

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA**

**Obtenção de filmes passivantes de molibdato
de amônio e nitrato de cério para ligas de zinco
eletrodepositadas**

Autora: Sheila Natalia Lumpp

Orientadora: Célia Marina de Alvarenga Freire

02/09/2005

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**Obtenção de filmes passivantes de molibdato
de amônio e nitrato de cério para ligas de zinco
eletrodepositadas**

**Autora: Sheila Natalia Lumpp
Orientadora: Célia Marina de Alvarenga Freire**

**Curso: Engenharia Mecânica
Área de Concentração: Engenharia de Materiais**

Tese de doutorado apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para obtenção de título de Doutora em Engenharia Mecânica.

Campinas, 2005
S.P. - Brasil

UNIVERSIDADE DE CAMPINAS
FAMADA
EX
IBO BC/ 6.9702
C 16.123-06
D K
CO 11.00
A 29/06/06
PD

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

L971o Lumpp, Sheila Natalia
Obtenção de filmes passivantes de molibdato de amônio e
nitrato de cério para ligas de zinco eletrodepositadas / Sheila
Natalia Lumpp.--Campinas, SP: [s.n.], 2005.

Orientador: Célia Marina de Alvarenga Freire.
Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas,
Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Ligas de zinco. 2. Metais terras raras. 3. Terras raras. 4.
Filmes finos. 5. Eletrodeposição. I. Freire, Célia Marina de
Alvarenga. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade
de Engenharia Mecânica. III. Título.

200613540

Titulo em Inglês: The attainment of passivating films of ammonium – molybdate and
cerium-nitrate for alloys of zinc - electrodeposits

Palavras-chave em Inglês: Zinc alloy, Passive layers, Molybdate, rare earth, Pulse current

Área de concentração: Materiais e Processos

Titulação: Doutora em Engenharia Mecânica

Banca examinadora: Margarita Ballester, Elizabete Jorge Pessini, Zehbour Panossian e
Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia

Data da defesa: 02/09/2005

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE MATERIAIS**

TESE DE DOUTORADO

**Obtenção de filmes passivantes de molibdato de
amônio e nitrato de cério para ligas de zinco
eletrodepositadas**

Autora: **Sheila Natalia Lumpp**
Orientadora: **Célia Marina de Alvarenga Freire**

Prof(a). Dr(a). Célia Marina de A . Freire, Presidente
Universidade Estadual de Campinas - FEM

Prof(a). Dr(a). Margarita Ballester
Universidade Estadual de Campinas - IFGW

Prof(a). Dr(a). Elizabete Jorge Pessini
Instituto de Pesquisas de Energia Nuclear (IPEN)

Prof(a). Dr(a). Zehbour Panossian
Instituto de Pesquisas Tecnológicas – (IPT)

Prof(a). Dr(a). Cecília Amélia de C. Zavaglia
Universidade Estadual de Campinas – FEM

Campinas, 02 de Setembro de 2005

Dedicatória

A *Deus*, meu Pai celestial que em tudo me auxilia

à minha mãe, amiga e sempre companheira *Roseli*

a meu pai *Mario* que tanto me apoiou em todos os momentos

à minha querida irmã *Christine*

e ao meu querido esposo *Andreas*.

Agradecimentos

Às Profas. ***Célia Marina A. Freire*** e ***Margarita Ballester***, por todo carinho e ensinamentos que me foram dados durante todo o curso.

À amiga ***Claudenete V. Leal***, responsável pelo Laboratório de Metalografia do DEMA.
Aos amigos ***Carmo R. P. de Lima***, ***José Roberto Rodrigues***, ***Maria Eliziane Pires***, ***Natal Nerímio Regone***, e ***Fábio Roberto Storti*** e a todos os meus amigos que contribuíram para o desenvolvimento do meu trabalho.

À querida amiga ***Elaine Cristina Pereira*** por sua amizade e companheirismo, além de muitos que contribuíram com idéias e amizade durante o convívio diário.

À CAPES e à FAPESP pelo apoio financeiro e suporte técnico, durante todo o projeto.

*Eu sou o caminho, a verdade e a vida. Ninguém vem
ao Pai senão por mim (João 14,6)*

Resumo:

LUMPP, Sheila Natalia, Obtenção de filmes passivantes de molibdato de amônio e nitrato de cério para ligas de zinco eletrodepositadas. Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2005. 120 p. Tese de doutorado.

Os revestimentos de ligas de zinco obtidos por processo de eletrodeposição apresentam maior resistência à corrosão que o zinco puro, porém necessitam de um tratamento posterior para reduzir a formação dos produtos de corrosão branca. O processo de cromatização, até o presente momento, apresenta os melhores resultados como tratamento de passivação para revestimentos de ligas de zinco, embora seja altamente tóxico.

Os primeiros estudos com o objetivo de eliminar o uso do cromo hexavalente utilizaram metais oxianions similares ao cromato, como molibdatos, vanadatos e permanganatos, sendo o molibdato o mais estudado devido a sua natureza não tóxica e habilidade para a formação de filmes que reduzem a corrosão localizada em aços inoxidáveis. Este processo de formação de camadas passivas pode ser realizado por imersão ou por tratamento catódico em soluções de molibdatos de amônio ou de sódio.

Um outro processo estudado como alternativo à substituição do cromo hexavalente é baseado em metais terras raras. Recentemente, na literatura têm-se encontrado somente resultados em alumínio e aço inoxidável, porém ainda são poucos os estudos em revestimentos de ligas de zinco.

O objetivo deste trabalho é estudar o uso de molibdatos e terras raras como agentes passivantes para revestimentos de ligas ZnNi e ZnCo eletrodepositados. Os revestimentos foram preparados usando banho comercial, sendo analisados em processo de eletrodeposição, o uso da corrente pulsada e contínua. O efeito da densidade de corrente

média e os valores de rendimento de ciclo sobre a resistência à corrosão do revestimento, foram investigados.

O tratamento catódico em solução de molibdato de amônio, e os tratamentos eletroquímico e de imersão em nitrato de cério foram considerados.

A morfologia dos revestimentos de liga ZnNi e ZnCo e também das camadas de passivação foram analisadas utilizando microscópio eletrônico de varredura. A composição dos revestimentos de liga foi determinada pela técnica de EDS e a resistência à corrosão pela técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).

Key words: zinc alloy coatings, passive layers, molybdate, rare earth, pulse current

Abstract

LUMPP, Sheila Natalia, Obtenção de filmes passivantes de molibdato de amônio e nitrato de cério para ligas de zinco eletrodepositadas. Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2005. 120 p. Tese de doutorado.

The electroplated zinc alloy coatings present better corrosion resistance than pure zinc, but they need a posterior passive treatment aiming the reduction of the formation of white corrosion products. Chromate conversion process is the process that, until now, presents the best results as passive treatment for zinc alloy coatings, although it presents high toxicity.

The first studies with the objective of the elimination of hexavalent chromium made use of oxyanions similar to chromate, such as molybdate, vanadate and permanganate, being molybdate the most studied one, due to its non toxic nature and its ability in reducing stainless steel pit corrosion. In molybdate oxide process, the passive layer can be formed by immersion or by cathodic treatment in ammonium or sodium molybdate solutions. Another passive process, that has been studied for substituting hexavalent chromium process is based on rare earth. However, in literature, it is found only results for aluminium and stainless steel corrosion control, but not for electroplated zinc alloy coatings. The purpose of the present work is to study the use of molybdate and rare earth in passive processes for electroplated ZnNi and ZnCo alloy coatings. The coatings are prepared using commercial bath, being analyzed, in plating process, the use of continuous and pulse current coating electrodeposition. The effect of average current density and duty cycle values on coatings corrosion resistance are investigated. In passive processes, cathodic treatment in ammonium molybdate solution; electrochemical treatment and immersion treatment in cerium nitrate and ammonium molybdate solutions were considered. The morphology of Zn-Ni and ZnCo coatings and of passive layers are evaluated using Scanning Electronic Microscopy (SEM). Composition of zinc alloy coatings was determined by EDS technique and corrosion resistance was evaluated by Electrochemical Impedance technique.

Key words: zinc alloy coatings, passive layers, molybdate, rare earth, pulse current

Índice

Lista de Figuras	ii
Lista de Tabelas	iv
Capítulo 1	
1.1 Introdução	1
1.2 Revestimentos de liga zinco níquel	3
1.3 Revestimento de liga zinco cobalto	5
1.4 Eletrodeposição por corrente pulsada	6
1.5 Objetivos do trabalho	9
Capítulo 2	
2.1 Filme passivantes ou inibidores	10
2.1.1 Camadas de conversão em soluções de molibdato de amônio	10
2.1.2 Passivação de zinco a partir de sais de molibdato de amônio	12
2.1.3 Mecanismo de formação do filme passivo de molibdato de amônio	14
2.2 Camadas de conversão a partir de sais de terras raras	18
2.2.1 Mecanismo de formação do filme passivo de nitrato de cério	21
2.2.2 Aplicação de sais de terras raras para passivação de zinco e ligas de zinco	25
2.2.3 Mecanismo de atuação do filme de nitrato de cério sobre zinco	28
Capítulo 3	
3.1 Materiais e Métodos	31
3.1.1 Eletrólito para eletrodeposição de ZnNi e ZnCo	31
3.2 Materiais	32
3.3 Equipamentos	34
3.3.1 Eletrodeposição das ligas de zinco	34
3.3.2 Obtenção das camadas passivas	35
3.3.3 Ensaios eletroquímicos	38
3.3.4 Caracterização da morfologia e composição das camadas	39
3.4 Metodologia	
3.4.1 Procedimentos para eletrodeposição das camadas de liga ZnNi	40
3.5 Procedimentos para eletrodeposição das camadas de liga	42
3.5.1 Parâmetros de eletrodeposição da liga ZnCo	42
3.6 Deposição das camadas passivas de molibdato de amônio	43

3.7 Deposição do filme de nitrato de cério	45
3.7.1 Deposição do filme de nitrato de cério por imersão	45
3.7.2 Eletrodeposição do filme de nitrato de cério por eletrodeposição	46
3.8 Caracterização das amostras	47
3.8.1 Análise de Morfologia (MEV)	47
3.8.2 Resistência à corrosão - Ensaios eletroquímicos por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	48
3.8.3 Ensaio de imersão em cloreto de sódio do ZnNi tratado em filme de molibdato de amônio e nitrato de cério	48
Capítulo 4	
4. 1 Resultados	49
4.1.1 Morfologia das camadas de ZnNi produzidas por programação de corrente média (i_m)	50
4.1.2 Eletrodeposição das ligas de ZnNi por corrente pulsada programando-se por (i_p)=25mA/cm ² utilizando DC=60% e 80% com frequência 600Hz	54
4.1.3 Ensaio de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) das camadas de ZnNi produzidas por programação de corrente média (i_m).	57
4.2 Deposição de filmes de molibdato sobre revestimento de liga ZnNi	62
4.2.1 Análise eletroquímica do processo de redução do molibdato de amônio e aplicação do filme de molibdato	62
4.2.2 Morfologia do filme de molibdato aplicado às camadas de liga ZnNi produzidas por programação de <u>corrente média</u> (i_m)	63
4.2.3 Análise de composição do filme de molibdato aplicado às camadas de liga ZnNi produzidas por programação de <u>corrente média</u> (i_m)	65
4.2.4 Morfologia do filme de molibdato produzido por corrente pulsada aplicado às camadas de liga ZnNi produzida por corrente pulsada e contínua	66
4.2.5 Morfologia do filme de molibdato produzido por corrente contínua e pulsada aplicado às camadas de liga ZnNi produzida por i_p (contínua e pulsada)	66
4.2.6 Ensaio de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) do filme de molibdato de amônio aplicado às camadas de ZnNi produzidas por programação de corrente média (i_m)	68
4.2.7 Ensaio de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica do filme de molibdato de amônio (produzido por corrente contínua e pulsada) aplicado às camadas de ZnNi obtidas por corrente contínua e pulsada (DC=80% e frequência 600 Hz)	70
4.2.8 Ensaio de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica do filme de molibdato de amônio (produzido por corrente contínua e pulsada) aplicado às camadas de ZnNi obtidas por corrente (i_p) pulsada (DC=80% e frequência 600 Hz)	72
4.3 Deposição de filme de cério	73

4.3.1 Resultados das análises do filme de cério produzido por técnica de imersão e por eletrodeposição	75
4.3.2 Morfologia do filme de cério produzido por imersão Microscopia Eletrônica de Varredura (M.E.V.)	75
4.3.3 Morfologia da liga ZnNi (corrente pulsada) tratada em nitrato de cério (por imersão)	76
4.3.4 Análise de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) do filme e cério produzido por imersão sobre ZnNi produzido por (i_p), <u>corrente contínua</u>	78
4.3.5 Gráficos de Impedância das amostras de ZnNi (<u>corrente pulsada</u>) tratado por imersão em nitrato de cério	79
4.3.6 Ensaio de Impedância Eletroquímica em amostras de ZnNi (corrente contínua e pulsada) tratadas por eletrodeposição em $Ce(NO_3)_3$ (tratamento catódico e corrente pulsada)	80
4.4 Resultados do ensaio de corrosão por imersão em solução de NaCl-3% da liga ZnNi tratada em molibdato e em nitrato de cério	82
4.4.1 Revestimento de liga ZnNi passivado em molibdato de amônio por tratamento catódico	82
4.4.2 Imersão do Revestimento de ZnNi passivado em nitrato de cério obtido (por imersão) em NaCl-3%	85
4.5 Resultados análises ZnCo	87
4.5.1 Imagens de superfície obtidas por M.E.V. do revestimento de ZnCo produzido por <u>corrente média (i_m)</u>	87
4.5.2 Eletrodeposição da liga ZnCo com programação por <u>corrente de pico (i_p)</u>	88
4.5.3 Análise da morfologia das camadas de ZnCo (MEV) produzidas por i_p	89
4.5.4 Espessura dos codepósitos de ZnCo (EDS) obtidos por i_m e i_p	91
4.5.5 Resistência à corrosão do ZnCo produzido por (i_p) por EIE	92
4.6 Deposição das camadas passivas de molibdato sobre a liga ZnCo	95
4.6.1 Filme de molibdato de amônio produzido por tratamento catódico sobre liga ZnCo	95
4.6.2 Filme de molibdato produzido por corrente pulsada sobre liga ZnCo	96
4.6.3 Análise da Morfologia por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) filme de molibdato sobre liga ZnCo produzida <u>por corrente média (i_m)</u>	96
4.6.4 Morfologia das camadas de ZnCo produzidas por corrente de pico pulsada e contínua passivadas em molibdato produzido por corrente contínua e pulsada.	98
4.6.5 Resistência à corrosão do filme de molibdato sobre ZnCo	99
4.7 Deposição do filme de cério produzido por técnica de imersão	101
4.7.1 Morfologia das camadas do filme de cério depositado sobre ZnCo (MEV)	102
4.7.2 Análise de resistência à corrosão do filme de cério	103
4.7.3 Análise de Imersão em NaCl do filme de molibdato sobre ZnCo	105
4.7.4 Análise de Imersão em NaCl do filme de nitrato de cério sobre ZnCo	108

Capítulo 5

5.1 Conclusões sobre os resultados das análises para revestimento de liga ZnNi	109
5.1.1 Conclusões sobre os resultados das análises para o revestimento de liga ZnNi tratado em molibdato de amônio	109
5.1.2 Conclusões sobre os resultados das análises para o revestimento de liga ZnNi tratado em nitrato de cério	110
5.2 Conclusões sobre os resultados das análises para revestimento de ZnCo	111
5.2.1 Conclusões sobre os resultados das análises para o revestimento de ZnCo tratado em filme de molibdato	112
5.2.2 Conclusões sobre os resultados das análises para revestimento de ZnCo tratado em cério.	112
5.3 Sugestões para novos trabalhos	112
5.4 Referências Bibliográficas	113

Lista de Figuras

2.1 Esquema de curva voltamétrica do eletrodo de zinco em solução de molibdato de amônio em pH=5.4; $V_p=5$ mV/s (KOROBOV, 1998)	14
2.2 Representação esquemática do gradiente de concentração de OH^- , HO_2^- e do O_2 adjacente a superfície do eletrodo por redução de oxigênio	24
3.1 Esquema de célula eletroquímica	38
3.2: Esquema da linha de produção de ZnNi por eletrodeposição	42
4.1 Análise em MEV das camadas de liga ZnNi por corrente (por $i_m = 50$ mA/cm ²)	51
4.2 Morfologia das camadas de liga ZnNi	56
4.3 Diagrama Bode Fase para amostras de liga ZnNi obtidas por corrente (i_m) contínua e pulsada. A tabela 4.4 mostra a nomenclatura das curvas	57
4.4 Diagramas de Bode para as ligas ZnNi. A nomenclatura das curvas está listada na tabela 4.5	59
4.5 Esquema da curva voltamétrica do eletrodo de zinco em solução de molibdato de amônio (20 g/L), em pH 5.4, $V_p=5$ mV/s.(KOROBOV, 1998)	62
4.6 Morfologia das camadas do filme de molibdato sobre as camadas de liga ZnNi, depósitos obtidos com $i_m = 25$ mA/cm ² e com $i_m = 50$ mA/cm ²	64
4.7 Micrografias de superfície do ZnNi obtido por corrente de pico (pulsada e contínua) tratado em soluções de molibdato por corrente contínua e pulsada	67
4.8 Diagramas de Bode e Bode-fase da camada de ZnNi (produzido por i_m) ,contínua (25 mA/cm ² e 50 mA/cm ²) e pulsada (25 mA/cm ² e 50 mA/cm ²) com rendimento de ciclo (RC)=50% e 90% e frequência 200 Hz, tratados em molibdato de amônio por tratamento catódico. A tabela 4.9 mostra a nomenclatura das curvas	69
4.9 Representações de Bode para ZnNi (corrente contínua, corrente pulsada) + molibdato (corrente contínua, corrente pulsada)	70
4.10 Diagramas de Bode para as camadas de liga ZnNi passivadas com molibdato, onde ZnNi corrente pulsada, tratada em molibdato (corrente contínua e pulsada)	72
4.11 Curvas de polarização para (a) ZnNi em solução de cério e (b) ZnNi em solução de NaCl/Ce(NO ₃) ₃ em várias concentrações	74
4.12 Camadas de liga ZnNi passivadas em solução de Ce(NO ₃) ₃	77
4.13 Fotomicrografias de superfície do filme de cério produzido por imersão sobre liga ZnNi produzida por corrente pulsada durante um período de 24h, 48h e 96h	78
4.15 Diagrama de impedância Bode-Fase para ZnNi (corrente contínua) passivado em solução de nitrato de cério por imersão	79
4.16 Diagramas de Bode e Bode-fase do ZnNi obtido por corrente pulsada tratado em nitrato de cério durante 24h e 48h e da liga ZnNi (corrente pulsada) sem tratamento	82

