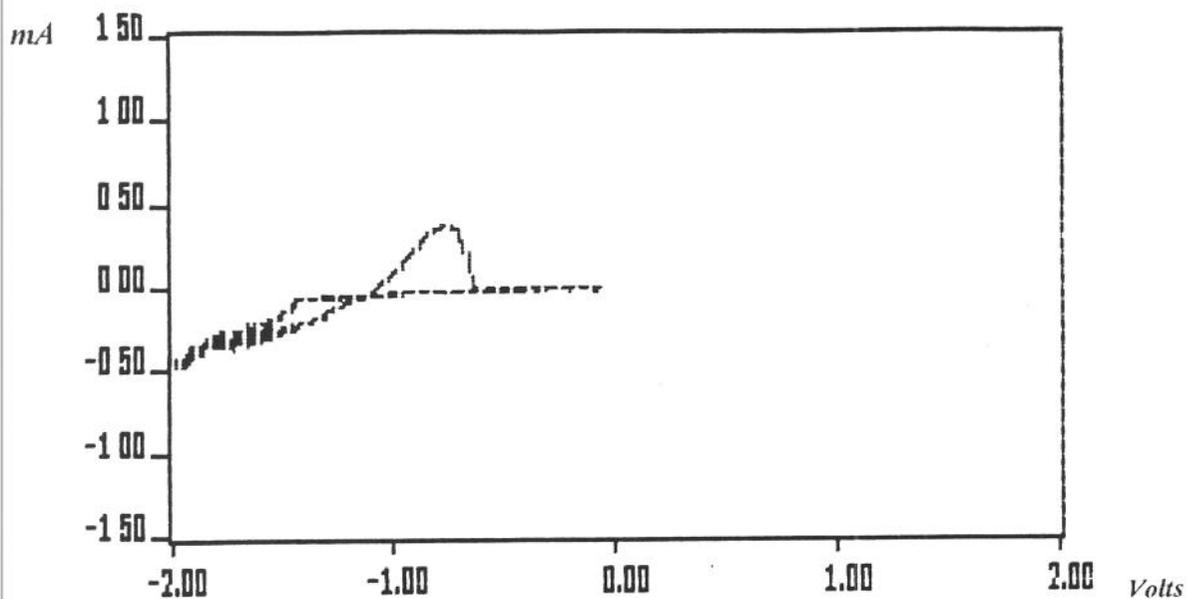


Figura 4.9-Banho suporte com Sulfato de Zinco, com ajuste de pH, varredura partindo de 0,0V, indo até -2,0V e voltando a 0,0V.

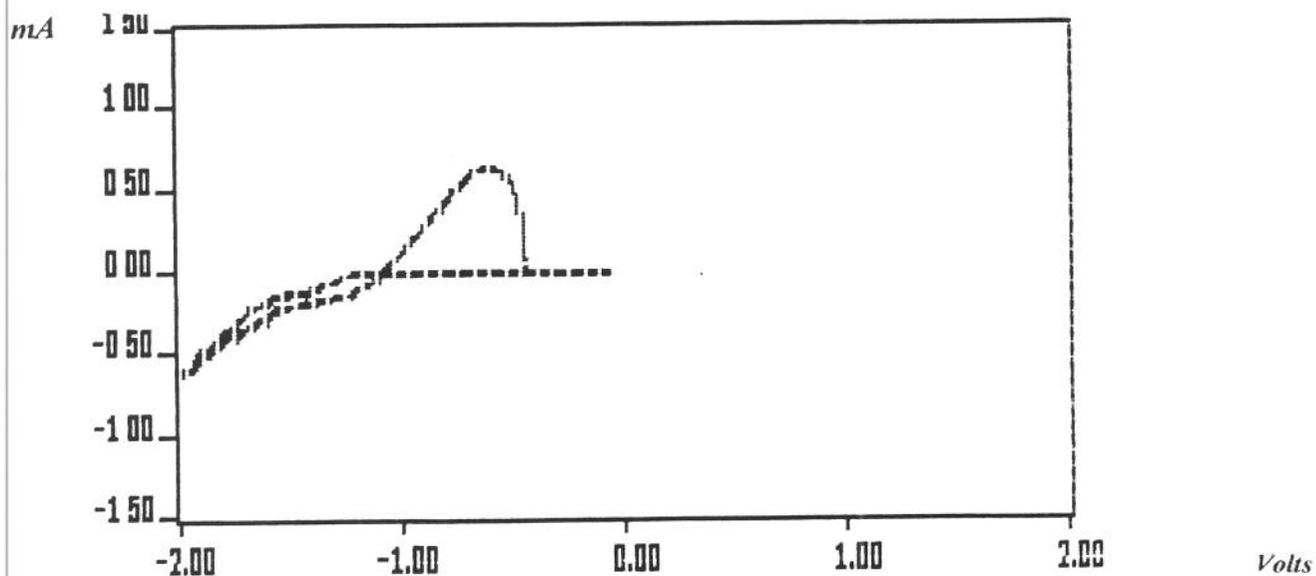


Figura 4.10 - Banho suporte com Sulfato de Zinco, sem ajuste de pH, varredura partindo de 0,0V, indo até -2,0V e voltando a 0,0V.

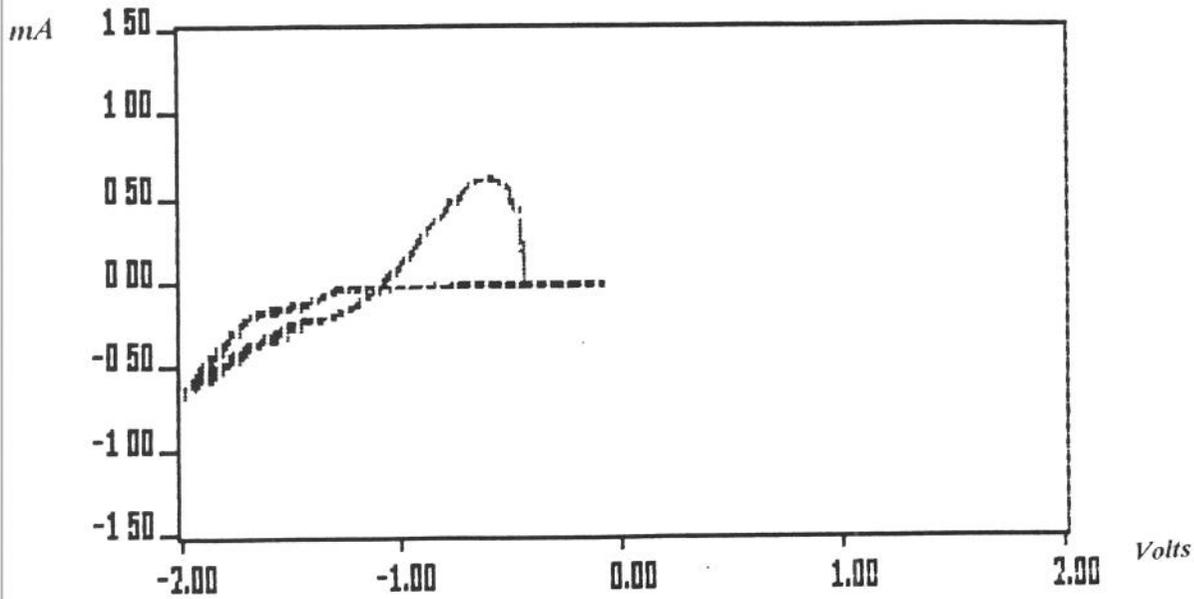


Figura 4.11 - Banho suporte sem ajuste de pH, com adição de agente molhador, varredura partindo de 0,0V, indo até 2,0V e voltando a 0,0V.

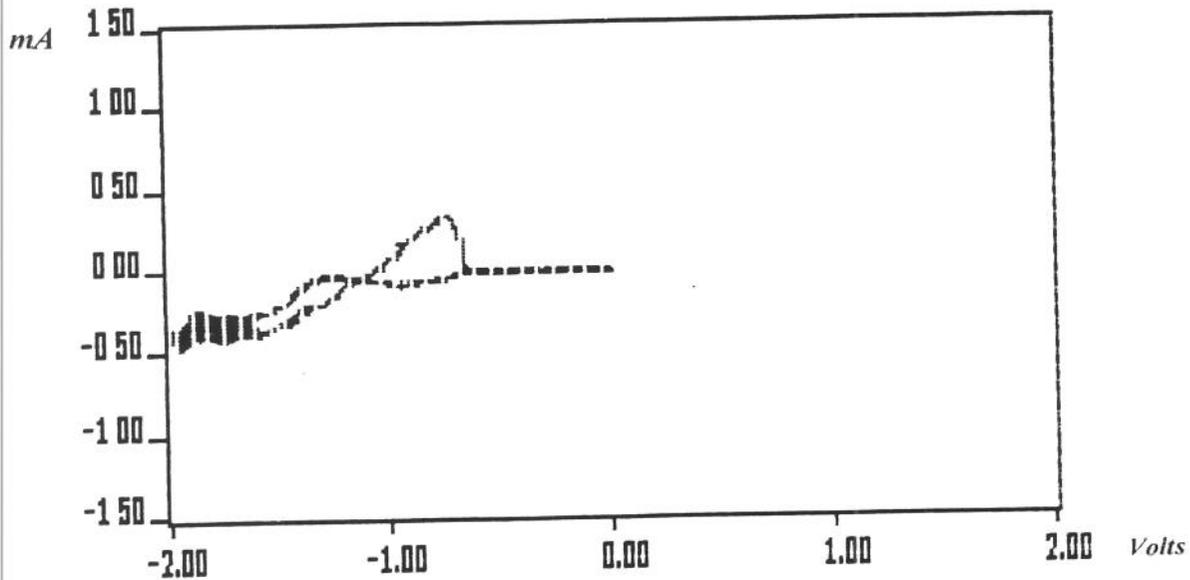


Figura 4.12 - Banho suporte com ajuste de pH, com adição de agente molhador, varredura partindo de 0,0V, indo até 2,0V e voltando a 0,0V.

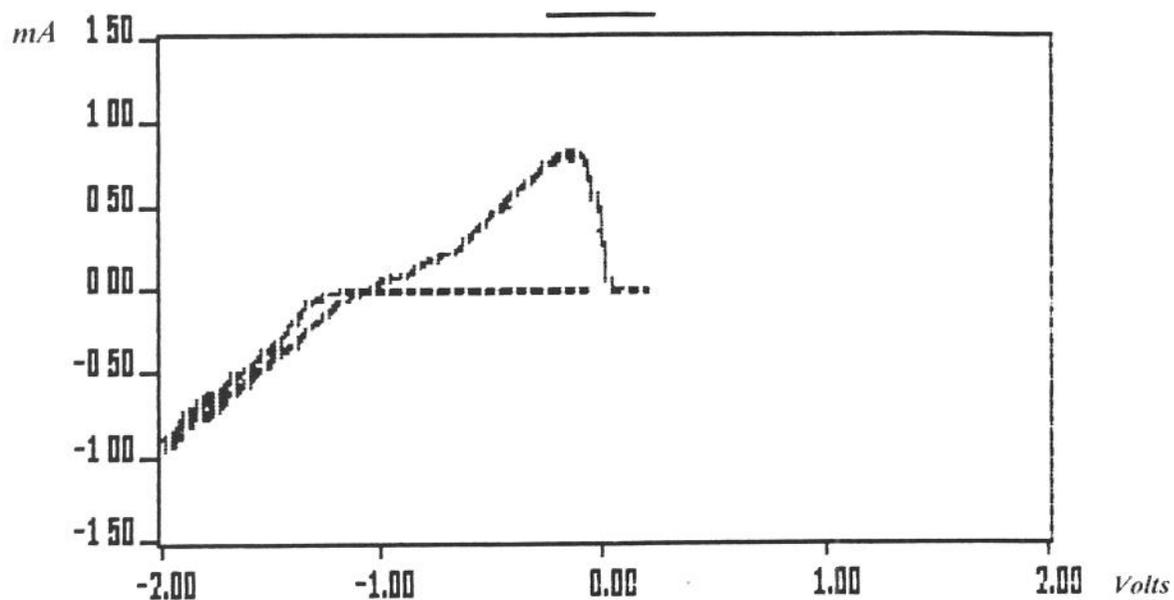


Figura 4.13 -Banho suporte com Sulfatos de Ferro e de Zinco, sem ajuste de pH, varredura partindo de 0,0V, indo até - 2,0V e voltando a 0,0V.

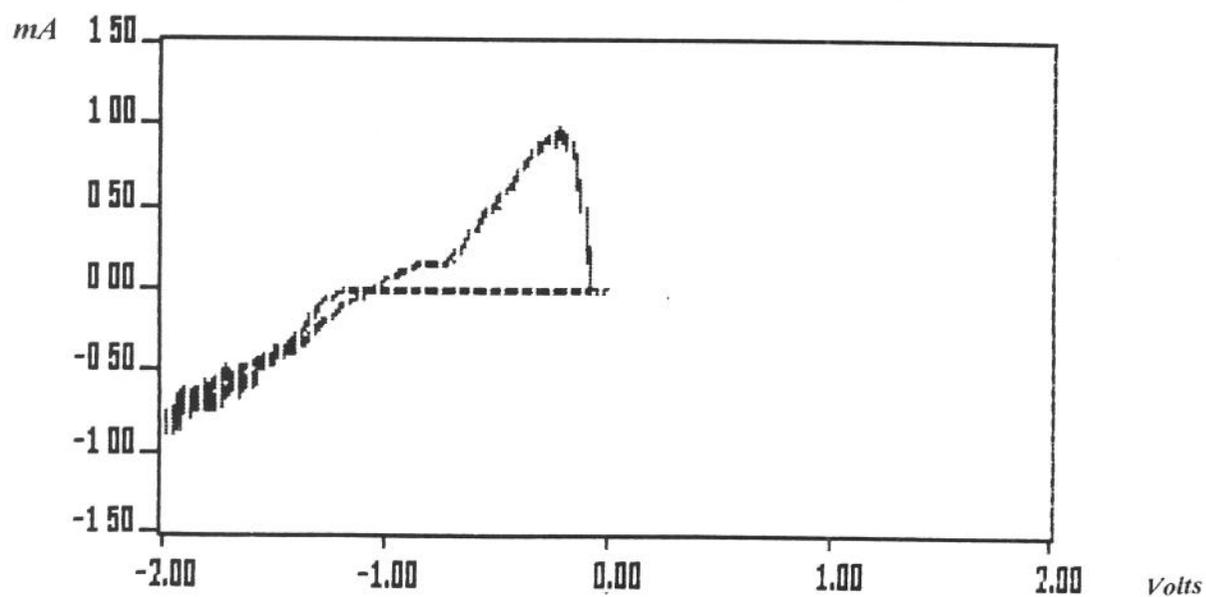


Figura 4.14 -Banho suporte com Sulfatos de Ferro e de Zinco, sem ajuste de pH , temperatura de 50°C , varredura partindo de 0,0V, indo até -2,0V e voltando a 0,0V.

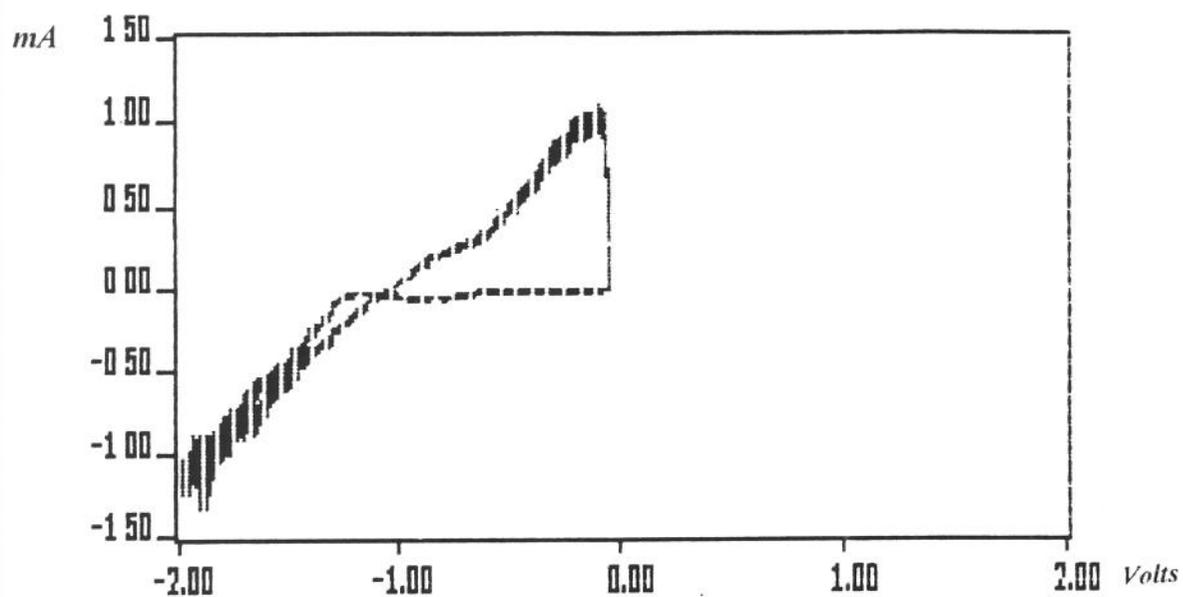


Figura 4.15 -Banho suporte com Sulfatos de Ferro e de Zinco, sem ajuste de pH, temperatura de 50⁰C, com agente de molhamento, varredura partindo de 0,0V, indo até -2,0V e voltando a 0,0V.

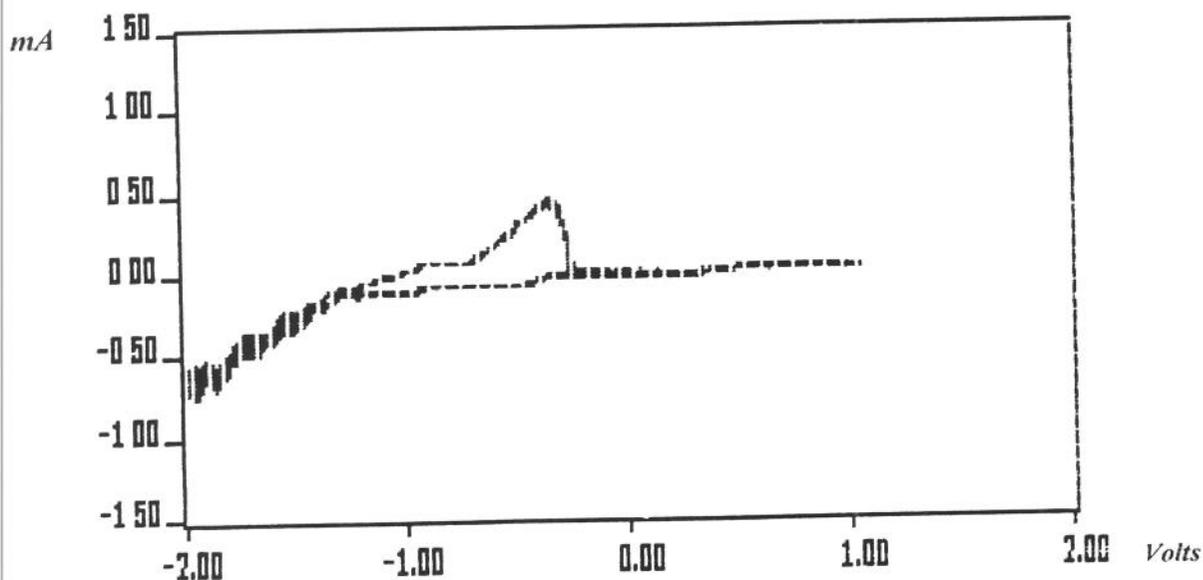


Figura 4.16 -Banho suporte com Sulfatos de Ferro e de Zinco, com ajuste de pH, varredura partindo de 0,0 V, indo até -2,0 V e voltando a 0,0V.

4.3 - Caracterização do Depósito

4.3.1 - Avaliação da espessura da camada

Na tabela abaixo, vê-se a espessura para 2 depósitos ricos em ferro, obtida a uma corrente de 17 A/dm^2 , $\text{pH} = 3,5$ e tempos diferentes de deposição. O eletrólito utilizado corresponde ao eletrólito 2, descrito na seção 4.1 .

Tabela 4.1 - Camadas obtidas para depósitos com Fe-30%Zn em sua composição.

Amostra	Tempo de Deposição (min)	Espessurada Camada (μm)
Fer1	2	05,0
Fer2	4	10,0

A seguir, têm-se uma tabela semelhante, desta vez com as espessuras para depósitos Zn-1%Fe, obtidos a uma corrente de 17 A/dm^2 , $\text{pH} = 1,5$ e tempos diferentes de deposição. O eletrólito utilizado foi o descrito como eletrólito 1, na seção 4.1 .

Tabela 4.2 - Camadas obtidas para depósitos com Zn-1%Fe.

Amostra	Tempo (min)	Espessura da Camada (μm)
Zin1	2	07,0
Zin2	4	12,5
Zin3	6	15,0
Zin4	8	18,0
Zin5	10	21,5

Analisando-se os dados apresentados nas tabelas 4.1 e 4.2 , verifica-se que, para tempos iguais, obtém-se uma camada mais espessa dos

depósitos ricos em zinco. Isto sugere que, para as condições em que o eletrólito foi obtido, há uma maior eficiência do eletrólito rico em zinco comparado ao eletrólito rico em ferro. Maiores detalhes a respeito serão discutidos mais adiante, quando será explicitado o cálculo utilizado para a obtenção da eficiência de deposição.

No gráfico da figura 4.17, a seguir, pode ser vista a variação da espessura frente ao aumento de tempo de deposição para os depósitos ricos em zinco. Observa-se que, embora a espessura aumente com o tempo, este aumento não é proporcional, tendendo a se estabilizar. Isto pode ser explicado pela queda de eficiência do eletrólito, o que será discutido mais adiante.

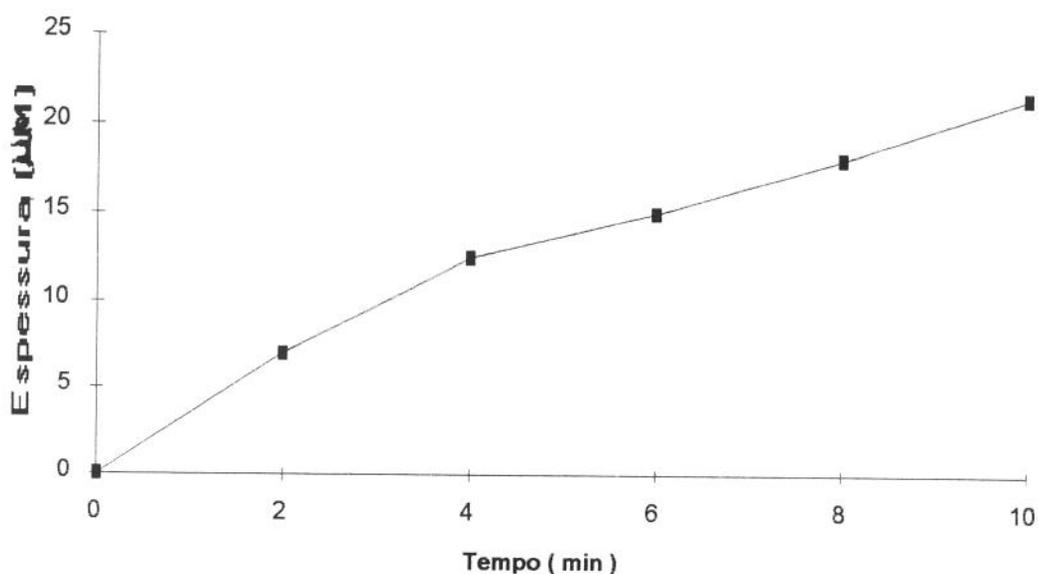


Figura 4.17 - Gráfico Espessura x Tempo de Deposição

Segundo a norma ASTM B 633-78 [30], os revestimentos tem sua condição de serviço definida de acordo com sua espessura. Assim, na tabela 4.3 abaixo, estão definidas as condições de serviço para diferentes espessuras de camadas de zinco puro.