4.17 Amostra de liga ZnNi passivada molibdato	85
4.18 Micrografias de superfície da liga ZnCo obtida nas condições (tabela 4.14)	88
4.19 Micrografias de superfície da liga ZnCo produzida por densidade de corrente média nas condições listadas na tabela 4.14	90
4.20 Gráficos de Bode e bode-fase para ZnCo produzido usando-se programação de i_p	92
4.21 Curvas de EIE do ZnNi e ZnCo produzidas por corrente contínua e pulsada(i_p)	94
4.22 Morfologia das camadas do filme de molibdato sobre as camadas de liga ZnCo	97
4.23 Morfologia das camadas de molibdato camadas de liga ZnCo. Os parâmetros de deposição do ZnCo estão dispostos nas tabelas (4.14 e 4.15) e do filme de molibdato na tabelas (4.18 e 4.19)	99
4.24 Diagrama de Bode para a liga ZnCo (corrente contínua e pulsada) passivada em molibdato (corrente contínua e pulsada)	100
4.25 Curvas de polarização para ZnCo em solução de nitrato de cério puro (a) e para ZnCo em NaCl/Ce(NO ₃) ₃ . Curvas (a) 4,0g/L, (b) 16 g/L, (c) 21 g/L e (d) 43,0 g/L	101
4.26: Morfologia das camadas de liga ZnCo Passivadas em solução de Ce(NO ₃) ₃ após 4 horas, 24 horas e 48 horas	103
4.27 Camadas de liga ZnCo passivadas em solução de nitrato de cério.A tabela 4.21 mostra a nomenclatura das curvas	104
4.28 Amostras de ligas passivadas após ensaio de imersão em NaCl	107

Lista de Tabelas

3.1 Amostras de revestimento de ZnNi produzidas por <u>densidade de corrente média</u> (i_m) tratadas em filme de molibdato produzido por tratamento catódico	35
3.2 Amostras de revestimento de ZnNi produzidas por (i_p) tratadas em filme de molibdato produzido por tratamento catódico e por corrente pulsada	36
3.3 Amostras de ZnNi produzido por <u>densidade de corrente de pico</u> (i_p), contínua e pulsada que receberam tratamento em nitrato de cério	36
3.4 Amostras de liga ZnNi (corrente contínua) tratadas em filme cério por imersão	37
3.5 Amostras de liga ZnNi (corrente pulsada) tratadas em filme cério por imersão	37
3.6 Amostras de ZnCo produzido por densidade de corrente de pico (i_p), tratado em molibdato por tratamento catódico e por corrente pulsada	37
3.7 Amostras de ZnCo produzidas por corrente de pico (i_p) tratadas em cério por imersão	38
3.8: Parâmetros de Eletrodeposição do revestimento de ZnNi utilizando programação <u>por corrente média</u> (i_m)	41
3.9: Parâmetros para eletrodeposição de ZnNi por corrente pulsada programada <u>por corrente de pico</u>(i_p)	41
3.10: Parâmetros de Eletrodeposição da liga ZnCo por densidade de <u>corrente média</u> (i_m)	43
3.11: Parâmetros para eletrodeposição por corrente (i_p) pulsada de liga ZnCo	43
3.12: Parâmetros utilizados para deposição da camada passiva de molibdato de amônio	44
3.13: Parâmetros utilizados na deposição por corrente pulsada dos filmes de molibdato para liga ZnNi	45
3.14 Composição liga ZnNi (cp) + filme cério imersão	46
3.15 Parâmetros de produção do filme de cério por eletrodeposição sobre ZnNi	46
3.16 Parâmetros deposição do filme de nitrato de cério produzido por corrente pulsada	47
3.17 Representação dos tipos de processo de obtenção das amostras utilizadas na análise de imersão em NaCl 3%.	49
4.1: Parâmetros de Eletrodeposição do revestimento de ZnNi utilizando programação <u>por corrente média</u> (i_m)	50
4.2: Análise por EDS das camadas de liga ZnNi	53
4.3: Parâmetros para eletrodeposição de ZnNi por corrente pulsada programada (<u>por i_p</u>)	54
4.4 Nomenclatura das amostras de ZnNi produzidas por densidade decorrente média (i_m)	58
4.5 Nomenclatura das curvas do ZnNi produzido por densidade de corrente de pico(i_p)	59
4.6: Espessura dos depósitos para ligas ZnNi	60
4.7: Composição do filme de molibdato sobre ZnNi produzido por corrente contínua e pulsada	65
4.8: Parâmetros para eletrodeposição do filme de molibdato pulsado sobre liga ZnNi.	66

4.9 Nomenclatura das curvas de ZnNi produzido por i_m tratado em Molibdato por tratamento catódico	70
4.10 Nomenclatura da amostras de ZnNi obtidas por corrente (i_p) pulsada (DC=80% e frequência 600Hz), tratadas em molibdato produzido por corrente pulsada e contínua.	73
4.11 Composição liga ZnNi (cp) + filme cério imersão	79
4.12 Nomenclatura das amostras de ZnNi (corrente contínua e pulsada) tratadas por eletrodeposição em $Ce(NO_3)_3$ (tratamento catódico e corrente pulsada)	83
4.13 Composição das ligas passivadas e imersas em NaCl, obtida por EDS	85
4.14: Parâmetros de Eletrodeposição da liga ZnCo por <u>corrente média</u> (i_m)	87
4.15: Parâmetros para eletrodeposição por corrente (i_p) pulsada de liga ZnCo	89
4.16: Espessura dos depósitos para ligas ZnCo	91
4.17 Nomenclatura das curvas do ZnCo produzido por corrente de pico (i_p)	93
4.18: Parâmetros utilizados para deposição do filme de molibdato para liga ZnCo	96
4.19 Parâmetros de deposição do filme de molibdato produzido por corrente pulsada sobre liga ZnCo	96
4.20 Nomenclatura das amostras de filme de molibdato sobre ZnCo	100
4.21 Nomenclatura das curvas do filme de cério produzido por imersão sobre ZnCo (corrente contínua)	105
4.22 Composição das ligas passivadas e imersas em NaCl, obtida por EDS	106

Capítulo 1

1.1 INTRODUÇÃO

O zinco é um metal bastante empregado como revestimento anti-corrosivo, pois possui baixo custo e apresenta bom desempenho protetor quando comparado com outros revestimentos. Sua atuação como ânodo de sacrifício permite que o mesmo seja corroído preferencialmente em relação ao metal base, precipitando hidróxidos e óxidos de zinco formando uma barreira protetora bastante efetiva em termos de resistência à corrosão (TOWSEND, 1991).

No entanto, a proteção do zinco puro não é muito satisfatória quando exposto em condições como temperaturas superiores à 110°C e em atmosferas muito úmidas, especialmente aquelas com condensação periódica (ABIBSI, 1988), (KAUTEK, SAHRE, PAATSCH, 1994).

Em busca de resolução a este problema, foram desenvolvidas as ligas, combinando o zinco geralmente, com metais do oitavo grupo como ZnNi, ZnFe e ZnCo. Estes sistemas possuem propriedades de resistência à corrosão, resistência elétrica e mecânica superiores ao zinco puro, porém ainda apresentam a formação da corrosão branca (embora reduzida) quando submetidos a meios ricos em íons considerados altamente agressivos aos metais.

A alternativa foi desenvolver um filme capaz de tornar a superfície das ligas de zinco menos reativas com estes íons. Até os dias de hoje, o método de cromatização que emprega o cromo hexavalente tem sido usado como o processo inibidor mais efetivo para ligas de zinco, embora apresente efeitos tóxicos e carcinogênicos, e envolva altos custos nos tratamento de efluentes. Estão sendo realizados, então, estudos com objetivo de evitar o emprego deste método.

Nos tratamentos considerados alternativos, são formadas camadas de conversão que assim são chamadas por promoverem a conversão da superfície metálica do substrato de um estado mais ativo para um estado passivo (ou menos ativo). Nos primeiros estudos, foram empregados oxianions similares ao cromato como os molibdatos, tungstatos e vanadatos. Considera-se que os revestimentos formados podem ser constituídos de uma mistura de produtos de corrosão do metal substrato e da espécie reduzida pelos íons da solução formando então a camada de conversão.

Os molibdatos foram os compostos mais investigados devido à sua natureza não tóxica e sua habilidade em reduzir a corrosão por pites em aços inoxidáveis (MANSFELD, WANG, 1994) e também para alumínio e suas ligas. (BRESLIN, et al., 1994) (BADAWY, AL-KHARAFI, 1997) (AL-KHARAFI, BADAWY, 1998).

Nos estudos descritos por Gabe, Bijimi, Wilcox, Korobov (BIJIMI, 1983-2), (WILCOX, 1984, 1987) , (KOROBOV, 1998) o molibdato foi usado como camada de passivação, e preparado, principalmente, por meio de tratamento catódico em solução de molibdato de amônio, e LEE (2002) que usou o processo de conversão com molibdatos sobre substrato de zinco na presença de alumínio (SILVA, FREIRE, BALLESTER, 2002).

A passivação por meio de metais terras raras é outro processo que vem sendo muito estudado. O filme passivante produzido por terras raras é bem mais resistente que o molibdato e também se forma a partir de metais atóxicos. Dentre os metais terras raras bastante resistentes à corrosão, que podem ser empregados como metais passivantes podemos citar o cério, o lantânio e o prazeodímio. Destes, o mais estudado, até então, é o cério.

A resistência à corrosão produzida pelo cério pode ser atribuída à formação e precipitação de óxidos ou hidróxidos de cério nos sítios catódicos. A produção destes óxidos e hidróxidos, de forma alternada, promove uma redução da taxa de reações catódicas, aumentando a resistência à corrosão do material (BRESLIN, GEARY, 1998). Na interface metal/solução, ocorrem reações de redução do oxigênio e consequentemente a precipitação

do filme, devido ao aumento da alcalinidade do eletrólito nos sítios catódicos. Isso faz com que o metal base não se dissolva (dissolução anódica) e o óxido de cério precipite formando um filme protetor sobre a superfície metálica (MANSFELD, WANG, 1994), (ALDYKIEWICZ., ISAACS, DAVENPORT, 1995) e (ARNOTT, HINTON, RYAN, 1989).

1.2 Revestimento de liga ZnNi

A necessidade de aprimorar a resistência à corrosão, diminuir custos e resolver problemas de poluição, tem levado muitos pesquisadores e indústrias a estudarem e desenvolverem processos para proteção de aços usando revestimentos eletrodepositados, camadas de zinco e especialmente, ligas de zinco.

Os revestimentos galvanizados e os eletrodepósitos de ligas de zinco, entre outros, são de interesse da indústria automobilística e construção civil onde se espera que as camadas tenham alta resistência à corrosão, permitam a aderência de tintas, dentre outras propriedades (PUSHPAVANAM, 1990) e (SWATHIRAJAM, 1986). O maior desenvolvimento nessa área tem sido direcionado para ligas ZnNi com composição de 8% a 20% de níquel (FELLONI, 1988).

A resistência à corrosão destes revestimentos sempre depende da quantidade de níquel no depósito. Em termos de resistência à corrosão, as ligas são menos ativas em meios agressivos que o zinco puro, pois combinam o alto potencial de corrosão de um metal nobre (como níquel, cobalto, estanho) ao metal de sacrifício zinco. Desta forma, a diferença de potencial entre estes dois metais conduz à dissolução preferencial do zinco, provocando um enriquecimento do metal mais nobre de forma que o potencial do revestimento se torna também mais nobre, mantendo, entretanto a proteção.

A liga pode apresentar várias fases e a resistência à corrosão dos depósitos está diretamente relacionada à sua estrutura e morfologia. Comparativamente ao zinco convencional possui uma dureza significativamente maior e melhores características de resistência à corrosão.

Eletrodepósitos de liga ZnNi com diferentes composições têm sido considerados como atuantes na forma de revestimentos barreira ou revestimentos de sacrifício para proteção do aço contra corrosão. Neste caso, dois metais extremamente diferentes do ponto de vista resistência à corrosão, formam diversas fases de diversas propriedades. Por exemplo, a fase rica em zinco - η é menos nobre que o aço e a fase α contendo 35 at% de zinco é mais nobre que o aço (KARWAS, 1990).

Os revestimentos de liga ZnNi apresentam o máximo de resistência à corrosão em ensaios de câmara de névoa salina, para teores de níquel entre 12% e 15%; teores acima desta faixa resultam um declínio gradual do nível de proteção oferecido ao aço (BALDWIN, 1994). O aumento rápido da eficiência de proteção observado para teores próximos de 14% de níquel foi atribuído à resistência à corrosão por efeito barreira, enquanto para teores acima de 14% de níquel observa-se um declínio da proteção exercida devido à perda da proteção galvânica (BALDWIN, 1994).

Este revestimento, quando pintado, tem mostrado bom comportamento em um amplo intervalo de composições e microestrutura, seja em processo de corrosão perfurante, seja em ensaios de corrosão cosmética (FRATESI, 1994). Além de sua resistência à corrosão, os depósitos de liga ZnNi apresentam ductilidade adequada, boa aparência e aceitam tratamento de cromatização que auxilia no tempo de vida dos componentes.

BALDWIN (1994) estudou o comportamento relativo à corrosão de filmes de liga ZnNi (destacados do substrato). Em seu trabalho observou que a presença do níquel no depósito contribui para uma melhora no desempenho frente à corrosão devido ao aumento da estabilidade da camada de produto de corrosão formado. Em meios aquosos, a camada inicial de produtos de corrosão observada sobre a superfície dos revestimentos ricos em zinco, é composta de hidróxido de zinco. O hidróxido forma um filme branco contínuo e

aderente sobre a superfície do metal; o hidróxido de zinco é considerado como um isolante efetivo e sua presença tende a suprimir as reações de corrosão que ocorrem na superfície metálica e, portanto diminuindo a velocidade de corrosão. Para os revestimentos de zinco puro, as análises dos produtos de corrosão mostraram que a camada de hidróxido sofre um rápido processo de desidratação, levando à formação de óxido de zinco que é caracterizado por ser um produto de corrosão branco e volumoso. O óxido de zinco pode ser considerado menos eficiente como camada barreira contra a corrosão comparativamente ao hidróxido de zinco devido à sua característica de não isolante e baixa aderência.

1.3 Revestimento de liga ZnCo

O cobalto é um elemento muito atraente para formar uma liga com o zinco e substituí-lo como revestimento de sacrifício, pois bastam pequenas adições de cobalto ao zinco para obter revestimentos com boas características.

Revestimentos de ZnCo (0,8% de Co) obtidos a partir de um banho ácido combinado com aditivos exibem propriedades mecânicas similares ou superiores ao revestimento de zinco puro. A liga ZnCo (0,8% de Co) exibe maior dureza do que o zinco convencional. Isso poderá resultar em uma melhor resistência ao desgaste e, portanto, uma vida útil maior a componentes laminados.

A resistência à corrosão depende da composição, estrutura, morfologia e da uniformidade da liga (LAY, 1990; SHEARS, 1989). Portanto é essencial estabelecer as variáveis: densidade de corrente, manter o teor de cobalto no banho de eletrodeposição, temperatura, pH e o tipo de agitação empregada para controlar a codeposição do cobalto (VERBERNE, 1985; SHARPLES, 1991; GRUNWALD, 1987).

Gomez et al. (2001) estudaram o processo de eletrodeposição da liga ZnCo e analisaram as diferentes fases que compõem o revestimento obtido. Em seu trabalho, utilizaram três substratos distintos: carbono vítreo, cobre e níquel, além da variação da concentração de

zinco e cobalto no banho. Para análise do depósito aplicaram a técnica de voltametria e buscaram correlacionar os picos de dissolução anódica às fases presentes no depósito. O que puderam observar é que o processo de deposição pode ser influenciado pelo substrato, e que as fases presentes no depósito dependem da corrente de deposição e do teor de cobalto no depósito, o qual varia com a variação do teor de cobalto no banho. Os depósitos obtidos com teor de cobalto inferior a 3% apresentam uma estrutura hexagonal compacta – fase η , com razão a variável em função da porcentagem de cobalto.

PRASAD et al. (2001) propõe uma formulação de banho a base de sais de sulfatos metálicos de Zn e Co, a partir do qual obtém depósitos com teores de 58 a 75% de cobalto, bastante superior aos teores realmente utilizados que variam entre 0,8 e 1,0% Co.

TABUL'SKAYA et al. (2001) também apresentam resultados para depósitos de liga ZnCo com teores variando de 0,05 a 28% Co. Todos esses processos avaliam a condição de deposição por corrente contínua.

1.4 Eletrodeposição por corrente pulsada

A utilização do processo de eletrodeposição por corrente pulsada vem sendo ampliada como técnica de deposição de metais e ligas (DEVARAJ, 1990). Na eletrodeposição convencional, por corrente contínua, somente um parâmetro pode ser variado que é a densidade de corrente (DEVARAJ, 1990), (PEARSON, 1991) e (PUIPPE, 1986). Nos métodos de pulso existem três variáveis importantes: 1. densidade de corrente de pico (i_p), 2. duração do pulso - tempo “on” e 3. intervalo entre os pulsos - tempo “off”. A soma dos tempos “off” e “on” constituem um ciclo. A partir dessas definições são estabelecidas algumas relações usadas na deposição pulsada:

$$\text{Rendimento do ciclo} = (\text{tempo “on”} / (\text{tempo “off”} + \text{tempo “on”})) \times 100$$

Densidade de corrente média - $i_a = i_p \times \text{rendimento de ciclo}$

Normalmente, a eletrodeposição por corrente pulsada gera depósitos de granulação mais fina em comparação àqueles obtidos por corrente contínua (FREIRE, 1997), (DEVARAJ, 1990). Acredita-se que este processo pode causar um aumento na velocidade de nucleação, levando então à formação de vários grãos de tamanho reduzido. Esta diminuição do tamanho de grão confere ao depósito, maior a resistência à corrosão.

Este processo vem surgindo como uma nova técnica para a deposição de metais e ligas. Acredita-se que o mesmo altera a morfologia das camadas do revestimento tornando-o mais resistente à corrosão, reduzindo a porosidade das camadas, aumentando sua dureza, diminuindo o nível de inclusões, enfim aprimorando as propriedades mecânicas e físicas do depósito.

Poucos estudos são encontrados sobre a aplicação de deposição pulsada para obtenção de revestimentos de ligas de zinco. PUIPPE (1986) apresenta alguns dados relativos a essas ligas, particularmente para ZnNi e ZnCo que demonstram um desempenho superior desses revestimentos comparativamente aos obtidos por deposição por corrente contínua. A maior vantagem é a obtenção de uma estrutura de grãos menores que resultam em camadas mais compactas e com menos porosidade, além de apresentar uma aparência brilhante. Para as ligas ZnNi consegue-se uma maior velocidade de deposição e o conteúdo de níquel pode ser variado numa extensa faixa. A deposição pulsada de depósitos de liga ZnCo foi estudada por KARWAS (1990) e PAATSCH, (1987). KARWAS, em seu trabalho, pode observar que a utilização de eletrólise pulsada possibilita o controle da composição e da morfologia dessas ligas. Para a técnica de pulso simples, aumentando-se a duração do pulso e a corrente de deposição obtém-se uma liga com maior teor de cobalto. A aplicação da técnica de pulso reverso também proporciona depósitos com maior teor de cobalto. Paatsch, por sua vez, utilizou um banho de sulfato e também verificou um aumento na porcentagem de cobalto no depósito quando se aplica a corrente pulsada.

Este trabalho, inicialmente, tem como objetivo identificar os melhores parâmetros de eletrodeposição da liga ZnNi e ZnCo depositadas em aço 1050, respectivamente a partir de um banho básico comercial, empregando-se os processos de correntes contínua e pulsada.

O estudo prévio da morfologia dos revestimentos foi realizado com objetivo de investigar os melhores parâmetros para a eletrodeposição destas ligas quando obtidas por corrente pulsada e contínua em banho comercial e alcalino. Porém, o objetivo principal do presente trabalho é estudar a atuação dos filmes de molibdato e nitrato de cério como inibidores para estes revestimentos.