Tabela 4.3 - Espessuras recomendadas para revestimento a base de zinco eletrodepositado . (observação : válidas para camadas cromatizadas) [30]

Condição de Serviço	Espessura (μm)
SC4 - Muito Severa	25
SC3 - Severa	13
SC2 - Moderada	08
SC1 - Rural	05

Geduld et al. [31] apresentam uma tabela onde são comparadas espessuras e tempos de serviço para revestimentos de zinco sem cromatização; a classificação apresentada é a mesma da norma ASTM B 633-78. *Preiksate* [32] apresenta um gráfico comparando os tempos de vida de revestimentos cromatizados e não- cromatizados, segundo sua espessura. Nos depósitos realizados neste trabalho, não houve uma cromatização posterior. Assim, apesar de apresentarem uma espessura razoável, vê-se pela figura abaixo que uma cromatização posterior poderia trazer grandes benefícios ao revestimento do ponto de vista da resistência à corrosão.

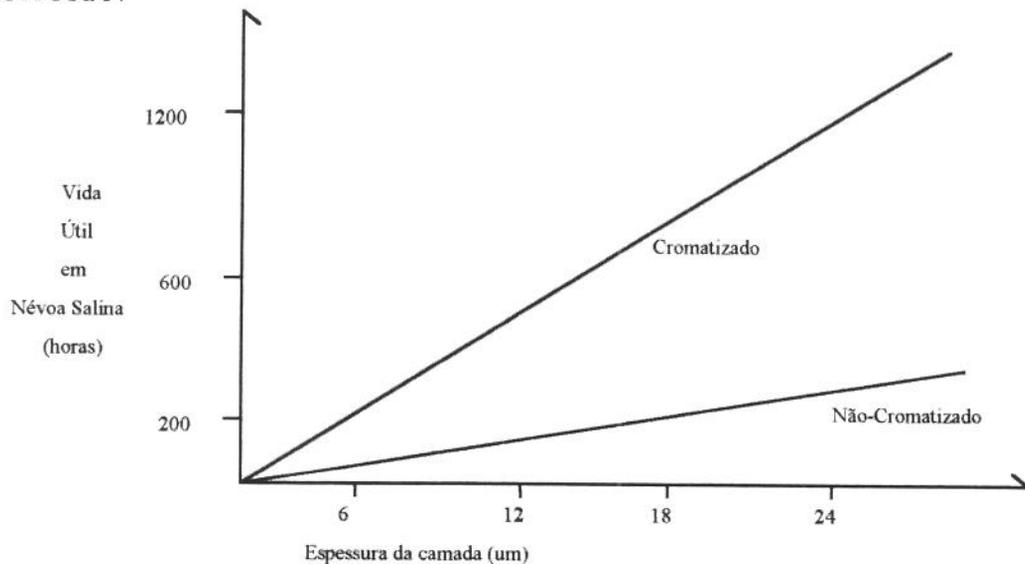


Figura 4.18 - Vida útil de revestimentos de zinco cromatizados e não-cromatizados [32].

4.3.2 - Avaliação da eficiência do eletrólito

A partir da espessura obtida, pode-se calcular a eficiência do eletrólito utilizado. Tomando a seguinte fórmula :

$$\rho = \frac{\text{massa}}{\text{volume}}$$

onde ρ é a densidade , tem-se :

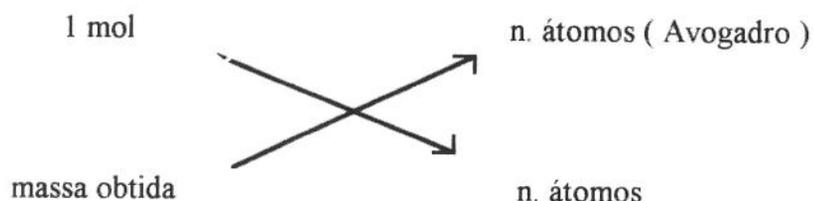
$$m = \text{densidade} \times \text{volume}$$

$$m = \text{densidade} \times \text{área} \times \text{espessura}$$

Como pode-se ver, é necessário conhecer a densidade do metal utilizado no revestimento. Sendo assim, para o cálculo da eficiência de deposição do eletrólito com $\sim 99\%$ Zn, pode-se considerar a densidade do depósito como sendo a do zinco puro. Sendo assim, e sabendo que $\rho_{\text{zinco}} = 7,14 \text{ g/cm}^3$, e a área do depósito foi de $1,0 \text{ cm}^2$:

$$m = 7,14 \times 1,0 \times \text{espessura (em cm)}$$

Através de uma regra de três simples, podemos então obter o número de átomos depositados para esta massa :



A partir deste ponto, as contas serão feitas para o primeiro valor de espessura encontrado na tabela 4.2, de maneira a tornar mais clara a

explicação dos cálculos envolvidos para a obtenção da eficiência do eletrólito.

Para um tempo de deposição de 2 minutos, temos um depósito com 7,0 μm . Desta forma, para este depósito, temos:

$$m = 5,0 \times 10^{-3} \text{ gramas}$$

Utilizando a regra de três descrita acima:

$$x = \frac{6,02 \times 10^{23} \times 5,0 \times 10^{-3}}{65,37} \text{ átomos}$$

* 1 mol de zinco como metal corresponde a 65,37 gramas.

Assim, o depósito obtido possui $4,6 \times 10^{19}$ átomos. A eficiência de um eletrólito é obtida dividindo-se o total de átomos realmente depositados pelo número de átomos que seria depositado se o eletrólito tivesse uma eficiência de 100%. Este rendimento de 100% é calculado da seguinte forma:

$$n^{\circ} \text{ elétrons} = I \times t / \text{carga do elétron}$$

onde I = corrente de deposição (em Amperes)

t = tempo (em segundos)

$$n^{\circ} \text{ elétrons} = \frac{170,0 \times 2,0 \times 60,0}{1,6 \times 10^{-19}}$$

$$n^{\circ} \text{ elétrons} = 1,275 \times 10^{20}$$

Sendo a carga do zinco bivalente, o número de átomos será:

$$n^{\circ} \text{elétrons} = 1,275 \times 10^{20}$$

Portanto, a eficiência deste eletrólito para este tempo de deposição é dada por :

$$\text{Eficiência} = \frac{4,6 \times 10^{19}}{6,375 \times 10^{19}} \times 100\% = 72,2\%$$

Assim, para um tempo de deposição de 2 minutos, a eficiência deste eletrólito é de 72,2 %. Efetuada os mesmos cálculos para todas as espessuras da tabela 4.2, obtemos os valores de eficiência da tabela 4.3 abaixo :

Tabela 4.3 - Dados de eficiência para o eletrólito Zn-1%Fe.

Tempo (minutos)	Espessura (μm)	Eficiência (%)
2	07,0	72,2
4	12,5	64,3
6	15,0	51,8
8	18,0	47,1
10	21,5	43,9

A partir dos dados da tabela 4.3, podemos plotar o gráfico de eficiência x espessura :

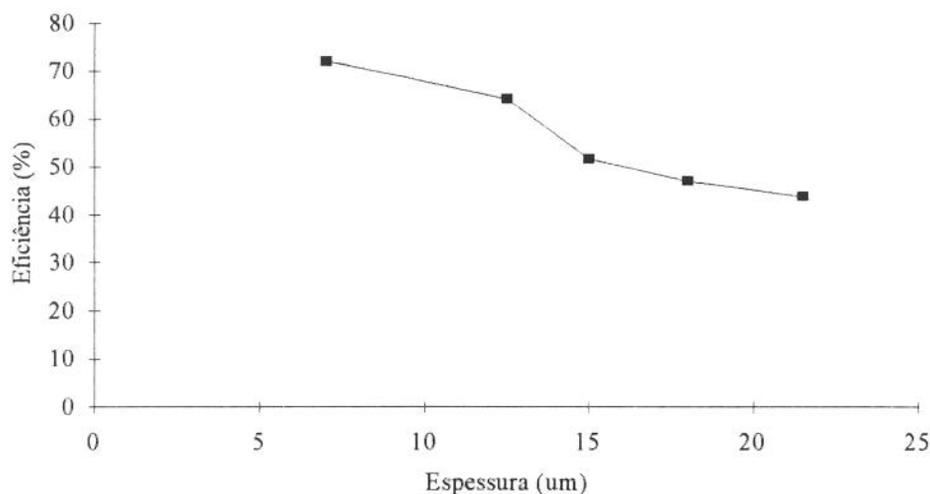


Figura 4.19 - Gráfico eficiência (%) x Espessura (μm)

Outro gráfico que facilita a compreensão da queda da eficiência do eletrólito 1 é o gráfico da figura 4.20 abaixo.

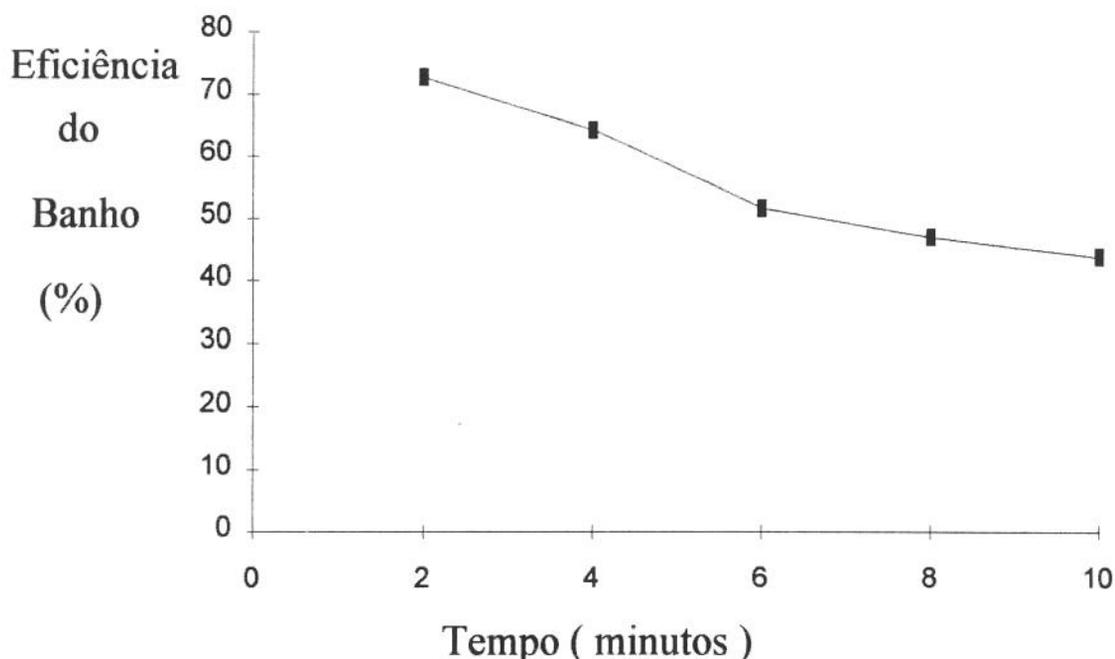


Figura 4.20 - Gráfico eficiência do eletrólito versus tempo de deposição.

Apesar da eficiência do eletrólito indicar uma perda razoável da corrente aplicada com outras reações que não a de deposição, os valores obtidos enquadram-se dentro dos resultados descritos por *Loar*[20], que aponta uma eficiência de 50-70% para um eletrólito de Zn-Fe alcalino.

A queda de eficiência pode estar associada com a evolução de hidrogênio durante a deposição. Observou-se experimentalmente que, ao se depositar a liga, no início o eletrólito apresenta-se transparente, mas com o decorrer do processo vai se tornando translúcido devido a presença de bolhas de hidrogênio. Ao final da deposição, o mesmo se apresentava totalmente esverdeado, tornando até difícil a observação do eletrodo de trabalho. É interessante notar, no entanto, que após algum tempo de repouso o eletrólito tornava-se transparente novamente. Assim, no início da deposição a evolução de hidrogênio é moderada, mas após algum tempo (cerca de 120 a 150 segundos) começa a se intensificar, aumentando

assim a competição dos íons H^+ com os íons dos metais presentes no eletrólito. Em seu trabalho, *Wang* [33] afirma que os revestimentos a base da liga Zn-Fe são especialmente afetados pela evolução de hidrogênio, que causa uma queda na eficiência de corrente para valores por volta de 50% a 70%. Estes valores são semelhantes aos encontrados experimentalmente neste trabalho e plotados no gráfico anterior. Desta forma, esta seria uma explicação possível para a queda da eficiência do eletrólito a medida em que se aumenta o tempo de deposição.

Outro fato a se considerar é que com a deposição dos íons metálicos, a concentração destes no eletrólito diminuiria frente aos íons H^+ . A evolução de hidrogênio voltará a ser discutida na análise da morfologia do depósito.

4.3.3 - Morfologia do depósito

As amostras de cobre revestidas por Zn-1%Fe e Fe-30%Zn foram também analisadas do ponto de vista metalográfico. Para isto, as amostras foram desengraxadas, cortadas em sua seção transversal, embutidas em baquelite e polidas em uma série de lixas e feltros, de maneira a poderem ser analisadas no microscópio ótico. Adiante, segue-se uma sequência de fotos dos revestimentos ricos em zinco e em ferro, com uma análise de cada um deles.

A foto 1 representa um depósito Zn-1%Fe, obtido a 17 A/dm^2 , para um tempo de deposição de 8 minutos. O depósito obtido apresenta em média (17-18) μm de espessura. Observa-se claramente nesta foto a existência de duas "fases" no depósito, uma mais espessa, com cerca de (13-14) μm e aparência mais escura e porosa, e uma mais fina, com cerca de (4-5) μm e aparência mais clara e uniforme. Além disto, pode-se notar visualmente uma diferença na dureza das duas camadas, uma vez que riscos que podem ser vistos na camada mais escura e mesmo no substrato não aparecem na camada mais clara, o que parece significar uma maior dureza da primeira. Uma análise mais aprofundada desta questão será feita na seção 4.3.4, onde se tratará da dureza do depósito.

Um fato interessante, observado na preparação da amostra, parece explicar a diferente coloração das duas "fases". Neste caso específico, a diferença de aparência deve-se em grande parte a um ataque sofrido pelo depósito pela mistura álcool+acetona utilizada normalmente pelo laboratório de metalografia durante o processo de polimento da amostra. Amostras polidas posteriormente somente com álcool não apresentaram uma diferença tão acentuada de coloração. Isto pode ser verificado nas fotos 2 e 3, onde temos uma camada obtida a 17 A/dm^2 , para um tempo de deposição de 5 minutos.

A foto 2, com um aumento de 500x, mostra claramente definidas as duas "fases" do depósito. Esta foi obtida após o depósito ter sido polido com álcool e acetona, procedimento padrão no laboratório. Já a foto 3, vista aqui com um aumento de 1000x, foi polida apenas com álcool. A camada escura praticamente sumiu, muito embora ainda seja possível notar uma diferença entre as duas, diferença esta bem mais sutil agora.

Embora a diferença de coloração entre as camadas possa ser justificada pelo ataque da acetona, durante os experimentos ficou evidente que havia uma diferença de porosidade entre as duas "fases", sendo a mais escura mais porosa (detalhes sobre esta observação se encontram na discussão sobre a dureza do depósito, seção 4.3.4). Isto poderia explicar a ataque mais intenso da acetona na camada mais externa, que, por ser mais porosa, teria uma maior área superficial exposta, assim como poros onde a acetona ficaria retida, causando uma oxidação posterior.

A seguir, observa-se na foto 4, obtida para um aumento de 1000x, um depósito obtido a partir do eletrólito 2, apresentando uma composição Fe-30%Zn. Este depósito apresenta uma espessura uniforme de cerca de 4-5 μm , uma porosidade maior e uma coloração um pouco mais escura, se comparada com o depósito Zn-1%Fe .

Outro dado interessante do aspecto dos depósitos de zinco refere-se ao fato da camada ter uma aparência brilhante ou fosca. A foto 5 apresenta um depósito de zinco fosco, obtido a partir do eletrólito 1 sem ajuste de pH e sem a presença de íons de ferro. Com um aumento de 230x, foi depositado sobre uma chapa de aço. Observa-se uma superfície extremamente irregular, com o zinco se depositando na forma de "novelos". Isto pode ser observado com mais clareza na foto 6, obtida para um aumento de 1.150x. A foto 7, obtida para um aumento de 5.700x, mostra um destes grãos de zinco, na forma de "novelo". Este tipo de depósito não apresentou boas características físicas, sendo pouco aderente (destacava-se com facilidade) e pouco espesso.

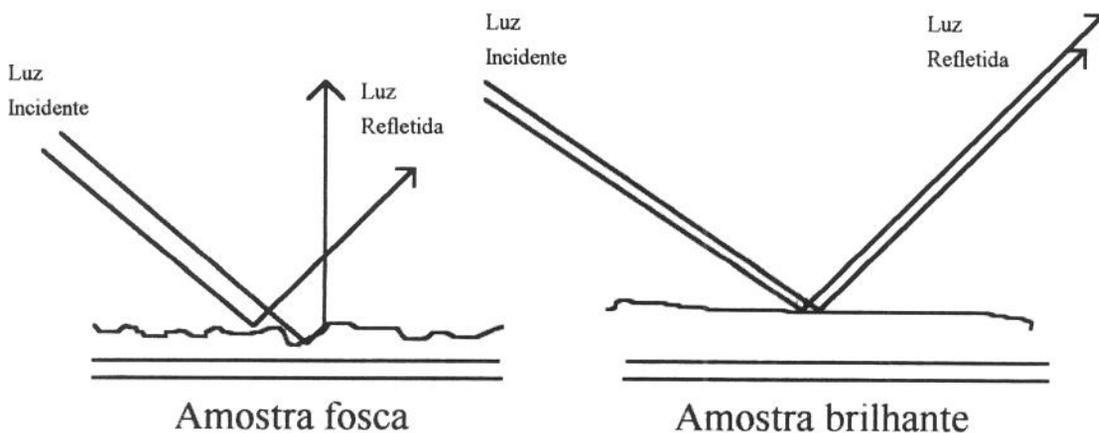


Figura 4.21 - Amostras fosca e brilhante.

Para um eletrólito idêntico ao anterior, mas com ajuste de pH, o resultado é bem melhor. A foto 8 apresenta um depósito obtido nestas condições, para um aumento de 1.100x. Observa-se apenas uma superfície lisa, sem outros detalhes a não ser pequenos poros e linhas longitudinais, linhas estas que são resultados do sentido do escoamento do eletrólito na superfície do cátodo. A foto 9 nos mostra a mesma região do depósito, desta vez para um aumento de 5.500x. Mais uma vez, não é possível identificar grãos ou mesmo um tipo de padrão no revestimento. Pode se considerar então que os grão depositados são muito pequenos, e constituem uma superfície lisa e brilhante. Uma comparação entre estes dois tipos de superfície pode ser visto na figura 4.21.

Normalmente, associa-se esta diferença na aparência dos depósitos ao tamanho de grão (grãos menores proporcionariam depósitos mais brilhantes). *Bockris*[34], em seu trabalho, propõe não haver uma relação fundamental entre tamanho de grão e brilho do depósito. Segundo *Bockris*, um depósito brilhante é resultado de uma superfície bem nivelada, sem rugosidades; assim, o papel desempenhado pelos abrilhantadores seria uma equalização dos diferentes planos cristalinos presentes na superfície. Desta forma, a presença de lauril sulfato de sódio no banho teria um papel de nivelamento, colaborando para o brilho do depósito, uma vez que o mesmo não foi adicionado na preparação do eletrólito do qual se obteve um depósito fosco.

Outros fatores que afetam o brilho do depósito são a densidade de corrente e a velocidade de fluxo do eletrólito sobre o eletrodo de trabalho. Embora não tenha sido medido, observou-se que experimentalmente que a medida em que se aumentava a velocidade do agitador magnético, aumentando conseqüentemente a velocidade de fluxo do eletrólito, melhor era a aparência do depósito obtido. Segundo *Weimeersh et al* [35-36], altas densidades de corrente (100 a 300 A/dm²) e a altas velocidades de fluxo do eletrólito sobre o cátodo (3 a 4 m/s) favorecem a obtenção de depósitos brilhantes, assim como apresentam uma boa eficiência catódica (95%).

Aparência Superficial dos Depósitos de Zinco

- 1 - Não-Uniforme, com áreas não revestidas
- 2 - Pretas, de baixa qualidade
- 3 - Uniformes, mas muito porosas
- 4 - Homogêneas, mas um pouco rugosas
- 5 - Uniformes, lisas e brilhantes.

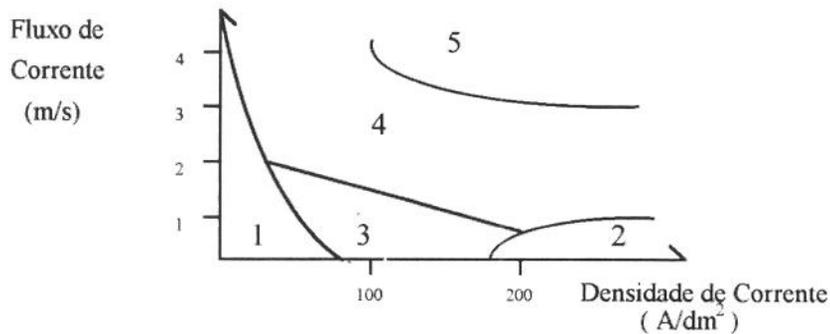


Figura 4.22 -Aspecto dos depósitos em função da densidade de corrente e do fluxo do eletrólito[36].

A figura 4.22 ilustra o aspecto dos depósitos obtidos por *Weimeersh* para uma variação na densidade de corrente empregada e no fluxo do eletrólito pelo cátodo.

Outro ponto a ser notado são os poros, que na foto 9 podem ser vistos por cima, são os mesmos que aparecem no corte transversal, como os da foto 3.