1.5 Objetivos do trabalho

- 1). Fazer uma breve verificação de quais são os melhores parâmetros para eletrodeposição das ligas ZnNi e ZnCo, em banho comercial, utilizando corrente pulsada e contínua.
- 2). Produzir os filmes de nitrato de cério e molibdato de amônio por método eletroquímico sobre os revestimentos de ZnNi e ZnCo obtidos por corrente contínua e por corrente pulsada, analisando quais os melhores parâmetros para a deposição.
- 3). Produzir o filme de cério por imersão para posterior comparação com o mesmo filme produzido por corrente catódica.
- 4). Analisar a resistência à corrosão dos revestimentos e também dos filmes passivantes a partir da técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).

Capítulo 2

2.1 Filmes passivantes ou inibidores

Os tratamentos de passivação são empregados como forma de proteção para superfícies metálicas expostas a ambientes bastante agressivos. O modo de atuação das camadas de conversão promovidas por estes tratamentos, consiste em converter a superfície metálica de um estado ativo para passivo, através do emprego de determinados íons.

Os filmes formados podem ser constituídos de uma mistura de produtos de corrosão entre o metal do substrato e as espécies reduzidas de íons presentes em solução, formando uma camada denominada camada de conversão. Podem ser produzidos por meio de simples imersão em soluções contendo íons molibdato ou de aplicação de corrente catódica ao substrato que será recoberto (deposição eletroquímica) (WILCOX, 1998).

Outro tipo de tratamento de passivação envolve reações eletroquímicas sobre a superfície metálica; são processos onde há uma etapa de dissolução anódica na superfície metálica. A etapa de redução que acompanha a reação anódica produz espécies de menor número de valência a partir do eletrólito empregado, formando um filme misto contendo os produtos de corrosão do substrato metálico.

2.1.1 Camadas de conversão em soluções de molibdato de amônio

A cromatização surgiu como uma maneira econômica e efetiva de proteção a muitos metais expostos a diversas condições de aplicação e meios. Até os dias de hoje, os cromatos vêm se apresentando como os mais efetivos filmes inibidores. Além da eficiência, outras razões justificam o uso deste tratamento: possui custo relativamente baixo, boa aderência à tintas, boa aparência e notável resistência à corrosão já comprovada durante muitos anos de aplicação. O principal e talvez único argumento apresentado para a substituição do cromato é seu caráter tóxico e poluente. Quando na forma hexavalente, o cromo agride a pele

causando dermatites e se, manipulado em condições de higiene inadequadas pode atacar as vias respiratórias, podendo chegar inclusive à perfuração do septo nasal (GENTIL, 1996).

Foram então realizados estudos com objetivo de evitar o uso deste inibidor. Nos primeiros estudos foram empregados metais oxianios com estruturas eletrônicas similares ao cromato como os molibdatos, permanganatos, vanadatos e tungstatos. O molibdato entre estes, foi o composto mais investigado devido a sua natureza não tóxica e habilidade em reduzir a formação de pites formados em aços inoxidáveis (MANSFELD, WANG, 1994).

Em congressos e eventos onde o desenvolvimento de processos isentos de cromo hexavalente foi o tema central, ficou evidente que até o momento nenhum processo de fácil execução encontra-se disponível de forma a substituir completamente o cromato no que diz respeito à resistência à corrosão e facilidade de aplicação.

Estudos sobre a utilização de molibdatos como inibidor para alumínio e suas ligas podem ser facilmente encontrados na literatura. Pode-se citar entre estes autores: MANSFELD (1994); BRESLIN (1994); BADAWY (1996) e AL KHARAFI (1998).

MANSFELD (1994) em seu trabalho estudou métodos de proteção contra a corrosão por pite em ligas de alumínio alto cobre, procurando alternativas ao cromato que é altamente tóxicos. O processo estudado envolveu a imersão das ligas em solução fervente de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, polarização anódica em solução Na_2MoO_4 e imersão em solução fervente de CeCl_3 . Para a liga 2024-T3 (Al-4,4Cu-0,6Mn-1,5Mg) foram observadas melhoras significativas na resistência à corrosão localizada. O molibdato e cério parecem produzir um efeito sinérgico através de um mecanismo ainda não conhecido.

BRESLIN (1994) estudou o comportamento eletroquímico do alumínio em soluções de cloreto contendo anions cromato e molibdato, objetivando um maior esclarecimento sobre o mecanismo de passivação exercido por estes anions. Estes elementos quando ligados ao alumínio ou presentes na forma de sais de cromato e sais de molibdato em soluções melhoram a resistência à corrosão do alumínio e de muitas ligas de alumínio; entretanto, o mecanismo pelo qual se dá a passivação ainda é pouco conhecido.

BADAWY (1997, 1998) estudou o comportamento eletroquímico do Al, liga Al6061 e liga Al-Cu em soluções isentas de cloreto com diferentes pHs. Tanto o molibdato como o dicromato apresentou ação inibidora contra a corrosão. A exposição de diferentes eletrodos em soluções a pH 2 contendo MoO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ e SO_4^{2-} , à mesma concentração, mostraram que o Cr e o Mo são incorporados na matriz do filme passivo do alumínio e suas ligas enquanto que o enxofre não é incorporado. O anion dicromato mostrou-se mais efetivo na inibição do processo corrosivo e de acordo com BADAWY isso se deve ao seu menor tamanho comparativamente à espécie polimérica de molibdato ($\text{Mo}_6\text{O}_{21}^{6-}$), o que permite uma melhor acomodação nas regiões falhas da camada passiva, além de ser um agente oxidante mais efetivo levando à formação de uma camada passiva estável.

O revestimento à base de molibdato pode ser produzido com diferentes cores. A coloração preta pode ser obtida a partir de banhos contendo molibdato de amônio ou de sódio, sais de ions oxalato ou ácido oxálico, sulfato de amônio e surfactantes. Estas camadas apresentam resistência à corrosão muito baixa e são utilizadas como tratamento complementar de óleos, ceras ou lacas. Encontram aplicação em coletores solares, porém com desempenho inferior ao cromo preto utilizado para o mesmo fim.

2.1.2 Passivação de zinco a partir de sais de molibdato de amônio

Um tratamento substituto da cromatização mais recentemente desenvolvido para produtos zincados é o tratamento em soluções de molibdato. Apesar de ser um revestimento bastante atraente sob o ponto de vista ambiental, ainda é pouco aceito na indústria de tratamentos de superfícies pois seu desempenho anti-corrosivo ainda é bastante inferior às camadas cromatizadas. No entanto, pesquisas objetivando um melhor desempenho vêm sendo realizadas.

As condições de operação das soluções à base de molibdatos são: temperatura variando entre 50 °C e 70 °C (superior ao banho de cromatização) e tempo de imersão de 3 min a 8 min (superior ao banho de cromatização). Essas camadas não têm poder abrillantador de

modo que o aspecto visual depende fortemente das condições superficiais da camada de zinco.

Estudos conduzidos por Wilcox e Gabe (1998) investigaram a formação de filmes de passivação sobre estanho e zinco a partir de soluções contendo ânions do grupo VIA, mais especificamente, cromato, molibdato e tungstato.

BIJIMI (1983-1) realizou estudos sobre o tratamento anódico do zinco em soluções destes íons. A influência das variáveis de pH, temperatura, aeração e concentração dos ânions em solução foram analisadas, utilizando-se como ferramenta as curvas de polarização anódica do substrato na solução em estudo. As principais conclusões do estudo foram as seguintes: o tratamento de passivação é mais efetivo para a faixa de pH entre 9 e 10,5, concentração de solução entre 0,1 M e 1,0 M para soluções de cromato de sódio, molibdato, ou tungstato; a temperatura ótima para o cromato é 20°C e para o molibdato e tungstato 60°C; a aeração ou deaeração da solução não tem efeito significativo sobre a formação do filme passivo.

WILCOX (1987) avalia a passivação do zinco em soluções de cromato, molibdato e tungstato utilizando-se o tratamento catódico, mantendo-se o sistema aerado, a concentração da solução fixa em 0,1 e 1 molar e pH 5, 7, 9, 11. As análises são baseadas na inflexão das curvas de polarização catódica e no resultado de ensaio de corrosão em câmara de névoa salina. Com relação ao ensaio de corrosão, os resultados obtidos indicam que as camadas de cromato apresentam as melhores propriedades de resistência à corrosão.

KOROBOV (1998) estudou o comportamento de camadas de zinco tratadas catodicamente em solução de molibdato $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ a diferentes pH, densidade de corrente e tempo de tratamento. Observou a formação de um filme de óxido de molibdênio, sendo que a propriedade do filme é influenciada tanto pelo pH, como pela densidade de corrente e também pelo tempo de tratamento. Estudos eletroquímicos, em solução de NaOH 0,1 M, mostraram que em amostras não-tratadas ocorre a formação de produto de corrosão branco, característico da corrosão do zinco; as amostras tratadas em solução de molibdato não apresentam a formação do produto de corrosão.

2.1.3 Mecanismo de formação do filme passivo de molibdato de amônio

De acordo com estudos realizados, ainda não é possível definir com exatidão o mecanismo de reação do filme passivo de molibdato. Apesar de bastante complexo, este mecanismo foi estimado por Korobov ,(1998) por meio da análise das curvas de polarização catódica de um eletrodo de zinco imerso em solução de molibdato de amônio. Analisando-se as inflexões que aparecem nessas curvas no decorrer da varredura de potencial aplicado e decorrente formação do filme passivo, Korobov estima o mecanismo de formação do filme.

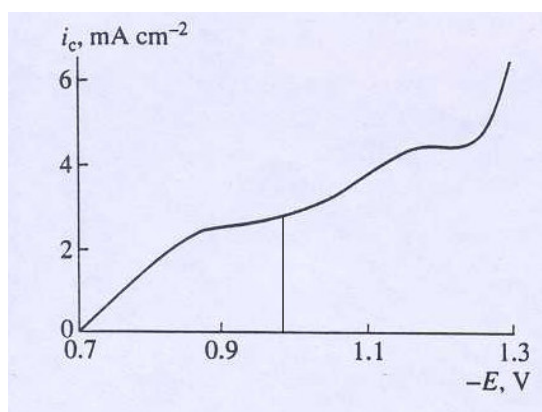
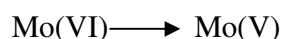


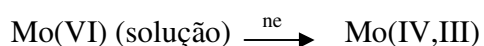
Figura 2.1 Esquema de curva voltamétrica do eletrodo de zinco em solução de molibdato de amônio em pH=5,4; $V_p=5$ mV/s (KOROBOV, 1998).

A redução dos íons Mo^{6+} inclui pelo menos dois estágios que envolvem transferência de elétrons . Isso pode ser indicado através da curva da amostra de aço zincado tratado (“à fresco”) em filme de molibdato (Fig.2.1). Os dados de eletro-redução, utilizando-se eletrodo de mercúrio, sugerem que a primeira inflexão corresponde à transição do Mo^{4+} para Mo^{5+} :

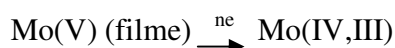


Com o aumento do pH, a primeira inflexão muda em direção a potenciais mais negativos. Isso provavelmente ocorre devido à diminuição da capacidade de oxidação dos íons molibdato, tornando a solução, antes ácida em alcalina. A transformação do Mo(VI) para Mo (V) é comprovada quando aumenta a solubilidade do Mo(V), gerando coloração azulada que surge na região próxima ao cátodo. Essa transformação ocorre em pH 3,0, pois os compostos de molibdênio são mais estáveis em soluções ácidas.

A natureza do segundo pico demonstra uma diversidade de formas reduzidas de molibdênio e sua tendência à formação de compostos não estequiométricos de oxigênio. O seguinte processo é provável: Redução do Mo (VI) da solução para compostos de baixo grau de oxidação.



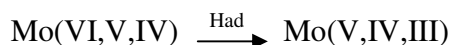
Em seguida, ocorre a redução do filme sólido já formado em estado de oxidação Mo (V) em outros estágios:



Desproporcionamento dos compostos de Mo (V) que podem existir em solução ácida.



Redução química pela combinação dos hidrogênios adátomos.

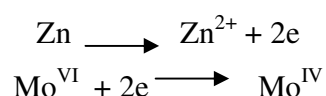


Wilcox e Gabe (1984) publicaram um estudo detalhado sobre a formação e composição de filmes de cromato, molibdato e tungstato sobre substratos de estanho e zinco. Foram

obtidas as curvas de polarização catódica para cada combinação metal ânion e foram analisadas as variáveis pH, concentração da solução e temperatura, mantendo-se as soluções aeradas. Para cada caso, foram feitas observações quanto à presença ou não de pontos de inflexão nas curvas de polarização e a análise da composição do filme formado.

Para zinco imerso em solução de cromato todas as curvas apresentam uma inflexão para baixos sobrepotenciais. Para imersão em solução de molibdato ocorre a formação de pelo menos uma inflexão em todas as curvas e duas inflexões em algumas condições quando a solução é neutra ou ligeiramente ácida. Alterações de coloração da solução também são observadas quando se altera o pH da mesma. Para o caso específico da solução de molibdato, os autores observaram que para imersão do zinco nesta solução com pH 5 a mesma torna-se imediatamente azulada, e após a polarização a solução torna-se azul escura. Acrescentando-se outros ciclos de polarização a solução torna-se ligeiramente esverdeada.

Para analisar a composição do filme os autores utilizaram a técnica de ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) em amostras polarizadas até o ponto de inflexão e posteriormente ao ponto de inflexão. Os resultados obtidos indicaram pouca ou nenhuma alteração na composição do filme antes e depois do ponto de inflexão, sugerindo, que para soluções com pH 5, a redução pode ser um processo galvânico que se inicia assim que o zinco é imerso na solução. A primeira etapa poderia ser a dissolução do zinco seguida da redução do molibdênio conforme as reações descritas a seguir:



Pode-se verificar que o molibdênio encontra-se no estado reduzido nos filmes catódicos sobre o zinco na forma de Mo^{V} e Mo^{IV} .

Um estudo particularizado sobre a polarização catódica do zinco em soluções de cromato, molibdato e tungstato foi realizado por WILCOX (1987). Neste trabalho os autores avaliam as inflexões observadas nas curvas de polarização e discutem os resultados numa tentativa de elucidar o mecanismo de formação dos filmes passivos.

Para o caso da solução de cromato as inflexões são bastante aparentes e podem ser atribuídas às sucessivas etapas de redução: $\text{Cr}^{6+} \longrightarrow \text{Cr}^{3+}$, $\text{Cr}^{3+} \longrightarrow \text{Cr}^0$. As soluções de molibdato e tungstato produzem inflexões bem mais suaves, provavelmente, devido ao menor poder oxidativo dessas soluções. Para as diferentes condições empregadas duas regiões de potencial se destacam pelo aparecimento dos pontos de inflexão: - .800 a -1.000 mV (SCE) e - 1.400 mV (SCE). A inflexão inicial ocorre a baixos sobrepotenciais e pode ser atribuída a reações de óxido-redução. Embora o substrato passe por um tratamento inicial de limpeza, não se pode desprezar a possibilidade de formação de filmes de óxido e hidróxido sobre a superfície do metal. Outra possibilidade é a de que a inflexão inicial seja um indicativo da redução do molibdênio. WILCOX (1984) relata a presença de um filme azul quando zinco é imerso em solução ácida de molibdato sugerindo que a primeira inflexão estaria relacionada a um processo galvânico de redução do molibdênio. Entretanto, a inflexão inicial também aparece para zinco em soluções alcalinas de molibdato, situação esta em que não ocorre a formação do filme azul. A segunda inflexão poderia estar associada com um processo característico do filme ao invés de um processo de redução. A análise da composição do filme revela a presença de espécies reduzidas de molibdênio para filmes produzidos a partir de soluções ácidas, embora pareça não haver relação entre um processo de redução e o ponto de inflexão que aparece na curva de polarização.

ALMEIDA et al. (1998 -1) avaliou o uso de molibdatos para passivação de aço galvanizado. O estudo envolveu a avaliação de morfologia e composição da camada, e também a resistência à corrosão por ensaios de névoa salina (ALMEIDA, et al. 1998 -1) e impedância eletroquímica (ALMEIDA, et al. 1998 -2). Os resultados obtidos demonstram que para as melhores condições de passivação em solução de molibdato, a mesma apresenta desempenho bastante inferior comparativamente às camadas de cromato no que se refere à proteção do zinco contra a formação de produtos de corrosão branco e vermelho. Com relação à estrutura e composição química, a técnica utilizada - XPS, não permitiu obter informações completas, entretanto as análises indicam que a camada seja composta por Mo^{VI} e Mo^{IV} , diferentemente aos resultados obtidos por WILCOX (1984, 1987).

Podemos citar também os dois trabalhos de WHARTON et al (1996), (1999). Neste trabalho, os autores apresentam estudos relativos à utilização de sais de molibdato para a passivação da liga ZnNi. As camadas foram aplicadas utilizando-se tanto o processo de imersão quanto o de tratamento catódico. Os resultados obtidos mostraram que é possível obter estas camadas por ambos procedimentos; as soluções ácidas com menores valores de pH foram as que apresentaram melhores resultados; entretanto, a fraca aderência dessas camadas resultam em deterioração relativamente rápida, levando a formação de produtos de corrosão branca e vermelha, embora melhorassem o desempenho das camadas de liga ZnNi.

Um trabalho recente é o trabalho de LEE et al (2002) que estuda a deposição das camadas de molibdato sobre o substrato de zinco na presença de alumínio; os autores observaram que a adição de alumínio às camadas de molibdato impede as reações de redução de oxigênio e evolução de hidrogênio de forma mais efetiva que as camadas de molibdato convencionais, melhorando as propriedades de resistência à corrosão.

2.2 Camadas de conversão a partir de sais de terras raras

Um fator muito importante a ser observado no desenvolvimento de revestimentos é a natureza (em termos de toxicidade) do posterior tratamento de passivação em que ele será submetido. Tradicionalmente, a conversão por cromato foi por muitos anos utilizada e praticamente em exclusividade. Porém recentemente, as pesquisas buscam encontrar alternativas de maior aceitação ambiental investigando espécies como as do grupo de metais oxiânions e também terras raras. (BRESLIN, GEARY, 1998)

O cério é o metal do tipo terras raras mais estudado como inibidor. Sua natureza não tóxica e capacidade em gerar filmes protetivos de boa resistência à corrosão despertam cada vez mais o interesse de muitos estudiosos. Desde o princípio do desenvolvimento de filmes de cério, tem-se notado uma resistência à corrosão significativa em relação aos filmes alternativos de molibdato. Este último perde em resistência devido a pouca aderência e

apresenta baixa resistência à corrosão quando submetido a altas temperaturas. Entretanto, até os dias de hoje, nenhum outro filme inibidor desenvolvido é mais resistente do que o de cromato.

Embora as camadas de cromatização sejam efetivas na proteção de diversos materiais, estudos recentes têm demonstrado que os cátions de terras raras, em particular o cério, podem conferir proteção contra a corrosão comparável aos cromatos (DAVENPORT, 1991)

Com o objetivo de substituir os tratamentos de passivação do alumínio, aço inoxidável e zinco obtidos por processos de cromatização alguns estudos são encontrados na literatura, relatando o uso de sais de terras raras, particularmente para alumínio, ligas de alumínio e aço inoxidável. RUDD et al (2000) avaliam a utilização de sais de terras raras para proteção do magnésio e ligas de magnésio. Para o caso do zinco e suas ligas praticamente não são encontrados trabalhos utilizando-se sais de terras raras. A maioria dos artigos está relacionada à aplicação de sais de molibdato, como relatado anteriormente.