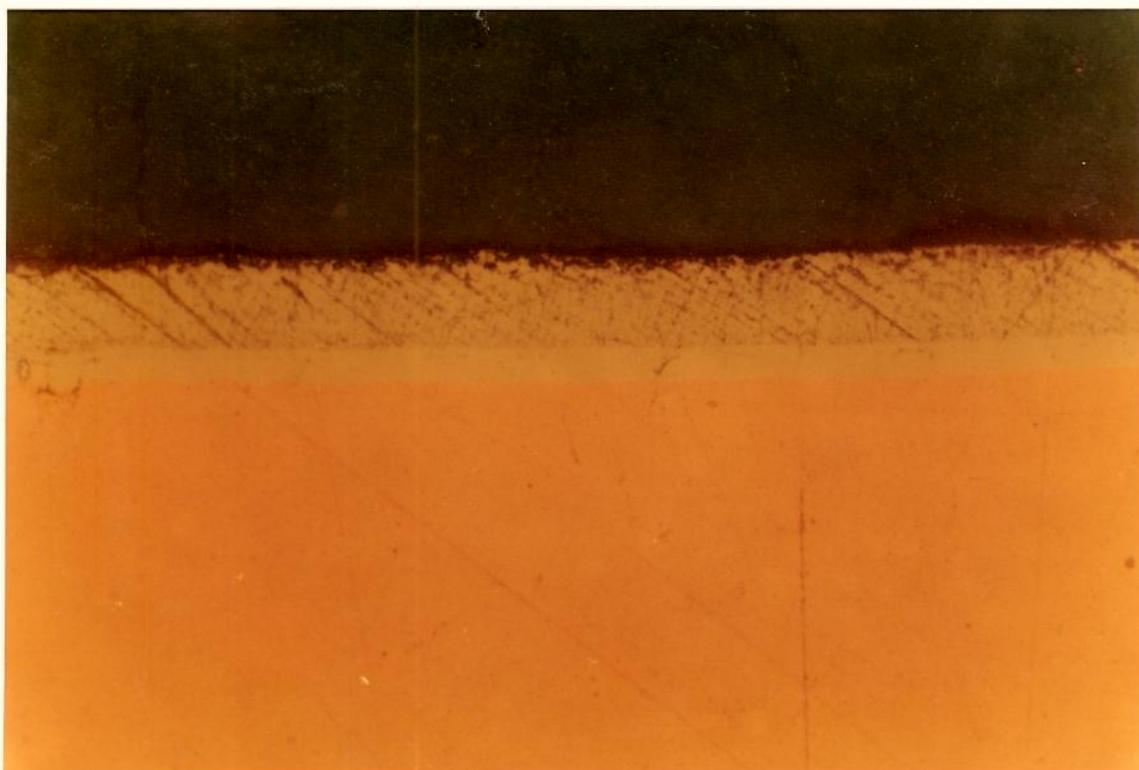


Foto 01 - Depósito Zn-1%Fe, $I = 17 \text{ A/dm}^2$, $t_{\text{dep}} = 8$ minutos, espessura média = (17-18) μm , aumento de 1.000X.



Foto 02 - Depósito Zn-1%Fe , $I = 17 \text{ A/dm}^2$, $t_{\text{dep}} = 5$ minutos ,
aumento = 500X, amostra polida com álcool e acetona.



Foto 03 - Depósito Zn-1%Fe , $I = 17 \text{ A/dm}^2$, $t_{\text{dep}} = 5$ minutos ,
aumento = 1.000X, amostra polida apenas com álcool.

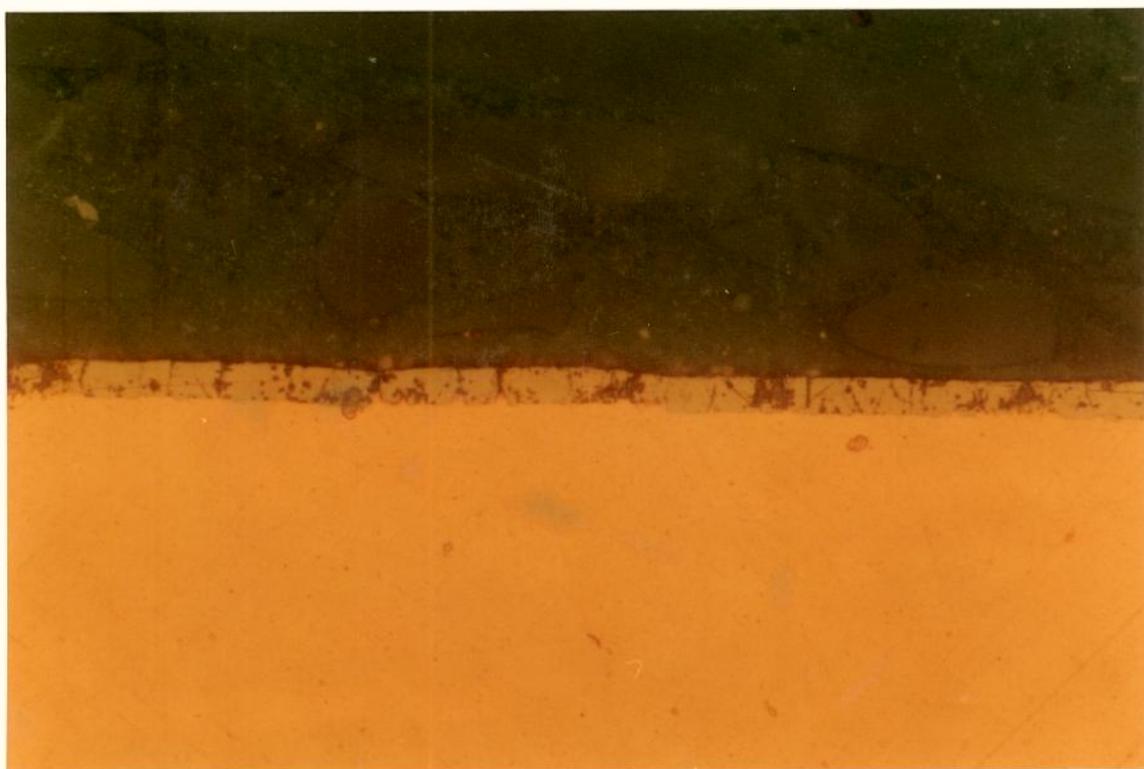


Foto 04 - Depósito Fe-30%Zn , $I = 17 \text{ A/dm}^2$, $t_{\text{dep}} = 2$ minutos ,
aumento = 1.000X, espessura de 4-5 μm .

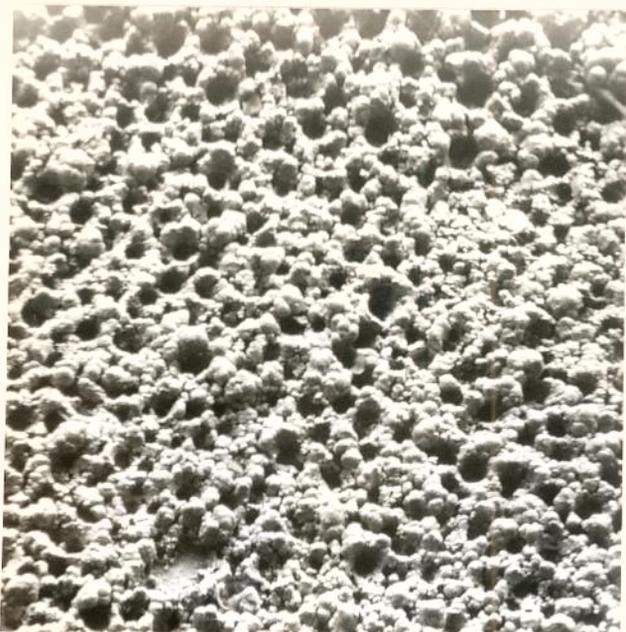


Foto 05 - Depósito de zinco fosco, obtido a partir do banho 1 sem ajuste de pH e sem a presença de íons de ferro . Aumento de 230 X, foi depositado sobre uma chapa de aço.



Foto 06 - Depósito de zinco fosco , obtido a partir do banho 1 sem ajuste de pH e sem a presença de íons de ferro . Aumento de 1.000 X , foi depositado sobre uma chapa de aço.



Foto 07 - Depósito de zinco fosco, obtido a partir do banho I sem ajuste de pH e sem a presença de íons de ferro . Aumento de 5.700 X , foi depositado sobre uma chapa de aço.



Foto 08 - Depósito de zinco brilhante, obtido a partir do banho I com ajuste de pH e sem a presença de íons de ferro . Aumento de 1.100 X , foi depositado sobre uma chapa de aço.



Foto 9 - Depósito de zinco brilhante, obtido a partir do banho 1 com ajuste de pH e sem a presença de íons de ferro . Aumento de 5.500 X , foi depositado sobre uma chapa de aço.

4.3.4 - Análise de micro-dureza Vickers

A seguir, foi realizada uma medida de dureza, utilizando para tal os procedimentos descritos na norma ASTM E 384 - 84 [37]. Este método consiste na aplicação, através de uma máquina calibrada, de uma impressão de diamante com geometria definida na superfície a ser analisada e da medida da diagonal ou diagonais impressa(s) através de instrumento ótico adequado.

No nosso caso, foi medida a micro-dureza Vickers (HV), sendo o número obtido o resultado da carga aplicada dividida pela superfície da área onde a impressão foi feita, baseado em suas diagonais. A fórmula utilizada para a obtenção dos valores de micro-dureza foi a seguinte :

$$HV = \frac{1854 \times Q}{d^2}$$

onde :

HV = valor da micro-dureza.

Q = carga aplicada, que no caso foi de 5g.

d = média das duas diagonais da impressão em μm .

É importante observar que, se durante as medições das diagonais, um dos lados de uma mesma diagonal se apresentar notadamente mais longo que o outro, resultando em uma impressão deformada pode estar havendo problemas com o alinhamento da amostra. Uma maneira de verificar onde está o problema pode ser a seguinte : girando a amostra em 90 graus, faz-se uma nova impressão. Se a deformação girou, o problema está no alinhamento da superfície da amostra. Se a perna deformada não girou, deve-se examinar a ponta de impressão, pois sujeiras ou restos de material podem causar diferença nas medidas.

Uma vez satisfeita estas condições, para se considerar válida uma medida de dureza é necessário que a diferença entre as duas diagonais não seja maior que $0,25\mu\text{m}$ ou 0,4%.



Impressão Normal



Impressão Deformada

Figura 4.23 - Impressões Vickers

Foi obtida a dureza somente dos depósitos Zn-1%Fe, uma vez que não foi possível obter um depósito da liga Fe-30%Zn de espessura suficiente de maneira que a diferença entre as diagonais não excede-se o limite anteriormente definido, adequando-se aos padrões da norma. Antes de se fazer a análise da dureza dos depósitos, porém, é necessário apresentar uma série de fatores que ocorreram durante os ensaios e precisam ser levados em conta.

Inicialmente, é preciso notar que, como já foi comentado na seção anterior, mesmo polindo-se a amostra apenas com álcool é possível notar uma diferença entre estas duas camadas. No ensaio de dureza não se poliu a amostra com acetona, porque, se por um lado tornava mais fácil a diferenciação das camadas, por outro a oxidação da superfície poderia influir na medida de dureza obtida.

Outra informação importante refere-se à obtenção da dureza da camada uniforme. Esta camada apresenta uma espessura que não varia proporcionalmente ao aumento da espessura da camada total do depósito. Assim, depósitos com 10 μ m, 15 μ m ou 20 μ m apresentaram pouca variação na espessura desta primeira camada. Desta forma, ela apresenta uma espessura regular e muito estreita para se encaixar dentro dos padrões exigidos pela norma. A forma encontrada foi fazer esta medida em uma borda da área do depósito, onde a camada é mais espessa, e escolher uma região onde fosse possível se obter uma medida de acordo com o exigido.

Na figura 4.24 tem-se uma representação da região de onde a medida foi obtida.

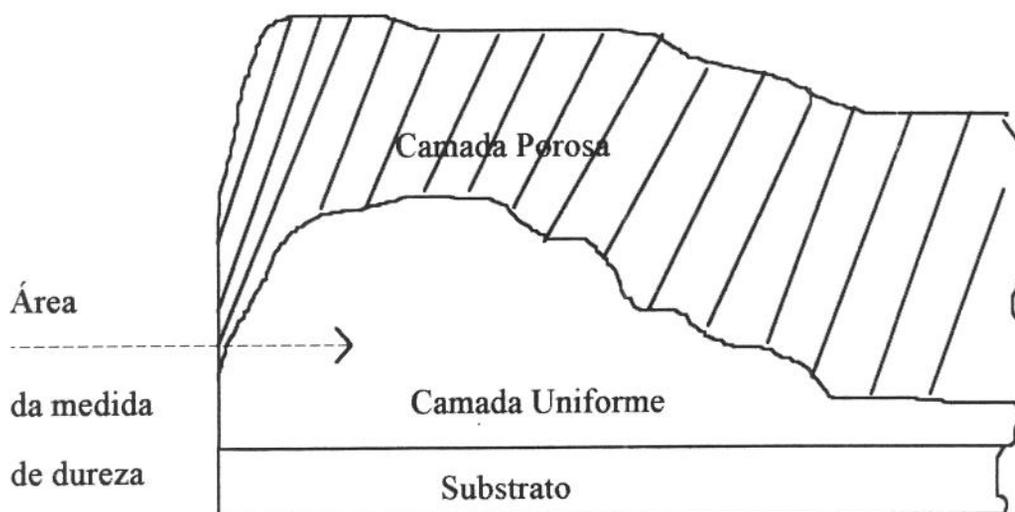


Figura 4.24 - Borda do depósito

A seguir, estão listados os valores obtidos para uma medida na primeira camada, de aparência mais clara e uniforme, uma medida realizada em uma seção intermediária e uma medida na segunda camada, mais externa.

Tabela 4.4 - Micro-Dureza no depósito.

Amostra	Dureza
Camada Uniforme	170 HV
Dupla camada	120 HV
Camada porosa	75 HV

A camada mais interna, também chamada aqui de camada uniforme, como pode ser visto pela tabela acima, apresenta uma dureza superior. Tal fato vem a confirmar o que foi dito na seção anterior, a respeito da porosidade superior da camada externa, que por ser maior que a da camada uniforme, tem sua dureza reduzida. A dureza da camada intermediária foi obtida em uma região na divisa entre as duas camadas, e

apresenta também um valor de dureza intermediário. A variação de dureza também pode ser observada na foto 10, onde se nota claramente a diferença de dureza para diferentes regiões da camada do revestimento. No caso, uma medida foi feita na região intermediária, e a outra na camada porosa. Para melhor visualização das camadas nesta foto, após o ensaio de dureza passou-se um algodão embebido em acetona, de modo que o ataque oxidou ligeiramente a camada porosa.

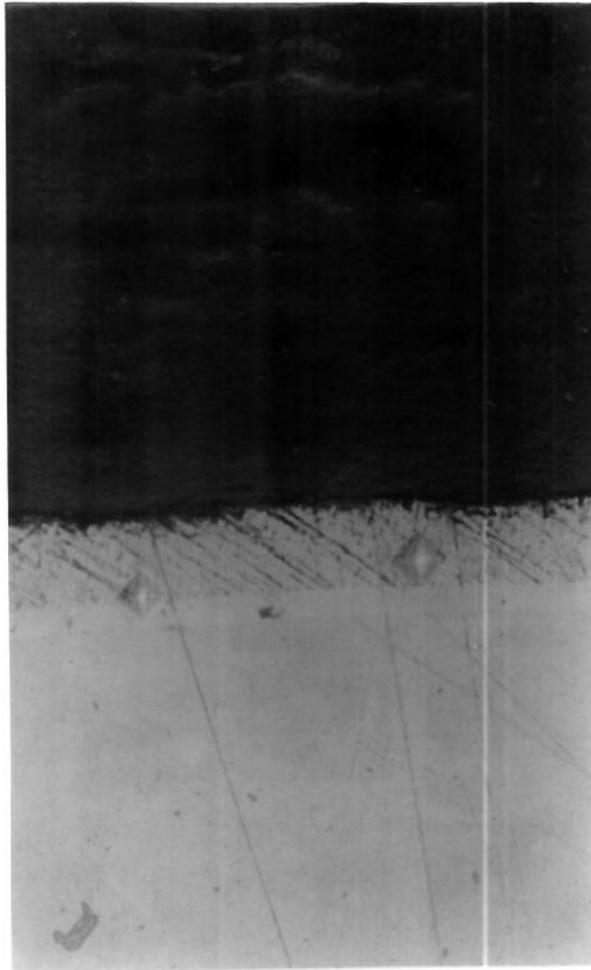


Foto 10 - Impressões de micro dureza na camada depositada

A dureza apresentada pela camada uniforme está dentro do esperado para revestimentos de zinco (100-150 HV -[04]), isto para a camada uniforme. Já a camada porosa apresenta uma dureza inferior, em função dos poros que diminuem a resistência mecânica do depósito naquela região.

Embora não tenha sido possível medir a dureza das ligas Fe-30%Zn, foi observado durante a preparação metalográfica das amostras que esta liga apresentava-se menos resistente ao processo de polimento que a liga Zn-1%Fe, partindo-se em alguns pontos. Isto pode ser uma evidência de sua menor ductilidade.

4.3.5 - Composição do depósito x composição do eletrólito

Para a avaliação do efeito da variação da composição do eletrólito na composição do depósito obtido, foi escolhido o eletrólito com Fe-30%Zn. A razão da escolha deste depósito e não do depósito rico em zinco é muito simples; o depósito com Zn-1%Fe tornaria difícil a observação da variação da composição do revestimento, devido a pouca quantidade de ferro presente. Assim, o depósito Fe-30%Zn, por ter os metais de deposição em uma proporção mais equilibrada, tende a facilitar e tornar mais acurada a comparação entre a composição do eletrólito e do depósito.

Utilizou-se neste caso o eletrólito descrito como eletrólito 2 na seção 4.1. As condições do eletrólito foram as seguintes : densidade de corrente de 17 A/dm², tempo variando de 120 a 180 segundos, temperatura ambiente, pH = 3,5. A tabela 4.5 apresenta os resultados obtidos para 5 diferentes eletrólitos :

Tabela 4.5 - Porcentagem de ferro no Banho e no Depósito.

Concentração de Fe no eletrólito (%)	Concentração de Fe no depósito (%)
95,7	90
89,8	83
81,6	75
72,6	66
42,8	40

Com os dados da tabela 1 foi construído o gráfico da figura 4.25 ; nele a curva padrão representa o comportamento esperado se a quantidade de ferro presente no eletrólito se depositasse proporcionalmente no depósito. A curva experimental representa o que foi obtido em laboratório. Como pode se observar, a curva experimental encontra-se abaixo da curva

padrão, o que indica que a quantidade de ferro no depósito é inferior a quantidade de ferro no eletrólito utilizado. Isto caracteriza este tipo de deposição como anômala, como já era esperado para este tipo de liga.

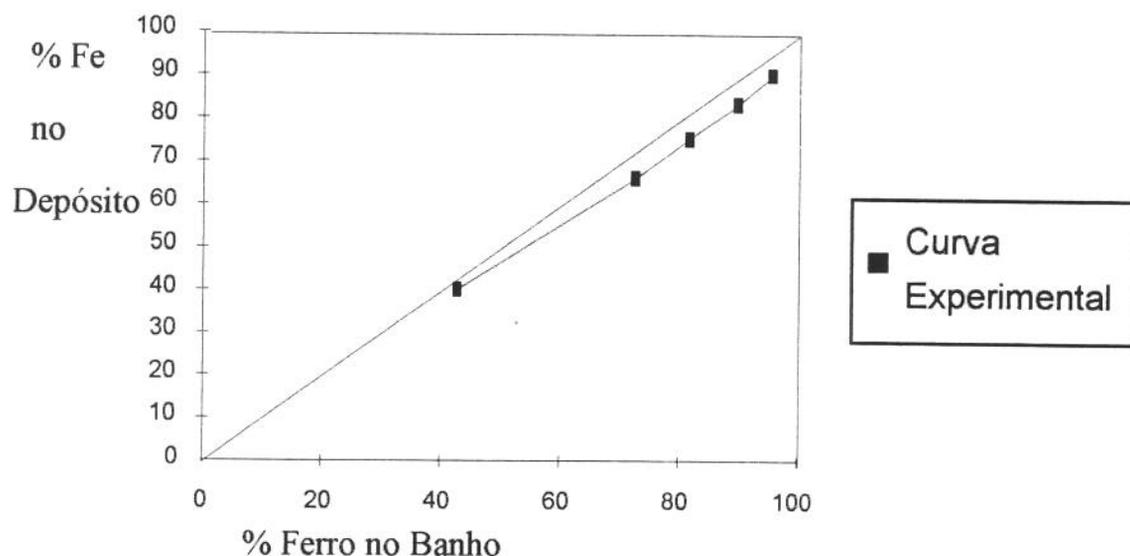


Figura 4.25 - Gráfico porcentagem de ferro no eletrólito x porcentagem de ferro no depósito.

Verifica-se então um processo de deposição anômala, uma vez que o ferro, elemento mais nobre, não se deposita preferencialmente.

Uma explicação para a deposição anômala do zinco foi dada por *Adaniya et al* [09]. Ele baseou-se nas experiências de *Higashi et al* [23], o qual justifica a deposição preferencial do zinco pelo fato deste formar, durante o processo de eletrodeposição, um filme de hidróxido sobre o cátodo, impedindo a passagem de íons do metal mais nobre (no caso dele, Cobalto), e assim, favorecer o elemento menos nobre, no caso o próprio zinco.

Para o autor chegar a esta conclusão, ele mediu o pH na camada de difusão através de um microeletrodo de Antimônio, a partir de um gráfico que mostra uma correlação entre potencial

medido pelo microeletrodo (em mV) e o pH obtido experimentalmente. Para valores de corrente até $0,1 \text{ A/dm}^2$ a deposição ocorre normalmente, mas acima deste valor torna-se anômala, o que significa que correntes maiores favorecem a deposição do zinco.

Para confirmar a formação de um filme de hidróxido de zinco, foi utilizado um método que emprega a aplicação de pulsos de corrente, e observando-se a resistência à passagem de corrente pode-se correlacionar maiores resistências à formação do filme. Este método, chamado pelo autor de "Método Interrupto", indica que quando da ocorrência de deposição anômala, há uma maior resistência elétrica à passagem de corrente, que seria devido a formação do filme de Hidróxido de zinco.

Assim, *Higashi et al* [23] sugerem que, devido a um aumento no pH na região adjacente ao cátodo, ocorreria a formação deste filme de Hidróxido na superfície do cátodo. Este filme, por sua vez, sendo formado por Hidróxido de zinco, impediria a passagem dos íons de Cobalto, dificultando sua deposição e conseqüentemente favorecendo a deposição do zinco.

O aumento de pH na região adjacente ao cátodo, segundo eles, é bem maior na região onde ocorre formação do filme de Hidróxido de zinco (acima do $\text{pH} = 5.1$), mas abaixo do pH de formação do Hidróxido de Cobalto (6.8). Assim, seria este aumento de pH o responsável pelo surgimento deste filme. Note-se que, no melhor dos casos, este aumento foi de 0.2 no pH.

Embora este autor trate especificamente da liga Zn-Co, *Adaniya et al* [09] utilizam-se deste argumento na justificativa da deposição anômala da liga Zn-Fe, que é discutido em seu trabalho. Um fato interessante é que Adaniya também é um dos colaboradores de Higashi citados naquela referência.

4.3.6 - Efeito do pH na composição do depósito

Para a avaliação do efeito do pH na composição do depósito foi escolhido o eletrólito com Fe-30%Zn, pelo mesmo motivo já exposto para a avaliação da composição do revestimento, isto é , o fato que este depósito, por ter os metais de deposição em uma proporção mais equilibrada, torna mais fácil a detecção de variações na composição do revestimento.