Os filmes de cério podem ser gerados a partir do processo de implantação iônica, (LU e IVES, 1993), por imersão do substrato em soluções de sais de cério (ARNOTT, 1989, MANSFELD, 1991, LU, 1995), ou por eletrodeposição de cério através de soluções de seus íons (BRESLIN, GEARY, 1998).

A inibição por cério pode ser atribuída à formação e precipitação de óxidos ou hidróxidos de cério nos sítios catódicos, que conduzem a redução das taxas de reações catódicas, promovendo resistência à corrosão ao substrato (BRESLIN, 2002).

LU e IVES (1993 e 1995) realizaram um trabalho bastante interessante sobre corrosão por frestas em aço austenítico tratado em cério por implantação iônica. No primeiro trabalho, revestiram o substrato de aço inoxidável, utilizando a implantação iônica de cério. Devido às limitações de ordem prática do processo de implantação, os autores também avaliaram o processo de imersão do substrato de aço inoxidável em solução de nitrato de cério para obter o filme de passivação. Em ambos os casos as conclusões foram semelhantes e podem ser sintetizadas como se segue:

- o cério aplicado sobre o aço inoxidável inibiu efetivamente a reação catódica de oxigênio, impedindo a transferência de carga na superfície do eletrodo, reduzindo a velocidade em mais de uma ordem de grandeza,
- os ensaios realizados indicam que o cério inibe a cinética de reação anódica em adição à inibição da reação catódica.

Hinton e Arnott (1989) investigaram os efeitos do tratamento de passivação por terras raras em ligas de alumínio. Eles apresentaram novos tipos de conversões em revestimentos formados por imersão de ligas de alumínio em soluções de cloreto de cério. Este processo de passivação produz revestimentos mais resistentes à corrosão por pites após a formação do filme óxido formado sobre a superfície das ligas de alumínio.

Em 1990, Mansfeld et al. (1990) registraram outra forma de processo inibidor fazendo uma combinação Ce-Mo para modificar a superfície de ligas de alumínio. Eles imergiram as ligas em solução $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ fervente e posteriormente realizaram o processo de polarização anódica em solução de Na_2MoO_4 e em seguida em solução fervente de CeCl_3 . Foram obtidas melhoras significativas na resistência à corrosão deste material. (XINGWEN e CHUNAN, 2000).

MANSFELD et al., (1992) e MANSFELD, WANG (1994) avaliaram a resistência à corrosão de ligas alumínio tratadas em soluções de terras raras em associação com tratamento anódico em solução de sais de molibdato. Para o caso da liga Al 6061 T6, a camada superficial formada continha ambos os elementos Ce e Mo e apresentou excelente resistência à corrosão localizada. Os autores puderam observar uma densidade de corrente de passivação muito baixa e baixa velocidade da reação de redução de oxigênio, indicando que a movimentação de cátions e ânions foi reduzida. Quando uma incisão foi feita sobre a superfície da camada passivante, pôde-se observar que não ocorreu corrosão na região da

incisão, provavelmente devido ao fato da região adjacente atuar como um isolante ao invés de um cátodo efetivo.

Davenport et al.(1991), usando absorção por raio x (XANES - X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy), mostraram que o estado de valência do cério é extremamente sensível ao nível de aeração e o pH da solução. Quando o cério é co-precipitado com o hidróxido de alumínio a partir de uma solução deaerada contendo Ce(III), seu estado de oxidação é 3+, independentemente do pH.

Davenport et al. (1991), estudando filmes ricos em cério formados sob condições galvanostáticas sobre filmes de alumínio e liga Al/Mg verificou que os mesmos continham cério predominantemente no estado de valência 3+. Entretanto, a imersão subsequente das amostras em solução 0,1M de NaCl por uma semana resultou na oxidação do cério para estado de valência 4+. A conversão de Ce(III) para Ce(IV) indicou que o filme isolou eletronicamente o substrato visto que o potencial de equilíbrio termodinâmico para oxidação é mais positivo que o potencial de circuito aberto para o substrato de alumínio.

Muitos estudos mostraram que os filmes ricos em cério formados sob condições galvanostáticas sobre filmes finos de alumínio e Al 5052 (liga que contém magnésio) contêm cério predominantemente em estado de valência 3+. A subsequente imersão das amostras por uma semana em NaCl 0,1 M resulta na oxidação do cério para estado de valência 4+.

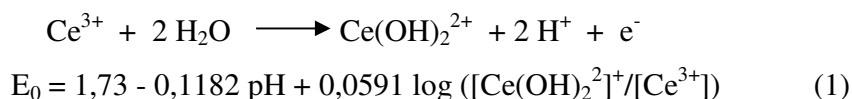
2.2.1 Mecanismo de formação do filme passivo de nitrato de cério

O mecanismo de inibição tem sido relacionado ao decréscimo da velocidade da reação de redução de oxigênio, a reação catódica. Nos sítios sobre a superfície metálica, onde a reação catódica predomina, o pH local aumenta até o ponto no qual ocorre a precipitação de

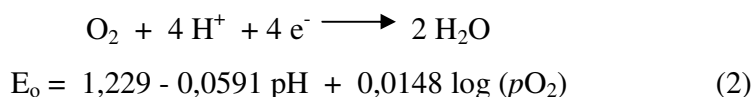
hidróxido de cério sobre a superfície. Com a continuidade do processo, ocorre a formação de um filme de óxido de cério hidratado que impede a continuidade da reação catódica.

ALDYKIEWICZ et al. (1995, 1996) realizaram estudos sobre o cério como inibidor para ligas Al/Cu. Para realização deste trabalho foram utilizadas técnicas como o mapeamento da densidade de corrente *in situ*, microscopia eletrônica de varredura e EDS. A partir dos resultados obtidos, observaram que a inibição da corrosão nas ligas estudadas a partir do uso de cátions cério devem-se à redução na velocidade da reação catódica, a qual está associada à formação de filme rico em cério sobre a superfície de intermetálicos ricos em cobre, proporcionando um bloqueio efetivo desses sítios catódicos. Como resultado desse bloqueio da reação catódica, a velocidade da dissolução do alumínio foi reduzida devido à redução da corrente suprida pela reação catódica (ALDYKIEWICZ, 1995).

ALDYKEWICZ (1996) estuda o mecanismo de formação dos filmes protetivos ricos em cério sobre ligas Al/Cu, em continuidade ao trabalho anteriormente mencionado. Para tanto utiliza técnicas como a XANES (X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy) e eletrodo rotatório. Em seu trabalho verificou que a velocidade de formação dos filmes ricos em cério depende da cinética de redução do oxigênio. Em condições de aeradas ocorre pequena deposição de filme e o cério depositado que se encontra no estado trivalente. Quando o oxigênio está presente a quantidade de filme precipitada sobre o substrato aumenta e o estado de oxidação do cério é 4+. O estado de valência de cério em solução é determinado pela seguinte reação (POURBAIX):



O pH no qual a reação de oxidação ocorre pode ser predito considerando-se a reação de equilíbrio entre o oxigênio e água:



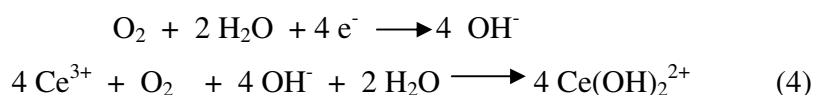
A reação de interesse é a oxidação do Ce (III) para Ce (IV) na solução, a qual é obtida combinando-se as reações anteriores:



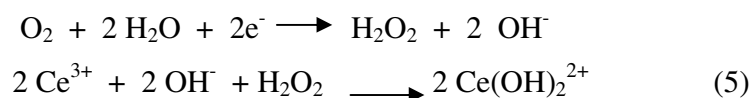
O pH crítico para a reação anterior pode ser encontrado equalizando-se as equações 1 e 2, e é encontrado como pH = 8,7. Para o cálculo ALDYKIEWICZ (1996) considerou a pressão parcial de oxigênio igual a 0,2 atm, e foi assumido que $(\text{Ce}(\text{OH})_2^{2+}/\text{Ce}^{3+}) = 1$. Assim, para pH > 8,7, $\text{Ce}(\text{OH})_2^{2+}$ será estável em solução aquosa na presença de oxigênio.

ALDYKIEWICZ (1996) considerou que para haver deposição efetiva do filme, a primeira etapa envolve a oxidação do Ce(III) para Ce(IV) na solução. Para que isso ocorra há dois caminhos que devem ser considerados de acordo com o mecanismo de redução do oxigênio:

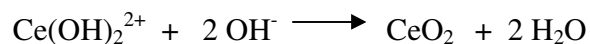
1. caso a reação de redução do oxigênio se dê pela troca de 4 elétrons a meia reação catódica e a reação final são as que se seguem:



2. caso a reação de redução do oxigênio se dê pela troca de 2 elétrons a situação é a que se segue:



A etapa final é a precipitação de filme insolúvel de CeO_2 devido ao aumento local de pH no eletrodo:



A diferença entre os dois caminhos para a oxidação do cério é a natureza e a localização do oxidante. Para a equação (4) o oxidante é o oxigênio o qual é consumido na vizinhança do

eletrodo. O gradiente das duas espécies reativas O_2 e OH^- têm direções opostas, de forma que a reação pode-se dar somente a alguma distância do eletrodo. Para a equação 5 o oxidante é o peróxido, o qual é produzido na vizinhança do eletrodo assim como os íons de OH^- que também são necessários para a reação. Dessa forma, a etapa de oxidação pode se dar próximo à superfície do eletrodo levando a uma deposição mais efetiva do filme.

Superfície Metálica

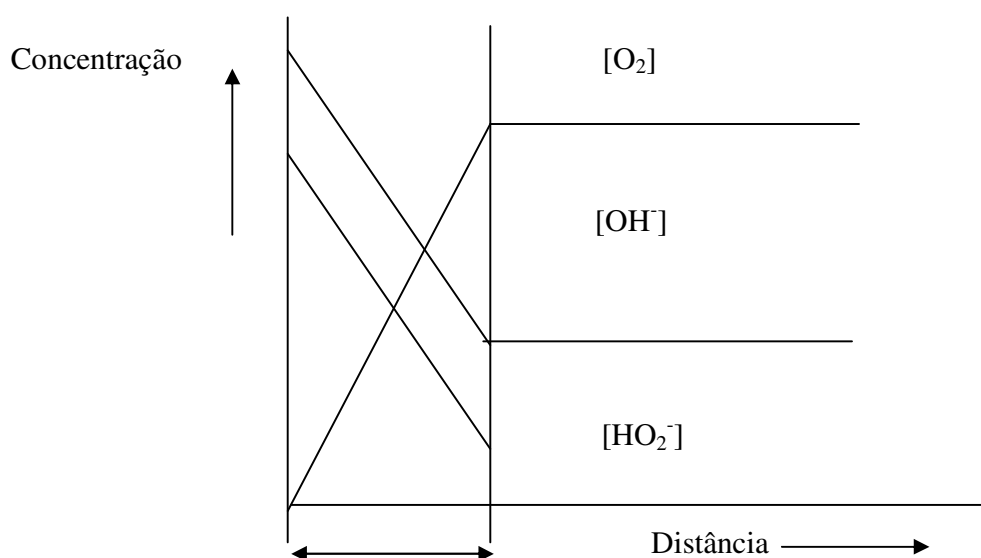


Figura 2.2 Representação esquemática do gradiente de concentração de OH^- , HO_2^- e do O_2 adjacente a superfície do eletrodo por redução de oxigênio.

Para o caso da liga estudada (Al/Cu) ALDYKEWICZ (1996) verificou que nos primeiros estágios de formação do filme havia evidências da presença de uma quantidade significativa de Ce(III) no filme. Os autores acreditam que isso se deva a uma precipitação de $Ce(OH)_3$ conforme o pH aumenta durante os primeiros estágios da redução de oxigênio.

A presença da redução do oxigênio leva à deposição de um filme rico em cério, mas a formação do filme bloqueia a continuidade da reação de redução do oxigênio. De acordo com os autores esse fato explica a forma de atuação do cério como inibidor da corrosão

para ligas de alumínio contendo cobre, visto que a deposição do filme se dá nos sítios catódicos ativos que contêm inclusões metálicas de cobre.

DABALÀ et al. (2000) avaliaram a formação de camadas de óxido misto Al-Ce a partir de tratamentos de passivação de ligas de alumínio (Al-Mg-Si e Al-Cu) em soluções de sais de cério. Foram utilizados tratamentos de imersão em solução de nitrato de cério seguida da imersão em solução de cloreto de cério, ambas à temperatura de 100°C, e tratamento de imersão em solução de cloreto de cério mais peróxido de hidrogênio à temperatura ambiente. A análise por XPS das camadas obtidas revelou que para o primeiro tipo de tratamento o filme de cério formado apresenta Ce(III), sendo excluída a presença de Ce(IV). Para o caso da imersão na solução contendo peróxido de hidrogênio a análise química revela a presença de Ce(III) e Ce(IV). A camada obtida a partir dos banhos isentos de peróxido de hidrogênio é mais uniforme, enquanto para a solução contendo peróxido de hidrogênio as camadas apresentam fissuras. Em ambos os casos a resistência à corrosão das ligas foi aumentada. Camadas mais espessas foram obtidas para a liga Al-Cu devido à presença mais difusa de partículas de intermetálicos que apresentam características catódicas.

2.2.2 Aplicação de sais de terras raras para passivação de zinco e ligas de zinco

Para zinco e zinco ligas a revisão bibliográfica trás uma sequência de artigos publicados por ARAMAKI. No primeiro trabalho, (ARAMAKI, 2001,1) analisa o efeito de vários ânions como inibidores da corrosão do zinco em solução aerada de cloreto de sódio. Os ânions analisados, que foram efetivos na proteção do zinco contra a corrosão, foram o silicato de sódio ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) e o fosfato de fósforo (Na_3PO_4). A eficiência dos íons de molibdato (MoO_4^{2-}) e tetraborato ($\text{B}_4\text{O}_3^{2-}$), não foi elevada.

No segundo trabalho, (ARAMAKI, 2001,2), foi analisado o efeito de vários cátions sobre a inibição da corrosão do zinco em solução de cloreto de sódio. Os cátions analisados foram: Al^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} e Ce^{4+} . Dentre estes, o La^{3+} e o Ce^{3+} mostraram elevada eficiência na proteção contra a corrosão do zinco. A análise da superfície do zinco tratada com íons de

cério mostrou a presença de uma espessa camada protetiva de $\text{Ce}(\text{OH})_3$, Ce_2O_3 e pequena quantidade de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ e ZnO não havendo a presença de cloreto. Os resultados para o tratamento com lantânio foram similares aos obtidos com o cério.

No terceiro trabalho, (ARAMAKI, 2001,3) o efeito dos inibidores orgânicos foi analisado. Estes inibidores formaram filmes precipitados de sais de $\text{Zn}(\text{II})$ ou complexos sobre a superfície do zinco, juntamente com hidróxido de zinco e óxido de zinco, ocasionando proteção contra a corrosão ao zinco.

No quarto trabalho, Aramaki (2001,4), foi avaliado o tratamento da superfície do zinco utilizando solução de nitrato de cério. O tratamento foi realizado imergindo-se o eletrodo em uma solução $10^3 \text{ M Ce}(\text{NO}_3)_3$, a 30°C durante 30 minutos. O filme obtido era composto de Ce_2O_3 hidratado e CeO_2 . A proteção exercida pelo filme foi bastante significativa quando o sistema foi exposto à solução de cloreto de sódio. Poucos pontos de corrosão foram observados na superfície do zinco, após 240 horas de imersão em cloreto de sódio, e a superfície apresentou-se coberta com uma camada de hidróxido de zinco que ocorreu em defeitos do filme.

Aramaki, (2003, 1 e 2) pesquisou filmes protetivos e auto-curados sobre eletrodos de zinco tratados em solução de nitrato de cério, modificados em fosfato de sódio, de cálcio e de magnésio. Em seu trabalho passivou zinco (99,99%) (através da técnica de imersão) em nitrato de cério durante um período de 30 minutos em temperatura 30°C . Em seguida, tratou o material em fosfato de cálcio, posteriormente submetendo-o a um tratamento térmico à 90°C por um período de 23 h. Nas amostras, foi feita uma incisão e em seguida Aramaki conclui a partir de suas análises de XPS que, com exceção da superfície gerada pela incisão, o filme é composto (em sua maioria) por uma camada de Ce_2O_3 contendo pequenas quantidades de Ce^{4+} e uma outra camada de Na_3PO_4 contendo CePO_4 . A camada formada suprime o processo catódico que ocorre na maioria da superfície. Resultando na formação de $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, contendo pequenas quantidades de Ca^{2+} na incisão. O filme torna-se mais protetivo quando tratado em $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, do que quando sem este composto. O

filme tratado em $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, em $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, + $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi menos protetivo que o filme sem $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, em um tempo de imersão acima de 24h.

BRESLIN e GEARY (1998) avaliaram a utilização de sais de terras raras para passivação de camadas eletrodepositadas de Sn-Zn (80%Sn-20%Zn). O tratamento de passivação foi feito sobre zinco e estanho puros e sobre a liga: os sais utilizados foram $\text{Ce}[\text{NO}_3]_3$, $\text{La}[\text{NO}_3]_3$ e $\text{Pr}[\text{NO}_3]_3$ em soluções com concentração de 0,1 M; o processo de passivação foi realizado através da polarização catódica dos eletrodos na solução de passivação, utilizando-se densidades de corrente catódicas até 25 mA/cm^2 por 30 s. O tratamento dos eletrodos a partir da simples imersão nas soluções da passivação foram realizados, mas os autores relatam que é necessário um período de imersão de até 24 h para se observar efeitos benéficos. A caracterização das camadas obtidas foi feita através de ensaios potenciodinâmicos e impedância eletroquímica e EDXA.

Os resultados obtidos demonstraram um considerável aumento da capacidade de proteção da liga a partir da aplicação do tratamento de passivação utilizando-se cério, e em menor grau os tratamentos utilizando lantânio e praseodímio. O tratamento com cério demonstrava comportamento semelhante ao tratamento de cromatização enquanto o tratamento com lantânio e praseodímio proporciona proteção superior ao tratamento com molibdato.

De acordo com os autores, o processo de corrosão dessas ligas está associado à dissolução do zinco, resultando na formação de um revestimento poroso e enriquecido de estanho, a partir do qual se inicia a corrosão do substrato. Essa dissolução foi reduzida, consideravelmente, quando os eletrodos foram tratados com os sais de terras raras. Os ensaios realizados indicaram que os efeitos benéficos do tratamento de passivação estão relacionados à diminuição da velocidade de dissolução do zinco a partir da liga, e conseqüentemente, um aumento do tempo de proteção catódica exercida sobre o substrato.

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura e EDAX mostraram que a deposição dos metais de terras raras se dá de maneira não uniforme, em concentração elevada sobre a superfície do eletrodo, o que estaria de acordo com outros trabalhos que afirmam que a precipitação de óxidos/hidróxidos insolúveis de terras raras ocorre nas regiões onde se dá a

reação catódica devido ao aumento local do pH da solução adjacente à superfície do eletrodo.

Ferreira et al., (2004) estudaram os efeitos de sais de terras raras (cério e lantânio) e do composto de silano (BTESPT) como possível substituto ao cromato para aços galvanizados. O filme formado é caracterizado por Elétrons Auger e XPS. A resistência à corrosão é investigada por EIE e também por curvas de polarização. Os autores observaram que o tratamento utilizando silanos apresentou boa resistência à corrosão e que a adição de enxofre à molécula de silano parece ter um papel importante no processo de deposição.

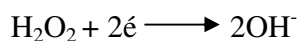
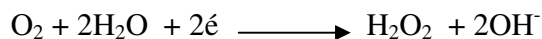
Arenas e Damborenea (2004) estudaram a caracterização de camadas galvanizadas produzidas por imersão à quente polarizadas em NaCl com adição de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em diversas concentrações. Os ensaios de XPS mostraram que a camada regenerada durante a presença de do inibidor (cério) é composta de uma mistura de óxidos e hidróxidos hidratados de cério (III) e óxido de zinco. ZnO , com pequenas quantidades de ZnCl_2 na região externa, e a região interna composta por ZnO e óxidos de Ce (III)/(IV) que pode ser do tipo oxi-cloreto de cério. Não existem evidências da presença de Ce(IV) na superfície. Por outro lado, os raios X podem induzir à redução do Ce^{4+} para Ce^{3+} , quando o material é exposto por um bom tempo. Os resultados sugerem que o filme é muito sensível à análise.

2.2.3 Mecanismo de atuação do filme de nitrato de cério sobre zinco

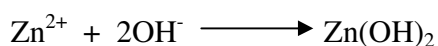
ARAMAKI (2001-4) explica o mecanismo de formação do filme de uma forma bem detalhada. Em seu trabalho, ele afirma que o efeito de inibição do cério sobre o zinco tratado em solução aerada de NaCl – (0,5 M) se dá por meio das seguintes reações. Os processos anódicos e catódicos de corrosão do zinco podem ser descritos como a dissolução do zinco:



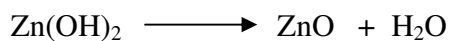
e a redução do oxigênio molecular, respectivamente



As hidroxilas que se encontram livres em solução reagem com os íons Zn^{2+} formando hidróxido de zinco, e assim este produto fica aderido à superfície metálica.



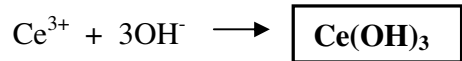
Como o produto de solubilidade do Zn(OH)_2 é baixo, (3×10^{-17}) [], uma camada de precipitado de Zn(OH)_2 forma-se sobre metal, em seguida, o Zn(OH)_2 transforma-se gradualmente em óxido de zinco, formando um filme passivo.



Os íons cloreto presentes em solução reagem com o filme passivo formando um complexo solúvel ($\text{Zn}^{2+} - \text{Cl}^- - \text{OH}^-$). O filme passivo pode quebrar-se em algumas regiões e ocorre a dissolução local do substrato de zinco resultando em corrosão localizada.

Quando tratado em solução de nitrato de cério, o cério liga-se às hidroxilas existentes no complexo acima formando Ce(OH)_3 , as reações podem ser vistas na equação abaixo. Devido ao produto de solubilidade do Ce(OH)_3 ($1,6 \times 10^{-20}$) ser mais baixo que o do

Zn(OH)_2 , os precipitados de Ce(OH)_3 formam-se sobre a superfície do zinco em soluções contendo preferencialmente Ce^{3+} ,



O Ce(OH)_3 decompõe-se em óxido de cério e água:



Portanto o filme fino de cério pode ser composto por uma camada externa de Ce(OH)_3 e uma interna de Ce_2O_3 que é formada sobre a superfície suprimindo o processo catódico da corrosão do zinco, aumentando assim a resistência à corrosão do zinco (ARAMAKI, 2001,4).

Capítulo 3

3.1 Materiais e Métodos

O primeiro objetivo deste trabalho é identificar os melhores parâmetros de deposição para as ligas ZnNi e ZnCo utilizando processos de eletrodeposição por corrente contínua e pulsada a partir de banhos alcalinos comerciais. Em seguida, verificar a morfologia e composição de cada codepósito em função do tipo de corrente aplicada (contínua ou pulsada).

Após esta primeira etapa, os revestimentos são analisados através de ensaios eletroquímicos de corrosão para investigar em qual tipo de corrente (pulsada ou contínua) podem ser obtidos melhores resultados.

Posteriormente, com objetivo de aumentar a resistência à corrosão, aplicou-se aos revestimentos de liga ZnNi e ZnCo um tratamento passivante de molibdato de amônio e de nitrato cério. Em seguida, investigou-se a resistência à corrosão dos filmes formados.

3.1.1 Eletrólito para eletrodeposição de ZnNi e ZnCo

Os substratos (chapas de aço COPANT 1050), foram revestidos por eletrodeposição ora em liga ZnNi, ora em ZnCo, utilizando-se os banhos comerciais alcalinos *Zincrolyte NCZ 314* e *NCZ 4211*, respectivamente; ambos produzidos pela **Enthone-OMI** do Brasil. Vários eletrólitos vêm sendo estudados para a deposição destas ligas, e a maioria baseia-se em sulfatos ou cloretos dos metais de deposição, dando-se preferência a processos isentos de cianeto.

Os banhos eletrolíticos utilizados nestes processos, em sua grande maioria são ácidos e muitos deles nem são empregados industrialmente. Os banhos básicos comerciais, ainda

pouco estudados, são considerados bastantes econômicos e podem ser isentos de cianeto. Além disso, a indústria visa a aplicação de banhos comerciais que já contenham aditivos para controlar propriedades do depósito como: brilho, aderência, homogeneidade e refino dos grãos. Outra função dos aditivos é a solubilização do níquel e do cobalto no banho.

Neste trabalho, foram preparadas amostras de aço revestidas com Zn-Ni, obtidas por eletrodeposição utilizando-se corrente contínua e pulsada, para posterior estudo dos filmes passivantes de molibdato de amônio e nitrato de cério. Os eletrodepósitos da liga ZnNi foram preparados usando-se banhos comerciais, e o efeito da densidade média de corrente e do rendimento de ciclo (RC), (também chamado “duty cycle”) sobre a morfologia e a resistência à corrosão destas ligas, foram investigados. O mesmo procedimento foi feito para o revestimento de ZnCo.

Este estudo prévio da morfologia do revestimento foi realizado com objetivo de investigar os melhores parâmetros para a eletrodeposição das ligas obtidas por corrente pulsada e contínua em banho comercial e alcalino. Porém, o objetivo principal do presente trabalho é estudar a atuação dos filmes de molibdato e nitrato de cério como inibidores para estes revestimentos de liga.

3.2 Materiais

Os materiais utilizados para a obtenção das amostras em análise foram:

- Eletrodeposição das chapas de aço em ZnNi e em ZnCo:

- chapas de aço COPANT 1050 (substrato, eletrodo de trabalho)

- detergente neutro (para desengordurar as chapas de aço)

- HCl –5% (para o procedimento de decapagem ácida)

- água destilada enxágüe das amostras
- para produção de ZnNi - NaOH + (Enthobrite NCZ condicionador - aditivo do banho que aumenta e uniformiza o brilho e a aderência do depósito) (decapagem básica)
- para produção de ZnCo – NaOH + (NCZ 4211) para decapagem básica.
- banho comercial Enthone Zincrolyte - NCZ 314 para deposição de ZnNi (detalhes descritos anteriormente e preparação de acordo com boletins fornecidos pela *Entone-OMI-Brasil*) e banho NCZ 4211 (para deposição de ZnCo).
- chapa de aço inox (contra-eletrodo)
- gancheiras de titânio (para fixar as amostras que serão imersas no banho)
- Eletrodeposição em molibdato de amônio (passivação)
 - solução de molibdato de amônio 10g/L
 - solução de amônia – para regular o pH para 8,0
 - chapa de eletrodo de platina (contra-eletrodo)
 - eletrodo de referência (calomelano saturado em KCl)
 - chapas de aço revestidas de liga ZnNi e de ZnCo (eletrodo de trabalho)
- Eletrodeposição de nitrato de cério (passivação)
 - solução de nitrato de cério em diversas concentrações (4 g/L, 15 g/L, 21 g/L e 43 g/L)
 - NaCl

-os mesmos eletrodos descritos acima (no processo de eletrodeposição em molibdato) para montagem da célula eletroquímica (ver com detalhes em equipamentos- figura 3.1).

-chapas de aço revestidas por liga ZnNi e ZnCo

- Imersão em nitrato de cério (passivação)

- solução de nitrato de cério 43 g/L

- tanques de PVC confeccionados especialmente para imersão

-chapas de aço revestidas por ZnNi

3.3 Equipamentos

3.3.1 Eletrodeposição das ligas de zinco

Para obtenção dos codepósitos por processo de corrente pulsada e contínua, foi utilizado um retificador de corrente pulsante - onda quadrada desenvolvido pela **AMZ**. Esses retificadores operam em instalações industriais, porém a empresa desenvolveu um retificador com características particulares para o laboratório. Esse equipamento permite programar os ciclos de corrente pulsada através dos tempos "on" e "off" ou através do rendimento de ciclo (RC) e frequência.

Neste trabalho optou-se pela programação em rendimento de ciclo e frequência. A deposição por corrente contínua foi utilizada para obter-se ambos os depósitos. Para o ZnNi trabalhou-se inicialmente com rendimento de ciclo 50% e 90% e para o ZnCo em 50%, 80% e 90%. A frequência, a princípio foi fixada em 200 Hz. Após algumas análises os rendimentos de ciclo 60% e 80% e frequência 600 Hz foram também investigados.

A empresa que fabrica os retificadores opera comercialmente com rendimento de ciclo de 90% devido à adaptação da linha industrial aos parâmetros de corrente pulsada (quanto menor o rendimento de ciclo, maior a corrente de pico que deve ser aplicada). Para se verificar a influência de menores valores de RC trabalhou-se com RC = 50% que é um

valor encontrado na literatura para eletrodeposição por corrente pulsada de diversos tipos de revestimentos.

3.3.2 Obtenção das camadas passivas

Para obter os filmes por método eletroquímico utilizou-se um potenciostato PAR 273A. Em alguns casos, empregou-se a técnica de pulso de corrente e neste caso foi acoplado ao potenciostato um gerador de funções AMEL. Para o controle de pH da solução de molibdato no processo de deposição do filme foi necessário o emprego de um pH-metro. E para controlar a temperatura da solução a 60°C foi utilizada uma chapa de aquecimento e termômetro. Foi montada uma célula eletroquímica com os seguintes eletrodos: eletrodo de trabalho: ora chapas de aço revestidas de ZnNi, ora revestidas de ZnCo e contra-eletrodo: chapa de platina. A tabela 3.1 mostra os parâmetros e nomenclatura das amostras de revestimento de liga ZnNi obtidas por densidade de corrente média (i_m) tratadas em filme de molibdato produzido por tratamento catódico.

Amostras de ZnNi tratadas em molibdato

A tabela 3.1 mostra as amostras de revestimento de ZnNi produzidas por (i_m) tratadas em molibdato de amônio produzido por tratamento catódico.

TABELA 3.1 Amostras de revestimento de ZnNi produzidas por densidade de corrente média (i_m) tratadas em filme de molibdato produzido por tratamento catódico.

Nomenclatura das curvas de impedância (Fig 4.8)	ZnNi produzido por (i_m) tratado em molibdato por tratamento catódico
ZnNi25Mo	$i_m=25 \text{ mA/cm}^2$ – corrente contínua
ZnNi50Mo	$i_m=50 \text{ mA/cm}^2$ – corrente contínua
ZnNi25(cp)50Mo	$i_m=25 \text{ mA/cm}^2$ – corrente pulsada (RC=50% e f=200 Hz)
ZnNi25(cp)90Mo	$i_m=25 \text{ mA/cm}^2$ – corrente pulsada (RC=90% e f=200 Hz)
ZnNi50(cp)50Mo	$i_m=50 \text{ mA/cm}^2$ – corrente pulsada (RC=50% e f=200 Hz)
ZnNi50(cp)90Mo	$i_m=50 \text{ mA/cm}^2$ – corrente pulsada (RC=90% e f=200 Hz)

Para corrente pulsada, f=200 Hz

Na tabela 3.2 estão relacionadas as amostras de revestimento de ZnNi produzidas por densidade de corrente de pico (i_p) tratadas em filme de molibdato produzido por tratamento catódico e por corrente pulsada.

TABELA 3.2 Amostras de revestimento de ZnNi produzidas por densidade de corrente de pico (i_p) tratadas em filme de molibdato produzido por tratamento catódico e por corrente pulsada

Nomenclatura das curvas de EIE (Fig 4.10)	ZnNi (produzido por densidade de corrente de pico - i_p) tratada em molibdato
Zn(cp) ^{1*}	$i_p=25 \text{ mA/cm}^2$ – corrente pulsada (RC=80% e f=600 Hz)
Zn(cp)Mo(cc)	mesma amostra acima ^(1*) sob tratamento catódico em molibdato
Zn(cp)Mo(cp) ^{2*}	amostra cima ^(1*) tratada em molibdato por técnica de corrente pulsada)

^{1*} filme produzido por corrente pulsada – f=200 Hz

Amostras de ZnNi tratadas em nitrato de cério

Para eletrodeposição de ZnNi em nitrato de cério foram utilizados os mesmos equipamentos descritos no item 3.2 . A tabela 3.3 mostra as amostras de ZnNi produzidas por densidade de corrente de pico (i_p), contínua e pulsada que receberam tratamento em nitrato de cério.

TABELA 3.3 Amostras de ZnNi produzido por densidade de corrente de pico (i_p), contínua e pulsada que receberam tratamento em nitrato de cério.

Nomenclatura curvas de EIE (Fig. 4.17)	ZnNi (produzido por densidade de corrente de pico - i_p) – $i_p=25 \text{ mA/cm}^2$, RC=80% e f=600 Hz tratado em cério corrente contínua e pulsada
ZnNi(cc)Ce(cc)	ZnNi (corrente contínua) tratado em cério (corrente contínua)
ZnNi(cc)Ce(cp)	ZnNi (corrente contínua) tratado em cério (corrente pulsada)
ZnNi(cp)Ce(cc)	ZnNi (corrente pulsada) tratado em cério (corrente contínua)

Para passivação do revestimento de ZnNi por técnica de imersão, as chapas de ZnNi foram cortadas em dimensões 30 mm x 15 mm e tiveram suas bordas protegidas com esmalte. Em seguida, foram imersas em solução de nitrato de cério 43 g/L. As tabelas 3.4 e 3.5 mostram os parâmetros da liga ZnNi utilizados na passivação em nitrato de cério.

TABELA 3.4 Amostras de liga ZnNi (corrente contínua) tratadas em filme cério por imersão

Nomenclatura curvas de EIE (Fig. 4.14)	ZnNi (corrente contínua) tratado em cério por imersão
Zn(cc)Ce(imer)24 h	ZnNi (corrente contínua) tratado em cério (imersão) – 24 h
Zn(cc)Ce(imer)48 h	ZnNi (corrente contínua) tratado em cério (imersão) – 48 h
Zn(cc)	ZnNi (corrente contínua)

TABELA 3.5 Amostras de liga ZnNi (corrente pulsada) tratadas em filme cério por imersão

• Nomenclatura curvas de EIE (Fig. 4.16)	• ZnNi (corrente pulsada – RC=80% e f=600Hz) tratado em cério por imersão
ZnNi(cp)Ce(imer)24h	ZnNi (corrente pulsada) tratado em cério por imersão – 24 h
ZnNi(cp)Ce(imer)48h	ZnNi (corrente pulsada) tratado em cério por imersão – 48 h
ZnNi(cp)80/600	ZnNi(corrente pulsada) – (RC=80% e f=600 Hz)

Amostras de ZnCo tratadas em molibdato

As amostras de ZnCo produzidas por corrente média (i_m) revestidas de filme de molibdato tiveram resistência à corrosão muito baixa, então optamos por mostrarmos apenas as fotos das mesmas. Quando produzidas por corrente de pico apresentaram melhor resistência à corrosão. A tabela 3.6 mostra a relação de amostras produzidas por i_p , tratadas em molibdato tratamento catódico e também por corrente pulsada.

TABELA 3.6 Amostras de ZnCo produzido por densidade de corrente de pico (i_p), tratado em molibdato por tratamento catódico e por corrente pulsada.

Nomenclatura curvas de EIE (Fig. 4.25)	ZnCo produzido por (i_p) tratado em Molibdato por tratamento catódico e por corrente pulsada
ZnCo(cc)	$i_p=20 \text{ mA/cm}^2$ –corrente contínua
ZnCo(cc)Mo(cp)	$i_p=20 \text{ mA/cm}^2$ –corrente contínua +molibdato (corrente pulsada)
ZnCo(cp)80/600	$i_p=20 \text{ mA/cm}^2$ – corrente pulsada (RC=80% e f=600 Hz)
ZnCo(cp)80/600Mo	$i_p=20 \text{ mA/cm}^2$ – corrente pulsada (RC=80% e f=600 Hz) + molibdato (corrente contínua)

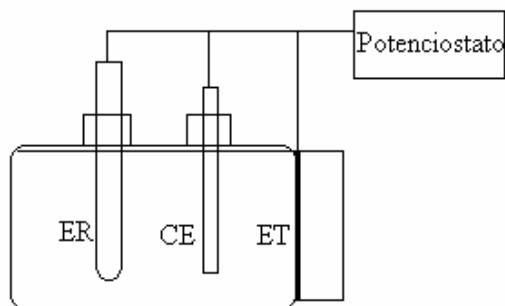
A tabela 3.7 mostra a relação de amostras de ZnCo produzidos por (i_p) tratado em nitrato de cério por imersão

TABELA. 3.7 Amostras de ZnCo produzidas por corrente de pico (i_p) tratadas em cério por imersão.

Nomenclatura curvas de EIE (Fig.4.28)	ZnCo produzido por (i_p) tratado em nitrato de cério por imersão
ZnCo(cc)Ce(imer)4 h	ZnCo (corrente contínua) tratado em cério por imersão – 4 h
ZnCo(cc)Ce(imer)24h	ZnCo (corrente contínua) tratado em cério (imersão) – 24 h
ZnCo(cc)Ce(imer)48h	ZnCo (corrente contínua) tratado em cério (imersão) – 48 h
ZnCo20(cc)	ZnCo(corrente contínua)= 20 mA/cm^2

3.3.3 Ensaio Eletroquímico

Para realização dos ensaios eletroquímicos, utilizou-se uma célula eletroquímica composta de três eletrodos: eletrodo de trabalho: chapas de aço revestidas de liga ZnNi ou ZnCo, produzidas em diferentes correntes, ora tratadas e ora não tratadas em filmes de molibdato e cério. Eletrodo de referência: calomelano (mercúrio/cloreto de mercúrio) saturado em KCl e contra-eletrodo: fio de platina. O contato entre estes eletrodos foi estabelecido através do eletrólito NaCl 3%. O esquema da célula eletroquímica utilizada é representado pela figura



3.1.

Figura 3.1 Esquema de célula eletroquímica

Para a realização dos ensaios eletroquímicos foi utilizado como fonte um potenciostato Princeton Applied Research (PAR), modelo PAR-273 A . Para comandos dos ensaios, a coleta de dados e tratamento de resultados fez-se uso de um computador com Software de Corrosão PAR – M352. Para análise de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foi utilizado o mesmo potenciostato, porém acoplado a um amplificador *FRA* - Solartron modelo SI 1255 gerenciado pelo software M398

3.3.4 Caracterização da morfologia e composição das camadas

Para microanálise foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) – Jeol-modelo ZXA – 840-A. A partir desta análise foram obtidas as micrografias de superfície das camadas de liga e camadas de liga passivadas. Para análise quantitativa e qualitativa do

revestimento e filme de passivação foi utilizada microsonda eletrônica (EDS). Foram analisadas também em MEV as amostras dos ensaios de imersão do ZnNi e ZnCo em NaCl 3% produzido por corrente pulsada e contínua, e também dos filmes passivantes.