Foram realizadas 5 deposições , variando-se o pH de 1,0 a 5,0. As demais condições de deposição foram sempre as mesmas, a saber : o eletrólito foi composto de sulfato de Amônia, Cloreto de Potássio, Ácido Cítrico e os sais metálicos de zinco e de ferro. As condições do eletrólito foram as seguintes : densidade de corrente de 17 A/dm², tempo de 2 minutos, temperatura ambiente. A relação ferro/zinco no eletrólito, como metais, é de 7/3, respectivamente. A seguir, na tabela 4.5, seguem-se os resultados obtidos :

Tabela 4.6 - Efeito do pH na composição do revestimento.

pH	% ferro	% zinco
1	*	*
2	64,6	35,4
3	62,6	37,4
4	67,5	32,5
5	66,0	34,0

Análise dos Resultados:

As amostras apresentaram pouquíssimo substrato, de maneira que pode-se considerar que o depósito cobriu toda a superfície da amostra. A amostra com o maior teor de substrato (área não coberta) foi a de pH 5,0 (1 %) e o menor teor para o pH 2,0 (~ 0,5 %), apresentando portanto um revestimento uniforme, com pouca porosidade. A espessura média para estas deposições é entre (5 - 7) μm .

A amostra com pH 1,0 apresentou um depósito muito ruim, não sendo possível avaliar sua composição. As demais composições, como pode ser visto na tabela 4.6 e no gráfico da figura 4.26, mantiveram-se constantes, não apresentando uma variação de composição que indicasse um comportamento padrão.

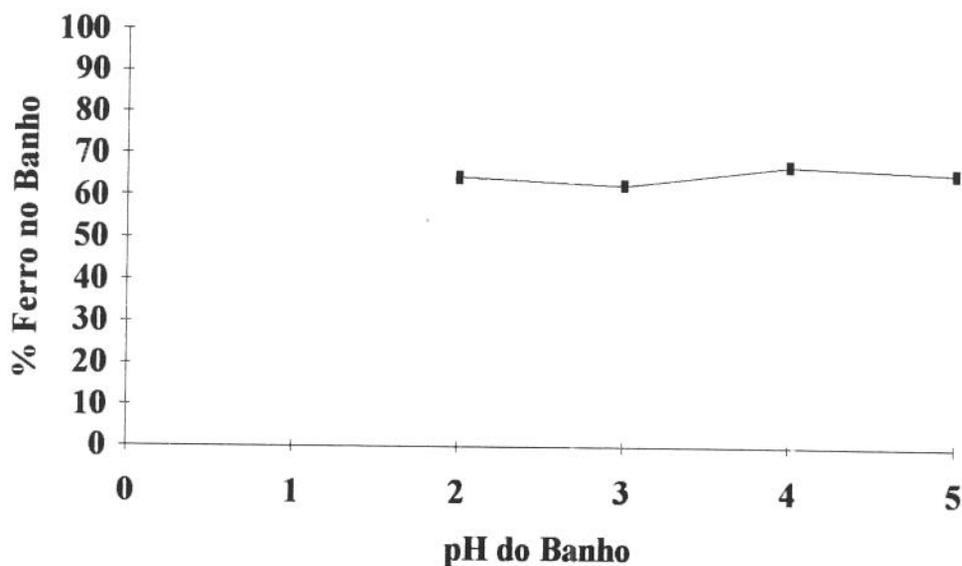


Figura 4.26 - Gráfico variação da composição do depósito em função do pH do eletrólito.

Embora o resultado apresente uma deposição ligeiramente favorável ao zinco, uma vez que a composição do eletrólito era de 70%Fe (confirmando a deposição anômala para esta liga), a variação de pH apenas induz a um favorecimento do zinco para pHs menores, sem ser no entanto uma forte influência na composição final do depósito.

Este comportamento é condizente com as conclusões de Brenner [14]. Normalmente, o pH possui pouca influência na composição do depósito; no entanto, ao diminuir-se o pH de 2 para 1, ocorre um aumento de zinco na composição do depósito. A explicação para isto pode vir do fato que nesta faixa de pH ocorre uma queda acentuada na eficiência de deposição dos metais em questão; segundo *Tripathi and Udupa* [38] para um eletrólito com pH 2, o zinco e o ferro se depositam com uma eficiência de

90%, ao se abaixar o pH do eletrólito para 1 a eficiência do zinco cai para 81%, já a eficiência do ferro cai para apenas 18%.

Também *Adaniya* [09] observou em seu trabalho que ao se abaixar o pH do eletrólito de 3 para 2 não houve mudança no depósito, porém ao se diminuir mais o pH a quantidade de ferro no depósito também diminuiu.

Tais resultados podem explicar o fato de que, com a variação do pH de 5 até 2 em um eletrólito rico em ferro obtiveram-se depósitos uniformes e brilhantes, mas ao se depositar com $\text{pH} = 1,0$ não foi possível obter um depósito satisfatório. Isto pode ser comprovado nas análises dos voltamogramas, onde comparados os eletrólitos de deposição de zinco e de ferro com e sem ajuste do pH de 3,5 para 1,5, pode-se observar uma queda bem maior nas correntes de deposição e dissolução do ferro que nas do zinco.

4.3.7 - Análise de difratogramas

Foi realizada a análise dos depósitos Zn-1%Fe e Fe-30%Zn através de Difractometria de Raios-X. Além dos depósitos, foi também analisada a chapa de cobre, eliminando assim os picos pertencentes ao substrato. Os resultados encontram-se na tabela 4.7.

Tabela 4.7 - Elementos ou fases identificadas pelo difratograma.

Depósito\ Substrato	θ obtido (em graus)	Distância Interplanar	Elemento\ Fase identificada
Zn-01%Fe\ Aço	19,50	2,3094	η, ζ
	21,70	2,0849	η, ζ
	22,45	2,0187	η
	30,55	1,5167	-
	35,25	1,3357	ζ
	41,15	1,1715	-
	43,20	1,1261	-
	43,75	1,1148	-
	44,05	1,1088	η
44,75	1,0950	η	
Zn-01%Fe\ cobre	21,70	2,0849	η, ζ, Cu
	37,15	1,2765	η, Cu
	45,05	1,0893	η, Cu
	19,50	2,3094	η
	25,30	1,8039	ζ
	43,13	1,1277	-
	35,15	1,3390	η, ζ
Fe-30%Zn\ cobre	21,70	2,0849	$\text{Cu}, (\eta, \zeta^*)$
	37,15	1,2765	$\text{Cu}, (\eta, \Gamma^*)$
	45,05	1,0893	$\text{Cu}, (\eta^*)$
Somente Substrato de cobre	21,70	2,0849	Cu
	37,15	1,2765	Cu
	45,05	1,0893	Cu
	25,30	2,3094	Cu

Uma análise de raio-x no substrato constituído pela chapa de aço não foi realizado pois o efeito de fluorescência não permitiria a observação dos picos de ferro. A partir dos resultados obtidos para os depósitos ricos em Zinco depositados em aço e em cobre, pode-se dizer que os planos encontrados podem ser identificados como fase eta (η), fase zeta (ζ) e /ou Cu, para alguns planos do depósito sobre substrato de Cobre; como os picos para os planos identificados apenas como Cobre foram muito intensos e bem definidos, pode-se considerar a hipótese de terem ocorrido rachaduras no depósito durante a preparação da amostra para a análise de raio-x. Desta maneira, uma parte do feixe incidente pode ter atingido diretamente o substrato, composto por cobre. Assim, o pico obtido para $\theta = 21,70^\circ$ pode ser uma combinação de picos de zinco e de Cobre. Ocorreram ainda picos que não puderam ser identificados como cobre, zinco, ferro ou composto Zn-Fe; como as micro-fichas de raio-x consultadas dizem respeito a ligas obtidas metalurgicamente, as ligas obtidas por eletrodeposição podem apresentar desvios com relação aos picos de identificação.

A amostra Fe-30%Zn apresentou apenas três picos, coincidentes com os picos de maior intensidade do cobre, mesmo assim com pouca intensidade e muito ruído. Isto pode ser explicado pelo feixe de raio-x ter atravessado o depósito e atingido o substrato, devido a espessura do depósito no caso não ser suficientemente espessa. Apesar da tabela 4.7 apresentar algumas possíveis fases e/ou elementos presentes, como já foi dito anteriormente, a pouca intensidade dos três picos obtidos não permite uma identificação positiva deles. Pode-se considerar a hipótese do depósito obtido apresentar um tamanho de grão menor que 50 Å, de modo que não é possível sua identificação por este método.

Em seu trabalho, *Kondo* [39] analisa os seus depósitos por difratometria. Segundo ele, ligas Zn-Fe eletrodepositadas possuem diagramas de equilíbrio bem mais simples se comparadas a ligas obtidas por processos metalúrgicos, já que estas apresentam um grande número de fases intermediárias. Uma vez que seu eletrólito e seu depósito possuem muitas semelhanças com o que foi apresentado neste trabalho,

pode-se traçar alguns paralelos entre eles*. (* Em seu eletrólito, *Kondo* utiliza-se de uma temperatura de 50°C e de sulfato de Sódio ao invés de sulfato de Amônia, em sua análise de difratometria, utilizou-se de radiações $K\alpha$ do Cobalto ; as demais condições de deposição são semelhantes.)

Segundo *Kondo*, depósitos com teor de 99,5% Zn apresentam apenas a fase η , constituída de zinco puro. Com o aumento do teor de ferro no depósito, aparece também a fase Γ , formando uma fase duplex η/Γ . Os depósitos obtidos por ele variam de 99,5% a 67,5% Zn, e de uma maneira geral, apresentam apenas estas duas fases. Comparando-se aos resultados apresentados na tabela 4.7, verifica-se que a fase zeta identificada como possivelmente presente não aparece nos difratogramas de *Kondo* para um depósito com a mesma composição. Note-se que muitos planos η e zeta apresentam os mesmos ângulos de difração, sendo então impossível fazer uma identificação definitiva do pico.

Outro dado interessante diz respeito à morfologia dos depósitos; *Kondo* em seu trabalho descreve cristais hexagonais para depósitos com 99,5% de zinco; depósitos com composição química semelhante obtidos experimentalmente neste trabalho não apresentaram cristais definidos, mesmo utilizando-se do mesmo ataque químico e observando-se com o mesmo aumento. Uma possível explicação para as diferentes morfologias encontradas pode estar no fato de que a deposição realizada por *Kondo* foi a uma temperatura de 50°C, ao passo que neste trabalho utilizou-se de temperatura ambiente.

Uma alternativa para se identificar o depósito é fazer um tratamento térmico de modo a crescer os grãos e tornar possível a análise; isto não foi feito neste caso por se considerar que após um tratamento térmico haveria uma descaracterização do depósito original, não sendo válida portanto uma análise posterior.

4.3.8 - Ensaio de aderência

Foi realizado um ensaio de aderência para as amostras Zn-1%Fe e Fe-30%Zn através do ensaio descrito na norma ASTM - B 571-84 [40]. O ensaio utilizado foi o de riscamento, e consistiu em fazer uma série de riscos paralelos e com uma distância entre eles menor ou igual a 0,4 mm, utilizando para isto uma ferramenta de aço bem afiada. A figura 4.27 representa a chapa revestida por resina polimérica e a área onde foi obtido o depósito, com os riscos paralelos.