A espessura dos revestimentos de liga ZnNi e ZnCo foram medidas com auxílio de banco metalográfico de marca Neophot.

Preparação das amostras para visualização em corte transversal:

Primeiramente, as chapas de aço foram revestidas, ora por ZnNi, ora por ZnCo e em seguida foram preparadas para análise de espessura da seguinte forma:

- corte transversal da amostra
- embutimento em baquelite
- lixamento com lixas grana: 50, 220, 320, 400 e 600 mesh
- limpeza com acetona em ultra-som
- secagem
- polimento com pasta de diamante 6 μm
- limpeza com acetona em ultra-som
- secagem
- polimento com pasta de diamante 3 μm
- limpeza com ultra-som
- secagem

Em seguida, as amostras foram visualizadas através de banco metalográfico de marca Neophot.

3.4 Metodologia

3.4.1 Procedimento para eletrodeposição das camadas de liga ZnNi

Após a preparação do banho básico comercial de acordo com informações contidas nos Boletins Técnicos fornecidos pela **Enthone**, procedeu-se à montagem de uma linha piloto de eletrodeposição. Essa linha é constituída de sete tanques, sendo um com aquecimento e agitação com a capacidade de 10 litros associada a um sistema de exaustão.

Os eletrodepósitos foram obtidos a partir dos processos de corrente contínua e corrente pulsada. Para tanto utilizou-se um retificador de corrente pulsante (ver detalhes em equipamentos - item 3.3) . A densidade de corrente utilizada baseou-se no boletim técnico de eletrodeposição da ligas ZnNi, também fornecido pela **Enthone**. De acordo com o boletim, os valores de densidade de corrente foram aplicados (tanto para corrente contínua como pulsada) como densidade de corrente média. No decorrer do trabalho, estes mesmos valores foram também expressos como densidade de corrente de pico. As tabelas 3.8 e 3.9 apresentam os parâmetros de eletrodeposição para cada codepósito de ZnNi estudado, produzidos por densidade de corrente média (i_m) e de corrente de pico (i_p).

Tabela 3.8: Parâmetros de Eletrodeposição do revestimento de ZnNi utilizando programação por corrente média (i_m).

Revestimento	i_p mA	i_m mA	RC %	Freq. Hz	T_{on}	t_{off}
ZnNi	50	25	50	200	2,5 ms	2,5 ms
	22,5	25	90	200	4,5 ms	500 μ s
	100	50	50	200	2,5 ms	2,5 ms
	55,5	50	90	200	4,5 ms	500 μ s
	corrente contínua: 25 mA/cm ² e 50 mA/cm ²					

i_p = densidade de corrente de pico i_m = densidade de corrente média

TABELA 3.9: Parâmetros para eletrodeposição de ZnNi por corrente pulsada programada por corrente de pico (i_p).

Densidade de corrente de pico (mA/cm ²)	Densidade de corrente média (mA/cm ²)	Rendimento de ciclo (%)	Frequência (Hz)	% Ni no depósito
	25 (cc)	100		14,5
25	20	80	200	15,0
25	15	60	200	14,3
25	20	80	600	14,5
25	15	60	600	14,1

O substrato utilizado foi o aço carbono COPANT (1050) e contra-eletrodo de aço inox. Obedeceu-se a seguinte sequência de operação: decapagem do eletrodo de trabalho em H₂SO₄ 5%, lavagem em água destilada, imersão em NaOH + NCZ condicionador, eletrodeposição em banho básico e lavagem em água corrente. Abaixo segue uma explicação esquematizada e mais detalhada de todo procedimento:

As chapas de aço foram cortadas nas dimensões 30 mm x 30 mm e em seguida desengraxadas em detergente neutro. Posteriormente foram decapadas em H₂SO₄ -5% e lavadas em água destilada; logo em seguida foram decapadas em hidróxido de sódio + Enthobrite NCZ (aditivo condicionador *Enthone*) . O processo de eletrodeposição inicia-se logo após a decapagem básica; o banho de eletrodeposição é mantido sob agitação durante todo o processo e sua temperatura controlada a 30°C. Além disso, foi utilizado como contra-eletrodo uma chapa de aço inox. As chapas de aço foram revestidas por eletrodeposição com auxílio de um retificador durante um período de 10 minutos e em seguida enxaguadas em água destilada. Após este procedimento, as chapas ficaram prontas para posterior tratamento de passivação. Segue abaixo (Fig. 3.2) a linha de produção de ligas esquematizada.

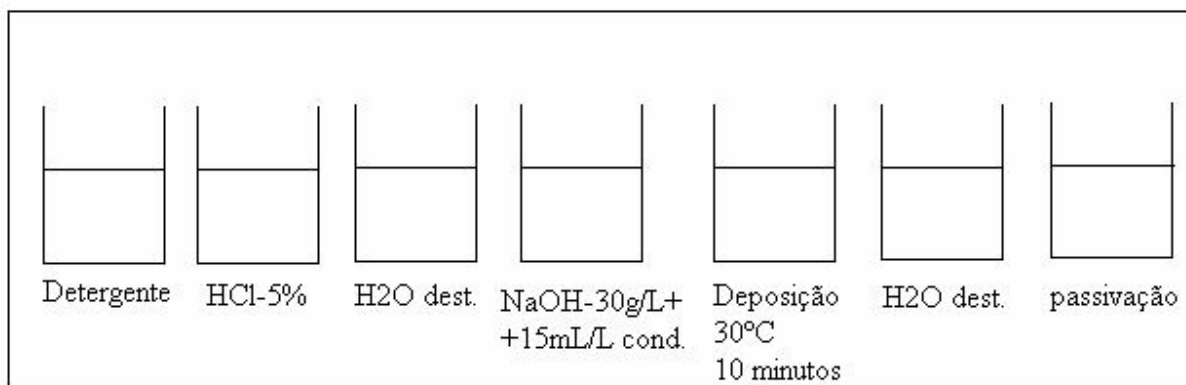


Figura 3.2: Esquema da linha de produção de ZnNi por eletrodeposição.

Os parâmetros estudados para obtenção desta liga estão dispostos nas tabelas numeradas de 3.1 à 3.5.

3.5 Procedimentos para eletrodeposição das camadas de liga ZnCo

3.5.1 Parâmetros de eletrodeposição da liga ZnCo

A tabela 3.10 apresenta os parâmetros estudados para eletrodeposição para os codepósitos de ZnCo de acordo com o boletim técnico fornecido pela empresa **Enthone**.

TABELA 3.10: Parâmetros de Eletrodeposição da liga ZnCo por densidade de corrente média (i_m)

Revestimentos	i_p mA	i_m mA	RC %	Freq. Hz	t_{on}	t_{off}
ZnCo	23	20	90	200	4,5 ms	500 μ s
	25	20	80	200	4,0 ms	1,0 ms
	30	20	70	200	3,5 ms	1,5 ms
	33	20	60	200	3,0 ms	200 μ s
	40	20	50	200	2,5 ms	2,5 ms
	100	20	20	200	1,0 ms	4,0 ms
corrente contínua: 20 mA/cm ²						

i_p = densidade de corrente de pico i_m = densidade de corrente média

O substrato para eletrodeposição de ZnCo foi aço-carbono COPANT (1050) e contra-eletrodo de aço inox. A sequência de operação foi a mesma descrita na eletrodeposição da liga ZnNi (ver Fig.3.2), e o aditivo utilizado para a decapagem básica realizada foi o NCZ 4211 *Enthone*. A tabela 3.11 mostra os parâmetros para eletrodeposição da liga ZnCo por densidade de corrente de pico (i_p).

TABELA 3.11: Parâmetros para eletrodeposição por corrente (i_p) pulsada de liga ZnCo

Densidade de corrente de pico (mA/cm^2)	Densidade de corrente média (mA/cm^2)	Rendimento de ciclo (%)	Frequência (Hz)	% Co no depósito
	20 (cc)	100	-----	0,80 (Δ)
20	16	80	200	0,85 (Δ)
20	12	60	200	0,90
20	16	80	600	0,65
20	12	60	600	0,85

3.6 Deposição das camadas passivas de molibdato de amônio

Primeiramente foi realizado um estudo das reações de redução das ligas de zinco em solução de molibdato de amônio. Neste estudo prévio, foram obtidas as curvas voltamétricas (E vs $\log(i)$), para ZnNi e ZnCo em solução de molibdato de amônio com objetivo de verificar qual o melhor potencial aplicado para deposição do molibdato sobre estas camadas. De acordo com Korobov, (KOROBOV, 1998) as curvas voltamétricas formam patamares de corrente que em que potencial ocorrem as reações de redução do molibdato e assim pode-se estabelecer como corrente a ser aplicada (i_m) a corrente correspondente a este potencial. Os resultados porém não foram muito significativos, uma vez que as curvas não mostraram patamares muito nítidos.

Após este estudo prévio, os codepósitos de ZnNi e ZnCo foram tratados em solução 10% de molibdato de amônio e empregando-se a técnica da redução eletroquímica por método potencioestático. A célula eletroquímica esquematizada na figura 3.1 foi utilizada para a passivação, sendo o contra-eletrodo uma chapa de platina, o eletrodo de calomelano (SCE)

como referência e o eletrodo de trabalho chapas de aço revestidas ora com liga ZnNi, ora com ZnCo produzidas por corrente pulsada e contínua (valores de densidade de corrente apresentados nas tabelas 3.8 e 3.9 –(para ZnNi) e tabelas 3.10 e 3.11, (para ZnCo).

Além disso, foram avaliados parâmetros como pH e temperatura da solução. A tabela 3.12 apresenta os parâmetros definidos para os ensaios de passivação das camadas de liga em solução de molibdato de amônio.

TABELA 3.12: Parâmetros utilizados para deposição da camada passiva de molibdato de amônio.

Revestimento	Parâmetros de obtenção da camada passiva			
	pH da solução	Temperatura (°C)	E (volts)	tempo (min)
ZnNi	8,0	60	-1,0	10
ZnCo	8,0	60	-1,4	10

Para a obtenção do filme de molibdato por corrente pulsada, foi feita a análise das curvas voltamétricas, no sentido de se estabelecer qual corrente seria aplicada. Tomando-se por base os potenciais de -1,0 V e -1,4 V, (para ZnNi e ZnCo, respectivamente), estabeleceu-se como corrente a ser aplicada (i_m) a corrente correspondente a estes potenciais.

A célula eletroquímica utilizada para o tratamento de passivação em molibdato de amônio por corrente pulsada é constituída dos mesmos elementos descritos anteriormente.(Fig. 3.1) A tabela 3.13 fornece os parâmetros utilizados.

Tabela 3.13: Parâmetros utilizados na deposição por corrente pulsada dos filmes de molibdato para liga ZnNi

Revestimento	i_p (mA)	i_m (mA)	t_{on} (ms)	t_{off} (μ s)	tempo (min)
ZnNi e ZnCo	2,7	2,5	4,5	500	10

3.7 Deposição do filme de nitrato de cério

Inicialmente foi feito um estudo baseado no trabalho de Aramaki (2001, 4). Aramaki em seu trabalho faz uso da técnica de polarização do zinco em duas condições: em soluções contendo sais de nitrato de cério em quatro concentrações diferentes (4 g/L, 16 g/L, 21 g/L e 43 g/L) e em solução de cloreto de sódio 3% contendo as mesmas concentrações anteriores de nitrato de cério. O cloro pode facilitar a oxidação do Ce(III) para Ce(IV) propiciando a deposição do cério (DAVENPORT, 1991). As curvas são apresentadas no capítulo de resultados (capítulo 4) e determinam que concentração confere mais resistência à corrosão ao depósito.

3.7.1 Deposição do filme de nitrato de cério por imersão

Primeiramente, as amostras aço foram revestidas por eletrodeposição e em seguida tiveram suas bordas protegidas com esmalte e foram imersas em solução de nitrato de cério 43g/L durante os períodos listados na tabela abaixo. A tabela 3.14 mostra a composição do filme sobre ZnNi.

TABELA 3.14 Composição liga ZnNi (cp) + filme cério imersão

Liga ZnNi	Nomenclatura	Tempo de imersão (h) em solução de Ce	Composição
Corrente pulsada $25\text{mA}/\text{cm}^2$ DC=80% e f=600Hz	ZncpCe24h	24	Zn=78,00 Ni=20,40 Ce=1,60
	ZncpCe48h	48	Zn=76,00 Ni=20,70 Ce=3,30
	ZncpCe96h	96	Zn=78,10 Ni=19,70 Ce=2,20

3.7.2 Eletrodeposição do filme nitrato de cério por eletrodeposição

Para posterior tratamento em solução de nitrato de cério por eletrodeposição, o ZnNi foi submetido a teste de Ecorr x tempo em solução de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ em concentração 43 g/L durante um período de 10 min. A curva não é mostrada, pois o patamar de potencial não foi significativo, porém a deposição foi possível aplicando-se potencial -1,0 V (potencial determinado experimentalmente). A tabela 3.15 mostra os parâmetros do tratamento de eletrodeposição do filme de cério sobre ZnNi.

Tabela 3.15: Parâmetros de produção do filme de cério por eletrodeposição sobre ZnNi

Revestimento	Parâmetros de obtenção da camada passiva			
	pH da solução	Temperatura (°C)	E (volts)	tempo (min)
ZnNi	6,0	25	-1,0	5

Com objetivo de verificar a morfologia e resistência à corrosão do filme de cério, foi investigado o emprego do método de corrente pulsada também para o filme de cério. A tabela 3.16 fornece os parâmetros de deposição do filme de cério produzido por corrente pulsada.

Tabela 3.16: Parâmetros de deposição do filme de nitrato de cério produzido por corrente pulsada

Revestimento	i_p (mA)	i_m (mA)	t_{on} (ms)	t_{off} (μ s)	tempo (min)
ZnNi	22	20	4,5	500	10

RC=90%

3.8 Caracterização das amostras

3.8.1 Análise de morfologia (MEV)

As amostras de camadas eletrodepositadas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura com o objetivo de se observar a influência dos parâmetros de deposição sobre a morfologia da camada obtida, e por EDS a fim de se verificar se a composição do codepósito corresponde à especificada, o que implica na composição de melhor desempenho do revestimento em termos de resistência à corrosão.

Da mesma maneira, os filmes inibidores obtidos a partir dos sais de molibdato e nitrato de cério produzidos pelos diferentes métodos foram analisados por microscopia eletrônica de varredura.

Para ambos os casos o sistema utilizado foi um Microscópio eletrônico de Varredura JEOL - modelo ZXA -840-A

3.8.2 Resistência à corrosão - Ensaios eletroquímicos por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Para a caracterização da resistência à corrosão das camadas empregou-se a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), em solução NaCl 3,5% wt, à temperatura ambiente. As amostras analisadas incluem as chapas recobertas com as ligas de zinco, passivadas em molibdato de amônio e nitrato de cério. Todos os tipos de amostras analisadas em EIE estão listados nas tabelas distribuídas ao longo do trabalho, com exceção da tabela 3.10, pois a resistência à corrosão das amostras de ZnCo produzidas por programação de corrente média foi muito baixa, então optamos por não apresentar suas curvas de impedância eletroquímica. A célula eletroquímica utilizada para o ensaio foi esquematizada na figura 3.1, a área do eletrodo de trabalho exposta à solução é de 1 cm². Os eletrodos de trabalho foram as diferentes chapas revestidas, o contra-eletrodo - platina e eletrodo de referência -SCE.

Os equipamentos utilizados foram um potenciostato PAR 273 A acoplado ao FRA-Solartron modelo SI 1255, gerenciados pelo software M398 (PAR).

As medidas de EIE foram feitas sobre o potencial de circuito aberto e os resultados expressos na forma dos diagramas de Bode: $\log Z$ (ohm) vs frequência e Fase (graus) vs frequência.

3.8.3 Ensaio de Corrosão (imersão) em cloreto de sódio do ZnNi tratados em filme de molibdato e cério

Com objetivo de verificar a resistência à corrosão do revestimento de ZnNi recoberto por filmes passivantes bem como a formação de corrosão branca, as chapas de aço revestidas por liga ZnNi produzidas por corrente contínua e pulsada foram tratadas em molibdato de amônio (por tratamento catódico e por corrente pulsada), e também em nitrato de cério (através da técnica de imersão), foram submetidas ao ensaio de imersão em solução de NaCl 3%.

A preparação das amostras para imersão em NaCl 3% foi realizada da seguinte forma: as chapas de aço COPANT 1050, a serem passivadas, foram cortadas e revestidas por eletrodeposição em ZnNi, por corrente contínua e pulsada, e a princípio, uma parte delas foi mantida sem tratamento passivante (para efeito de comparação).

Em seguida, uma parte destas amostras foi tratada em solução de molibdato de amônio (10 g/L) fazendo-se uso da técnica de eletrodeposição por tratamento catódico e também por corrente pulsada. E outra parte foi passivada em nitrato de cério (43 g/L) , utilizando-se a técnica de imersão durante um período de 24 horas.

Para o teste de imersão, foram confeccionados tanques de PVC com suporte para segurar as amostras. Estas tiveram suas extremidades protegidas por esmalte e foram imersas em solução de NaCl 3%, durante o período de 14 dias. Na tabela 3.17 estão representados os tipos de amostras analisadas.

Tabela 3.17: Representação dos tipos de processo de obtenção das amostras utilizadas na análise de imersão em NaCl 3%.

Liga	Inibidor
ZnNi (corrente contínua e pulsada)	Molibdato(corrente contínua e pulsada)
ZnNi (corrente contínua)	Cério (imersão)
ZnNi (corrente contínua e pulsada)	sem inibidor

Capítulo 4

4. Resultados e Discussões

4.1 Resultados obtidos

Os resultados obtidos serão apresentados na seguinte seqüência: análise da morfologia do ZnNi nas diferentes condições estudadas (MEV) incluindo fotos; e composição química das camadas do revestimento (EDS), espessura das camadas (banco metalográfico Neophot), e por fim a análise de resistência à corrosão (EIE). As mesmas análises serão feitas para o ZnCo e, posteriormente, para os filmes passivantes produzidos sobre sua superfície nos diferentes parâmetros estudados.

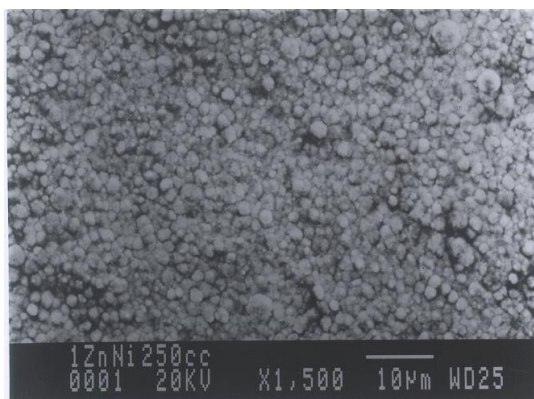
4.1.1 Morfologia das camadas de ZnNi produzidas por programação de corrente média (i_m)

A figura 4.1 apresenta as fotomicrografias obtidas a partir da análise em MEV das camadas de liga ZnNi obtidas nas diferentes condições estudadas listadas na tabela 4.1.

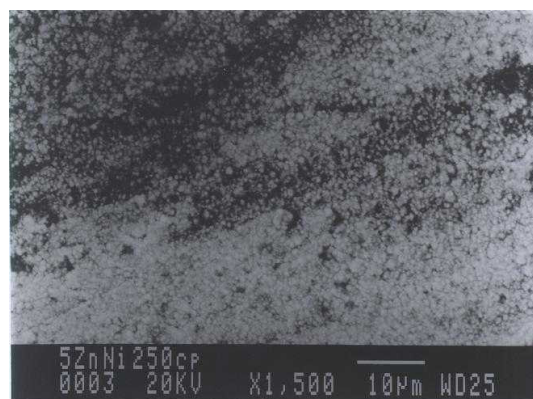
Tabela 4.1: Parâmetros de eletrodeposição do revestimento de ZnNi utilizando programação por corrente média (i_m).

Revestimento	i_p mA	i_m mA	RC %	Freq. Hz	T_{on}	t_{off}
ZnNi	50	25	50	200	2,5 ms	2,5 ms
	22,5	25	90	200	4,5 ms	500 μ s
	100	50	50	200	2,5 ms	2,5 ms
	55,5	50	90	200	4,5 ms	500 μ s
	corrente contínua: 25 mA/cm ² e 50 mA/cm ²					

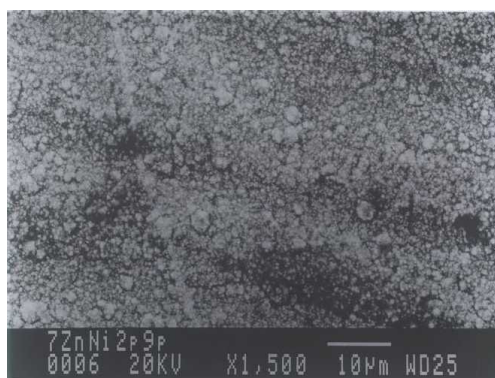
i_p = densidade de corrente de pico i_m = densidade de corrente média



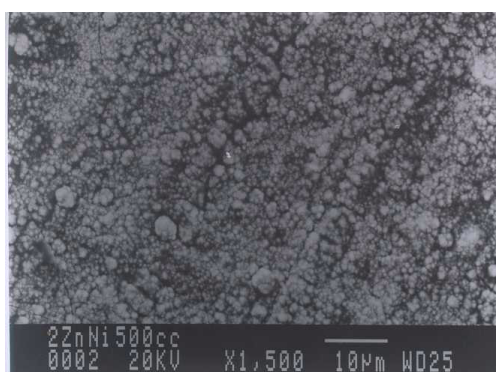
(a) corrente contínua 25 mA/cm²



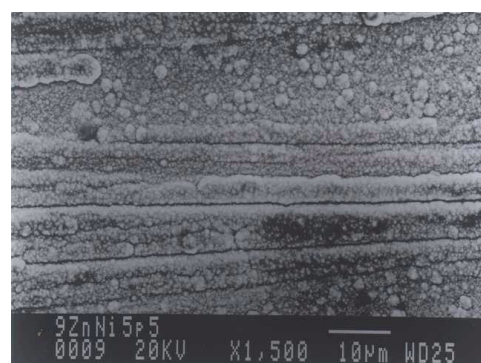
(b) corrente pulsada 25 mA/cm²- RC 50%



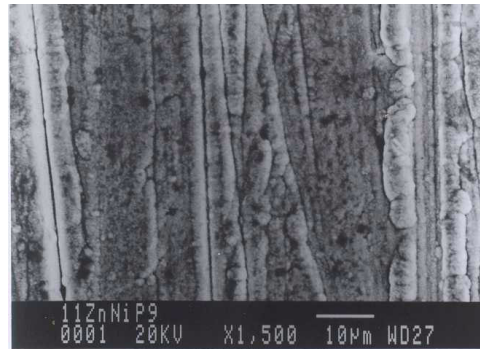
(c) corrente pulsada 25 mA/cm²- RC 90%



(d) corrente contínua 50 mA/cm²



(e) corrente pulsada 50 mA/cm² -RC 50%



(f) corrente pulsada 50 mA/cm² - RC90%

Figura 4.1: Análise em MEV das camadas de liga ZnNi, onde (a) (b) e (c) correspondem aos depósitos obtidos com $i_m = 25 \text{ mA/cm}^2$, (d), (e) e (f) com $i_m = 50 \text{ mA/cm}^2$.

Pode-se observar que as camadas obtidas com $i_m = 25 \text{ mA/cm}^2$ são bastante homogêneas, variando, entretanto, na morfologia apresentada. As amostras depositadas por corrente pulsada apresentam uma morfologia mais refinada quando comparadas à morfologia obtida por corrente contínua. Observa-se que o tamanho de grão do depósito varia em função da condição de deposição.

Dentre as amostras obtidas por corrente pulsada, ocorre uma variação na morfologia da camada, visto que para cada caso ocorre variação da densidade de corrente de pico e dos tempos "on" e "off". A morfologia da camada obtida para RC 90% é similar à obtida por corrente contínua, entretanto os grãos parecem mais refinados e a camada mais compacta e homogênea. Para as camadas obtidas por corrente pulsada e RC 50% o aspecto observado sugere a formação de texturas, e granulação mais fina que nos demais casos. Neste caso, como se trabalha com alta densidade de corrente de pico e tempo "on" mais curto, pode-se estar favorecendo a nucleação do depósito em detrimento do crescimento dos núcleos já formados.

Para as camadas obtidas com $i_m = 50 \text{ mA/cm}^2$ pode-se observar uma diferença nítida entre os padrões obtidos para corrente contínua e corrente pulsada. Nestes últimos pode-se

observar a formação de texturas ao invés dos grãos dos depósitos. Novamente estes fatos devem estar relacionados com os parâmetros de deposição como a densidade de corrente de pico, principalmente se considerarmos que esta tendência já aparece para as amostras depositadas com $i_m = 25 \text{ mA/cm}^2$ e rendimento de ciclo de 50%.

Análise de Composição das camadas de ZnNi por EDS

Todas as camadas foram analisadas por EDS (Espectroscopia por Energia Dispersiva) para se determinar a composição da liga. Os dados obtidos são encontrados na tabela 4.2. Os depósitos de ZnNi são semi-brilhantes, com teor entre 10% -15% de níquel. A composição de 15% é a que confere ao depósito de ZnNi a maior resistência à corrosão. Pode-se observar que para todas as condições empregadas a composição obtida para Ni varia de 12% a 15% que é a “composição ótima” para a liga, de acordo com os dados de literatura.

TABELA 4.2 Análise por EDS das camadas de liga ZnNi

	Densidade de corrente (mA/cm^2)	RC (%)	Composição da liga % em peso
Corrente Contínua	25 ZnNi25(cc)	———	Zn=86,50 Ni=13,50
	50 ZnNi50(cc)	———	Zn=87,90 Ni=12,10
Corrente Pulsada	25	50 ZnNi25(cp)50	Zn=88,30 Ni=11,70
		90 ZnNi25(cp)90	Zn=87,11 Ni=12,89
	50	50 ZnNi50(cp)50	Zn=88,30 Ni=11,70
		90 ZnNi50(cp)90	Zn=85,94 Ni=14,06

A partir da análise de composição da camada obtida foi possível observar que para as deposições com corrente contínua um aumento na densidade de corrente leva a uma diminuição do teor de níquel no depósito. Para as deposições com corrente pulsada, analisando-se por bloco de densidade de corrente média, observa-se que um aumento na densidade de corrente de pico leva a uma diminuição do teor de níquel no depósito. Pode-se observar, também, que as deposições com corrente pulsada com rendimento de ciclo de 50% apresentam o mesmo teor de níquel e esses são os menores teores encontrados na liga. Dessa maneira há uma indicação de que pulsos de corrente com rendimento de ciclo muito baixos dificultam a deposição de níquel e melhoram a deposição do zinco. Esse fato pode estar relacionado à característica de deposição anômala desses depósitos onde a cinética de deposição do zinco é maior que a do níquel, de forma que para maiores densidades de corrente de pico ocorre a deposição preferencial do elemento menos nobre – zinco.

4.1.2 Eletrodeposição das ligas de ZnNi por corrente pulsada programando-se por corrente de pico (i_p)=25mA/cm² utilizando DC=60% e 80% com frequência 600Hz

Após os primeiros ensaios de obtenção do revestimento de ZnNi por corrente contínua, foi realizado um novo estudo visando avaliar a influência do rendimento de ciclo e da frequência sobre os depósitos obtidos. As condições utilizadas são indicadas na tabela abaixo:

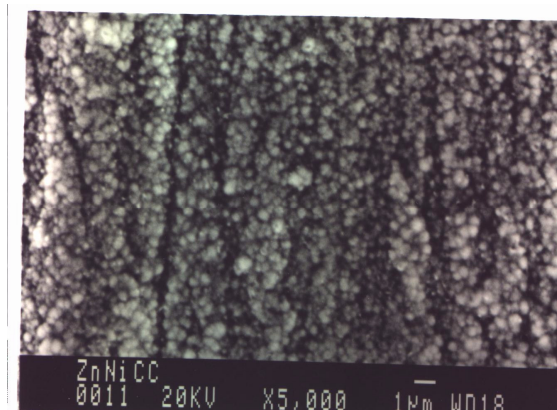
TABELA 4.3 Parâmetros para eletrodeposição de ZnNi por corrente pulsada programada (por i_p)

Densidade de corrente de pico (mA/cm ²)	Densidade de corrente média (mA/cm ²)	Rendimento de ciclo (%)	Frequência (Hz)	% Ni no depósito
	25 (cc)	100		14,5
25	20	80	200	15,0
25	15	60	200	14,3
25	20	80	600	14,5
25	15	60	600	14,1

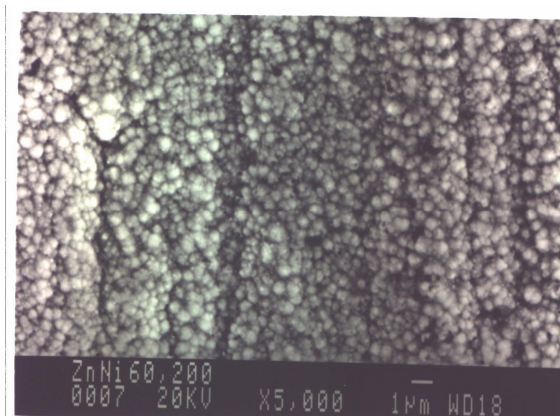
Nesta etapa, ao invés de assumirmos a densidade de corrente para o processo contínuo como densidade de corrente média para eletrodeposição por corrente pulsada, assumimos a mesma como densidade de corrente de pico, de forma que a densidade de corrente média variou com o rendimento de ciclo, e ficou abaixo do valor estipulado como corrente aplicada pelo boletim técnico do processo.

Os resultados obtidos para a composição do depósito (tabela 4.3) estão na faixa desejada para o depósito, em torno de 15%. Não foi possível estabelecer uma relação evidente entre a variação dos parâmetros de eletrodeposição por corrente pulsada e a composição do depósito.

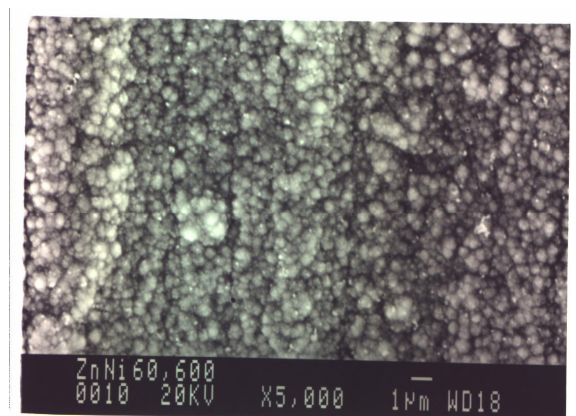
Pode-se observar que a diminuição da densidade de corrente média (i_m) pode levar a uma tendência de diminuição no teor de níquel no depósito, para a mesma densidade de corrente de pico (i_p). Tanto para frequência 200 Hz quanto para 600 Hz, o rendimento de ciclo 80% garantiu maior teor em níquel para o revestimento. A figura 4.2 apresenta as micrografias dos depósitos de ZnNi obtidos nestas condições:



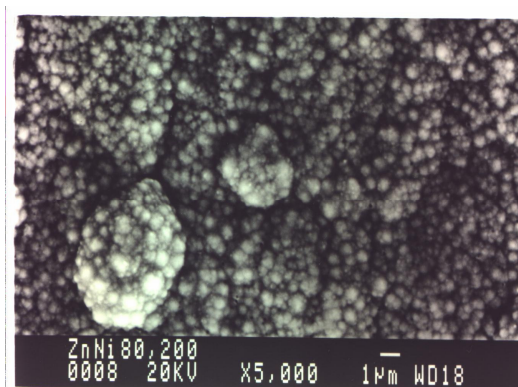
ZnNi-cc



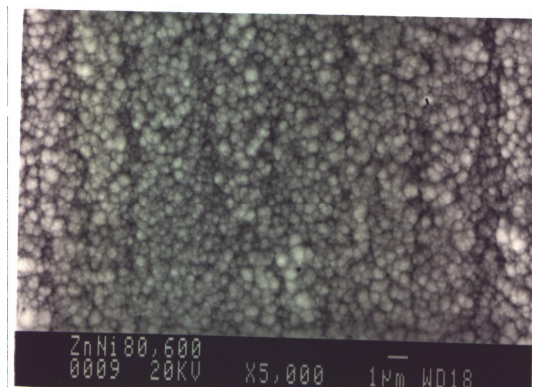
ZnNi corrente pulsada (60%,200 Hz)



ZnNi corrente pulsada (60%,600 Hz)



ZnNi corrente pulsada (80%,200 Hz)



ZnNi corrente pulsada (80%,600 Hz)

Figura 4.2 Morfologia das camadas de liga ZnNi

A partir das micrografias de superfície pode-se observar que aparentemente não há muita diferença entre as morfologias do revestimento de ZnNi produzido por corrente contínua e pulsada empregando-se rendimento de ciclo 60% , tanto com frequência 200 Hz como 600 Hz. Entretanto, quando produzido por corrente pulsada aplicando-se rendimento de ciclo 80% e frequência 200 Hz, o revestimento apresenta-se nodular. Nota-se também que o revestimento de ZnNi produzido por corrente pulsada, com rendimento de ciclo 80% e frequência 600 Hz, apresenta-se mais refinado em relação aos demais.

4.1.3 Ensaio de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) das camadas de ZnNi produzidas por programação de corrente média (i_m)

Com objetivo de analisar a resistência à corrosão dos codepósitos de ZnNi obtidos por corrente pulsada e contínua, foram realizados em laboratório os ensaios de impedância eletroquímica. Abaixo seguem as representações de Bode-fase. Esta análise é puramente comparativa, e embora qualitativa, através dela pode-se observar algumas informações importantes sobre a resistência à corrosão das camadas de revestimentos.

A figura 4.3 mostra as curvas obtidas como primeiros resultados para escolha dos melhores parâmetros de eletrodeposição dos codepósitos ZnNi, utilizando-se densidades de corrente média (a nomenclatura correspondente às curvas é encontrada na tabela 4.4).

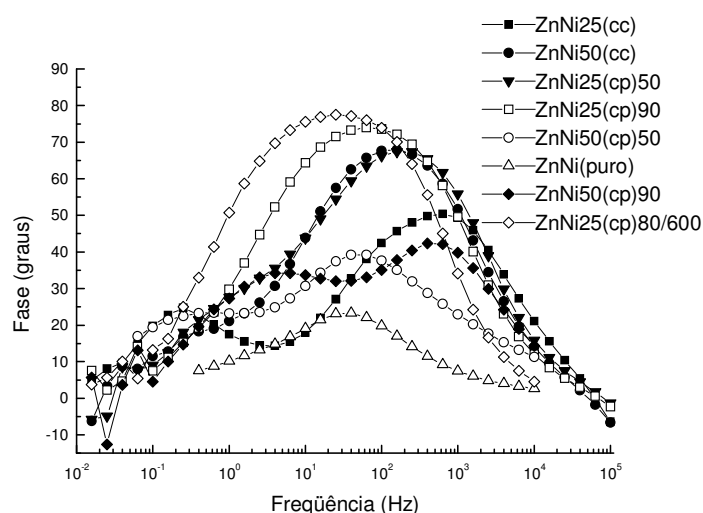


Figura: 4.3 Diagrama Bode Fase para amostras de liga ZnNi obtidas por corrente (i_m) contínua e pulsada. A tabela 4.4 mostra a nomenclatura das curvas.

TABELA 4.4 Nomenclatura das amostras de ZnNi produzidas por densidade decorrente média (i_m).

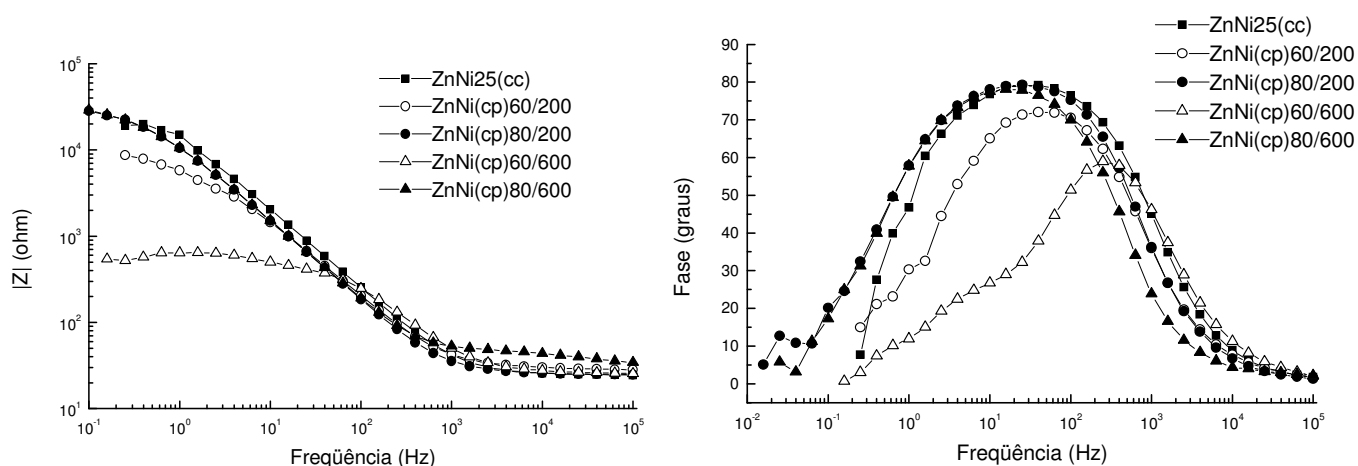
Nomenclatura	ZnNi (produzido por densidade de corrente média- i_m)
ZnNi25(cc)	$i_m=25 \text{ mA/cm}^2$ – corrente contínua
ZnNi50(cc)	$i_m=50 \text{ mA/cm}^2$ – corrente contínua
ZnNi25(cp)50	$i_m=25 \text{ mA/cm}^2$ – corrente pulsada (RC=50% e f=200 Hz)
ZnNi25(cp)90	$i_m=20 \text{ mA/cm}^2$ – corrente pulsada (RC=90% e f=200 Hz)
ZnNi50(cp)50	$i_m=50 \text{ mA/cm}^2$ – corrente pulsada (RC=50% e f=200 Hz)
ZnNi(puro)	ZnNi puro
ZnNi50(cp)90	$i_m=50 \text{ mA/cm}^2$ – corrente pulsada (RC=50% e f=200 Hz)
ZnNi25(cp)80/600	$i_m=25 \text{ mA/cm}^2$ – corrente pulsada (RC=80% e f=600 Hz)

Os resultados mostram que a amostra obtida com menor densidade de corrente de pico (que será estudada em detalhes mais adiante) (---◇---ZnNi25(cp)80/600) apresentou desempenho ligeiramente superior àquela obtida através de corrente pulsada e maior densidade de corrente média (---□---ZnNi25(cp)90). No primeiro caso o teor de níquel no depósito é de 14,5% e no último é de 12,9%, podendo ser correlacionado à observação anteriormente colocada, de que maiores valores de densidade de corrente de pico e menores tempos de pulso catódico levam a menores teores de níquel no depósito. A frequência parece exercer, também, alguma influência no desempenho dessas camadas.