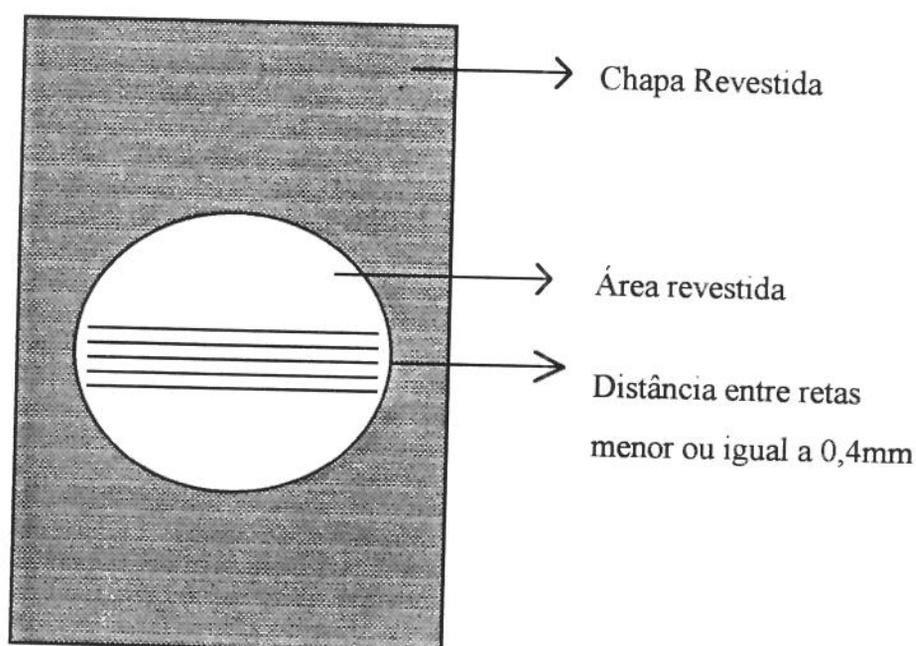


Figura 4.27 - Chapa riscada.

Os riscos obtidos chegaram até o substrato, porém mesmo para as menores distâncias entre eles não houve destacamento dos revestimentos, o que demonstra uma boa aderência de ambos os depósitos. Isto condiz com *Bresciani*[05], que em seu trabalho considera a aderência do zinco boa se comparada com a de outros eletrodepósitos.

Capítulo 5 - Conclusões

A partir do que foi discutido no capítulo anterior, pode-se chegar as seguintes conclusões :

- O zinco se depositou preferencialmente, confirmando o processo como uma deposição anômala.
- A liga Zn-Fe se dissolve em um único pico de dissolução, e não separadamente, o que seria de se esperar se os metais se depositassem como elementos puros.
- O ajuste do pH para 1,5 causa um grande aumento na evolução de hidrogênio; em consequência disto há uma queda de eficiência na deposição dos dois metais. No caso do zinco esta queda de eficiência é pequena, mas no caso do ferro ocorre uma grande diminuição na sua deposição.
- A adição de um agente molhador ao banho melhorou a deposição do ferro e da liga, mas não teve efeitos na deposição do zinco puro.
- Os depósitos ricos em zinco (Zn-1%Fe) apresentaram um revestimento que cobre uniformemente todo o substrato ; já a camada apresenta duas fases distintas, uma mais fina e uniforme e uma mais espessa e porosa. A causa desta camada mais porosa parece ser a evolução de hidrogênio que forma bolhas na superfície do cátodo e acaba por formar poros na camada.
- Depósitos ricos em zinco apresentaram uma eficiência que variou entre 44% e 72%, valores estes coerentes com os encontrados na literatura. Desta forma, foram obtidos depósitos com até 21,5 μm , porém o tempo de deposição para um revestimento desta espessura o torna inviável economicamente .

- Os depósitos ricos em zinco e ricos em ferro apresentaram-se brilhantes, sendo o aspecto superficial destes depósitos uniforme, não observando-se grãos ou outras formas definidas. O mesmo não acontece para os depósitos foscos, onde é possível observar grãos de zinco na forma de “novelos” para um depósito de zinco puro. São justamente estes grãos que tornam a superfície do depósito irregular e fosca.

- A camada porosa do revestimento apresentou uma dureza menor que a camada mais fina e uniforme em razão da presença de poros. Esta segunda camada mais uniforme apresentou uma dureza de 170 HV (micro-dureza Vickers), coerente com os dados fornecidos pela literatura.

- A partir da análise dos difratogramas e da literatura consultada, pode-se dizer que o depósito rico em zinco é composto pela fase η (eta), podendo haver ainda a fase ζ (zeta). Para os depósitos ricos em ferro não foi possível identificar positivamente nenhuma fase ou elemento. Uma possível explicação seria o fato dos grãos serem menores que 50 \AA , não sendo possível assim identifica-los por difratometria.

- As amostras ricas em zinco e ricas em ferro apresentaram boa aderência ao substrato, de acordo com a norma ASTM - B 571-84.

Sugestões para futuros trabalhos :

- 1 - Estudar as etapas das reações e a cinética dos banhos analisados.
- 2 - Avaliar a resistência à corrosão dos depósitos obtidos, comparando-os com depósitos de zinco puro.

Referências Bibliográficas

- [01] MAZIA, Joseph, LASHMORE, David S., "Electroplated Coatings", Metals Handbook vol 13 - Corrosion, 1987, 9th Edition.
- [02] "Standart Definitions of Terms Relating to Electroplating", B 374, Book of ASTM Standarts, American Society for Testing and Materials. in ref. [20].
- [03] FAUST, C.L.; "Electroplating", Course 22, Metals Engineering Institute, American Society for Metals, 1983. in ref. [20].
- [04] TOWNSEND, Hebert E., "Coated Steel Sheets for Corrosion-Resistant Automobiles", Metal Plating, october, 1991, 60-65.
- [05] BRESCIANI FILHO, E.; "Seleção de Materiais", Editora da Unicamp, Campinas, 1986.
- [06] RAMANATHAN, V. L.; "Corrosão e seu Controle", Hemus Editora Ltda, S.Paulo, Brasil.
- [07] BERTAZZOLI, Rodnei "Tratamentos Superficiais dos Metais", Apostila do curso de pós-graduação, Engenharia Mecânica, UNICAMP.
- [08] MOHLER, J.B.; "High Speed Electroplating", Metal Finishing, July, 1974.
- [09] ADANIYA, T., HARA, T., SAGIYAMA, M., HOMA, T., WATNABE, T., "Zinc-Iron Alloy Electrodeposition on Strip Steel", Plating and Surface Finishing, (1985), August.
- [10] LÉDION, J.; "Porquoi le Zinc ?", Galvano-Organo-Traitments de Surface, Outubro, 1991, pp 905-909.

- [11]KAJIMOTO, Zehbour Panossian; "Novas gerações de chapas revestidas - criação de capacitação nacional", Metalurgia-ABM, vol. 47, No 398, outubro 1991 .
- [12]NATORSKY, Theodore J., "Zinc and Zinc Alloy Plating in the 90's", Metal Finishing, (1992), March.
- [13]TOMACHUK SANTOS, Célia Regina, "Estudo do Processo de Eletrodeposição e Caracterização da Liga Sn-Ni com o uso de Eletrólito de Pirofosfato", Tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia Mecânica , Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP.
- [14]BRENNER, A. ; "Electrodeposition of Metals - Principles and Practice " Academic Press, N. York , 1963.
- [15] F. JEPSON, S. MEECHAM, and F. W. SALT. The Electrodeposition of Iron-Zinc Alloys; Trans. Inst. Metal Finishing 32, 160-180, 1955. in ref. [14].
- [16]F. W. SALT, Iron Zinc Electroplating as a Protective and Decorative Finish for Steel, Electroplating and Metal Finishing 9, 3-5 1956. in ref. [14].
- [17]F. W. SALT, Electrodeposition of Iron-Zinc Alloys, U.S. Patent 2,778,787, 1957. in ref. [14].
- [18] GRADY, J. O'. ;"La Deposition Electrolytique de Zinc Allie", Galvano-Organo- Traitments de Surface , Outubro, 1991, pp 941-946.
- [19]GU, MINGYUAN, MARDER, A.R., "A New Method to Fabricate Single δ -phase Zn-Fe Coating", Plating and Surface Finishing, (1991), january.

- [20] LOAR, Gary W., ROMER, Klaus R., AOE, Tetuhiro J., "Zinc-Alloy Electrodeposits for Improved Corrosion Protection", Plating and Surface Finishing (1991), march.
- [21] PORTER, Frank., "Galvanising of Steel Products Increase", British Corrosion Journal, (1991), vol. 26, n 3.
- [22] BOTTARI, P., BRANCHE, J.J.; "Zinc Fer Alcalin Realite Industrielle", Galvano-Organo Traitments de Surface, Março, 1993, pp 331-334.
- [23] HIGASHI, K., ET al, "Mechanism of the Electrodeposition of Zinc Alloys Countaining a Small Amount of Cobalt", J. Electrochem. Soc., 128, 2081 (1981).
- [24] FAJARDO, Rodriguez A. A.; DEGREGZ, M. and WINAND, R.; "Zn-Fe Alloys Electrodeposition at High Current Density", Oberflache Surface Nr 8, 1989.
- [25] WINAND, R.; "Electrocrystallization : fundamental considerations and application to high current density continuous steel sheet plating", Journal of Applied Electrochemistry 21, (1991), 377-385.
- [26] FREIRE, C.m. de A.; "Estudo da Estrutura Depósitos Galvanizados por Método Eletroquímico", Tese de Doutorado, Dema/Fem/Unicamp, 03/12/90.
- [27] ALMEIDA, N.L.; "Ensaio de Caracterização de Revestimntos Metálicos", XVII Congresso Brasileiro de Corrosão.
- [28] DESPIC, A.R., MARINOVIC, V., JOVIC, V.D., "Kinetics of deposition and dissolution of brass from the pyrophosphate-oxalate bath", Journal of Electroanalytical Chemistry 339, (1992), 473-488.

- [29] JOVIC, V.D., DESPIC, A.R., STEVANOVIC, J.S.; "Identification of Intermetallic Compounds in Electrodeposited Copper-Cadmium Alloys by Electrochemical Techniques", Electrochimica Acta, 34, pp 1093, 1989.
- [30] ASTM B 633 - 78 ; "Electrodeposited Coatings of Zinc on Iron and Steel ".
- [31] GEDULD, H.H. "Zinc Plating", Metals Handbook, vol. 5 - Surface Cleaning, Finishing and Coating, 1982, 9th Edition.
- [32] PREIKSAITE, R.K., SARMAITIS, R.R., "Corrosion Resistance of Electrodeposited Zinc Coatings", Plating and Surface Finishing, (1981), August.
- [33] WINAND, R., DEGREGZ, M., WANG, H.M., CHEN, S.F.; O'KEEFE, T.J. "Evaluation of mass transport in copper and zinc electrodeposition using tracer methods", Journal of Applied Electrochemistry 19 (1989) 174-182.
- [34] BOCKRIS, J.O'M. & RAZUMNEY, G.A.; "Fundamental Aspects of Electrocrystallization", Plenum Press, New York, 1967, pp 132-136.
- [35] WEIMEERSCH, A., WINAND, R., RENARD, L., "Zinc Electrodeposition at High Current Densities - Part 1: Electrochemical Study ", Plating and Surface Finishing, (1981), April.
- [36] WEIMEERSCH, A., WINAND, R., RENARD, L., "Zinc Electrodeposition at High Current Densities - Part 2 : Characteristics of Deposits", Plating and Surface Finishing, (1981), April.
- [37] ASTM E 384 - 84 ; " Microhardness of Materials ".

- [38] K. C. TRIPATHI and H. D. UDUPA; A Study of the Electrodeposition of Iron-Zinc Alloys at Rotating Cathode, J. Sci. Research Banaras Hindu Univ. 8, 94102, 1957-1958. in ref. [01].
- [39] KONDO, KAZUO; "Morfology and Microstruture of Electrodeposited Zinc-Iron Binary Alloys", ISIJ Intermtional, Vol. 29, 1989, n^o 6, pp. 464-468.
- [40] ASTM B 571 - 84 ; " Adhesion of Metalic Coatings ".