Outra observação que pode ser feita é relativa à morfologia dos depósitos. O pior desempenho com relação à resistência à corrosão foi observado para as amostras (---○---ZnNi50(cp)50 e ---◆---ZnNi50(cp)90) obtidas com os maiores valores de densidade de

corrente de pico e que apresentam uma textura diferenciada em sua morfologia, embora os teores de níquel no depósito estejam na faixa desejada.

A figura 4.4 apresenta as curvas de Bode, para análise da resistência à corrosão da liga ZnNi produzida por corrente de pico (i_p). A tabela 4.5 apresenta as nomenclaturas das



curvas.

Figura 4.4 Diagramas de Bode para as ligas ZnNi. A nomenclatura das curvas está listada na tabela 4.5

TABELA 4.5 Nomenclatura das curvas do ZnNi produzido por densidade de corrente de pico (i_p)

Nomenclatura	ZnNi produzido por densidade de corrente de pico (i_p)
ZnNi25(cc)	$i_p=25\text{mA/cm}^2$ – corrente contínua
ZnNi(cp)60/200	$i_p=25\text{ mA/cm}^2$ – corrente pulsada (RC=60% e f=200 Hz)
ZnNi(cp)80/200	$i_p=25\text{ mA/cm}^2$ – corrente pulsada (RC=80% e f=200 Hz)
ZnNi(cp)60/600	$i_p=25\text{ mA/cm}^2$ – corrente pulsada (RC=60% e f=600 Hz)
ZnNi(cp)80/600	$i_p=25\text{ mA/cm}^2$ – corrente pulsada (RC=80% e f=600 Hz)

A partir dessas curvas fica bem evidente que os piores desempenhos são aqueles para as amostras obtidas com menores valores de frequência (200 Hz), e nesse caso a amostra obtida com rendimento de ciclo de 60% foi a que apresentou o pior desempenho. Nota-se menor módulo de impedância em baixas frequências para esta condição. Não há evidências, entretanto, de correlação entre esses resultados e a morfologia das camadas obtidas; a análise dessas micrografias não mostra uma diferença significativa entre elas, de modo que pudessem levar a uma correlação direta. Para todos os casos estudados observa-se que baixos rendimentos de ciclo levam a pior desempenho em relação à resistência à corrosão.

Um aspecto interessante é que, as amostras obtidas com rendimento de ciclo de 80%, apresentam desempenho similar ao obtido através da deposição com corrente contínua, embora a densidade de corrente média seja menor que a utilizada em corrente contínua. Os tempos de deposição são correspondentes a 10 minutos, tanto no caso das amostras produzidas por corrente contínua quanto pulsada. Porém, o tempo real de deposição deve ser levado em consideração. A tabela 4.6 mostra a espessura dos depósitos.

TABELA 4.6: Espessura dos depósitos para ligas ZnNi

Amostras	Espessura (μm)	Tempo real de deposição(min)
ZnNi25(cc)	5,7	10
ZnNi(cp)60/200	7,8	6
ZnNi (cp)60/600	4,9	6
ZnNi (cp)80/200	6,5	8
ZnNi (cp)80/600	4,6	8

A partir destes resultados pode-se observar que, embora o ZnNi obtido por corrente contínua tenha o maior tempo real de deposição, houve a formação do revestimento de menor espessura. Isso também ocorre nos revestimentos obtidos por corrente pulsada, empregando-se frequência 600 Hz.

Pode-se observar que quando se utiliza maior frequência, obtém-se menores espessuras para os depósitos, independentemente do rendimento de ciclo utilizado. Isso deve estar relacionado ao maior tempo de pulso catódico obtido para essas condições; observa-se que nestes casos, embora a densidade de corrente média utilizada seja menor que a corrente contínua, a espessura do depósito é maior quando comparada ao processo de eletrodeposição por corrente contínua, mostrando, nesses casos uma maior eficiência do processo catódico.

A partir do estudo prévio de parâmetros de densidade de corrente para produção de ZnNi, foi possível observar que os melhores resultados obtidos foram verificados para o ZnNi produzido por corrente de pico 25 mA/ cm^2 , ($i_m = 20 \text{ mA/ cm}^2$), aplicado-se corrente pulsada (RC=80% em $f=600 \text{ Hz}$ e também $f=200 \text{ Hz}$). Estes valores estão relacionados na tabela 4.3. Sendo assim, neste trabalho optamos por dar mais ênfase a estes parâmetros. O ZnNi nestas condições foi então tratado em filme de molibdato de amônio e nitrato de cério.

4.2 Deposição de filmes de molibdato sobre revestimento de liga ZnNi

4.2.1 Análise eletroquímica do processo de redução do molibdato de amônio e aplicação do filme de molibdato

Para a obtenção das condições de deposição das camadas de molibdato, Korobov (KOROBOV, 1998) fez um levantamento de curvas de voltametria (catódica) para o revestimento de zinco, imerso em solução de molibdato. Para se definir as melhores condições de deposição desse filme, ele variou o pH, a concentração e a temperatura da solução. Os resultados mostraram que a deposição apenas é possível para temperaturas na ordem de 60°C , estabelecendo-se, então, 60°C como temperatura de processo neste

trabalho. A concentração da solução foi também variada entre 10 g/L e 20 g/L, os filmes que permaneceram mais aderidos ao substrato foram produzidos utilizando-se solução de concentração 10 g/L.

Não foi possível observar a formação de patamares ou inflexões bem nítidos que definissem os potenciais de redução do molibdato, entretanto a figura 4.5 mostra (somente como ilustração) um esquema da curva que Korobov propôs em seu trabalho. Assim, tomamos como referência, o potencial de início do processo de redução (-1,0 V). Para todos os depósitos, analisou-se a aderência das camadas de molibdato obtidas para todos os valores de pH estudados (5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0). Para todos os casos o pH estabelecido, após as considerações feitas, foi 8,0.

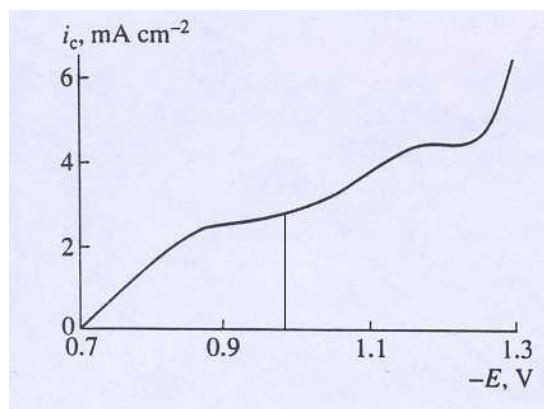
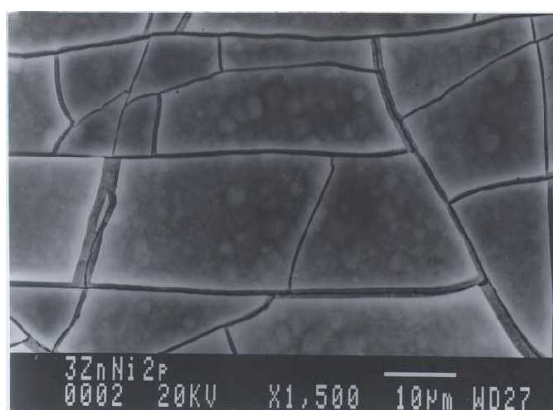


Figura 4.5 Esquema da curva voltamétrica do eletrodo de zinco em solução de molibdato de amônio (20 g/L), em pH 5,4, $V_p=5$ mV/s. (KOROBOV,1998)

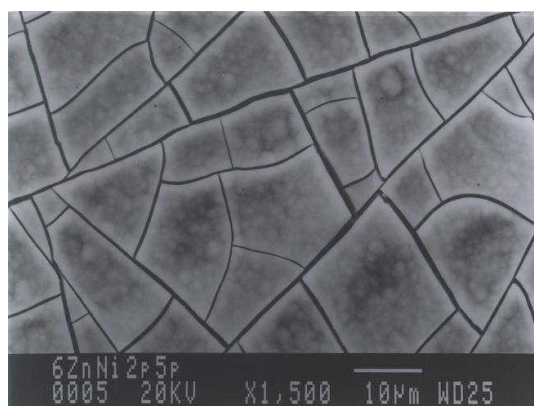
O filme foi aplicado através de eletrodeposição (tratamento catódico), utilizando-se como arranjo experimental a célula eletroquímica (mostrada na Fig. 3.1). Os parâmetros como pH, temperatura e concentração da solução de molibdato de amônio foram previamente definidos analisando-se as curvas descritas acima. A concentração da solução foi variada entre 10 g/L e 20g/L, porém a melhor concentração verificada para a solução de molibdato de amônio foi por volta de 10 g/L , como já escrito anteriormente.

4.2.2 Morfologia do filme de molibdato aplicado às camadas de liga ZnNi produzidas por programação de corrente média (i_m)

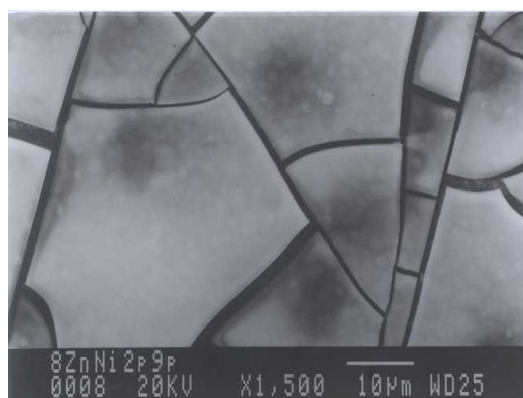
O filme de molibdato obtido a partir de tratamento catódico foi analisado por microscopia eletrônica de varredura para observação de sua morfologia. A figura 4.6 apresenta a morfologia das camadas do filme de molibdato para todas as condições de obtenção das camadas de liga Zn Ni.



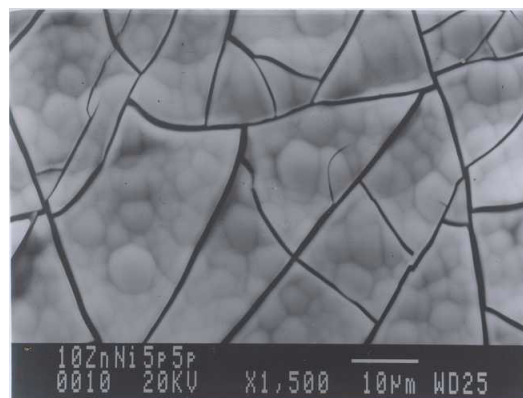
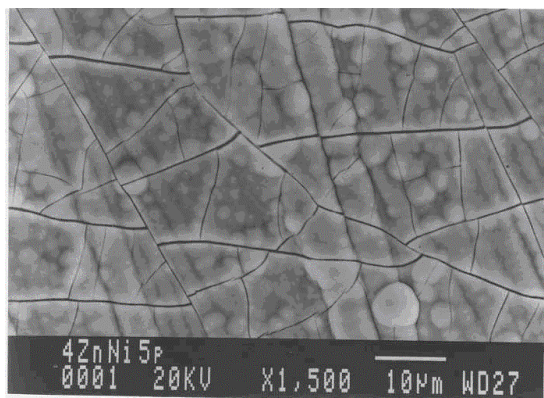
(a) corrente contínua



(b) corrente pulsada RC=50%

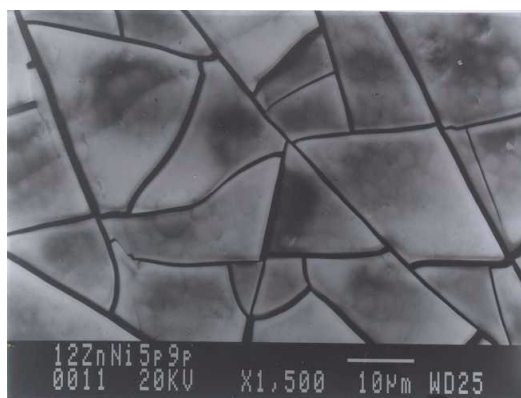


(c) corrente pulsada RC 90%



(d) corrente contínua

(e) corrente pulsada – RC 50%



(f) corrente pulsada RC 90%

Figura 4.6 Morfologia das camadas do filme de molibdato sobre as camadas de liga Zn Ni onde (a) (b) e (c) correspondem aos depósitos obtidos com $i_m = 25 \text{ mA/cm}^2$, (d), (e) e (f) com $i_m = 50 \text{ mA/cm}^2$.

Todas as camadas obtidas apresentam coloração preta e relativamente brilhante. A análise por microscopia eletrônica mostra que o filme é homogêneo, entretanto apresenta micro-trincas, para todos os casos analisados. O que pode ser verificado, entretanto, é que ocorre uma variação na distribuição das trincas. Não foi possível, com os dados que temos, fazer uma análise da dependência dessas trincas com a morfologia do substrato, que no caso são as ligas ZnNi. Entretanto pode-se observar que a formação do filme é bastante influenciada pelas condições pelas quais o substrato foi produzido.

4.2.3 Análise de composição do filme de molibdato aplicado às camadas de liga ZnNi produzidas por programação de corrente média (i_m)

A tabela a seguir mostra a composição do filme de molibdato aplicado sobre o revestimento de liga ZnNi, sob diversas condições estudadas.

TABELA 4.7 Composição do filme de molibdato sobre ZnNi produzido por corrente contínua e pulsada.

	Densidade de corrente (mA/cm^2)	RC (%)	Composição do filme (%) peso
Corrente Contínua	25 ZnNi25(cc)Mo	———	Zn=26,0 Ni=4,4 Mo=69,6
	50 ZnNi50(cc)Mo	———	Zn=37,2 Ni=5,9 Mo=56,9
Corrente Pulsada	25	50 ZnNi25(cp)50Mo	Zn=24,3 Ni=3,6 Mo=72,1
	25	90 ZnNi25(cp)90Mo	Zn=19,2 Ni=2,6 Mo=78,2
	50	50 ZnNi50(cp)50Mo	Zn=11,9 Ni=2,0 Mo=86,1
	50	90 ZnNi50(cp)90Mo	Zn=15,4 Ni=2,4 Mo=82,2

A tabela 4.7 apresenta uma análise puramente qualitativa, pode-se observar a presença do molibdênio, zinco, bem como níquel no revestimento tratado. Observa-se que quando produzido por corrente pulsada $50\text{mA}/\text{cm}^2$, tanto com rendimento de ciclo 50% quanto 90%, o filme produzido é bastante rico em molibdênio. Os maiores teores de zinco, são observados na superfície do revestimento produzido em corrente $25\text{mA}/\text{cm}^2$, tanto por corrente pulsada como contínua.

4.2.4 Morfologia do filme de molibdato produzido por corrente pulsada aplicado às camadas de liga ZnNi produzida por corrente pulsada e contínua.

Nesta etapa, procurou-se aplicar a camada de molibdato de forma diferenciada àquela encontrada na literatura, (por imersão ou por tratamento catódico), utilizando-se eletrodeposição por corrente pulsada.

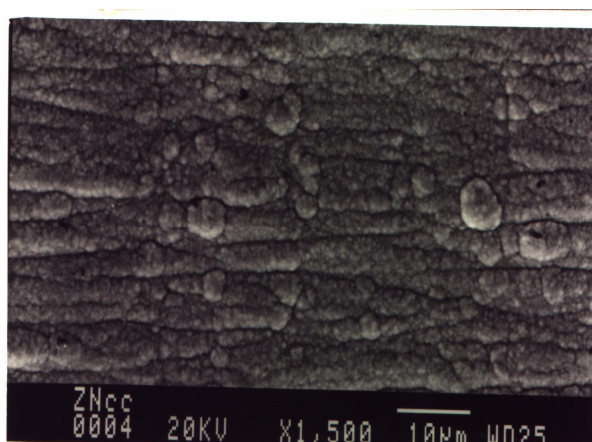
Essas camadas também foram depositadas utilizando processo eletroquímico, mas utilizando corrente pulsada, cujas condições estão listadas abaixo.

TABELA 4.8 Parâmetros para eletrodeposição do filme de molibdato pulsado sobre liga ZnNi.

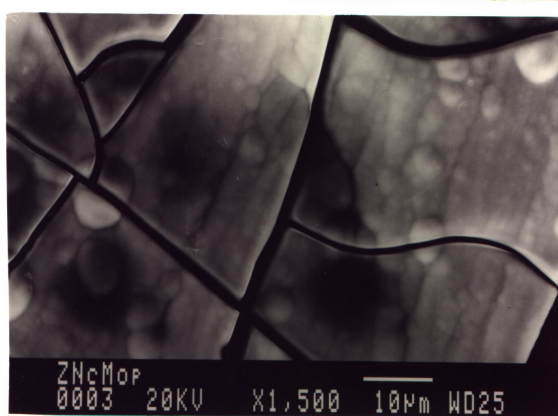
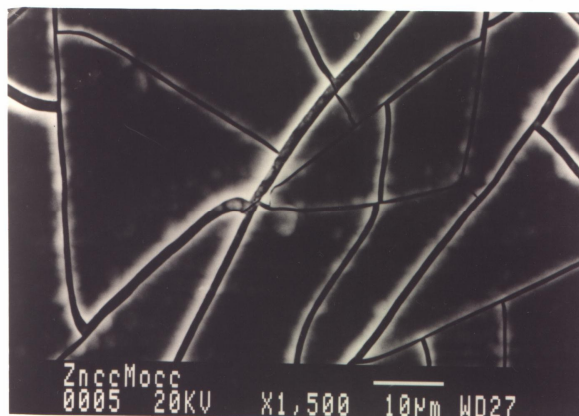
Revestimento	i_p (mA)	i_m (mA)	t_{on} (ms)	t_{off} (μ s)	tempo (min)	DC(%)
ZnNi	2,7	2,5	4,5	500	10	90

4.2.5 Morfologia do filme de molibdato produzido por corrente contínua e pulsada aplicado às camadas de liga ZnNi produzida por i_p (contínua e pulsada).

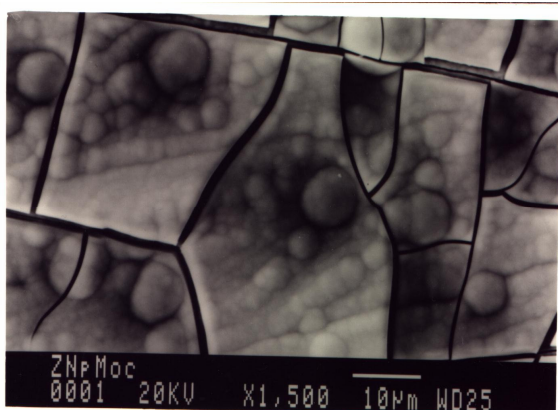
A figura 4.7 mostra as micrografias de superfície da liga ZnNi produzida por corrente contínua e pulsada, tratadas em filme de molibdato contínuo ou pulsado.



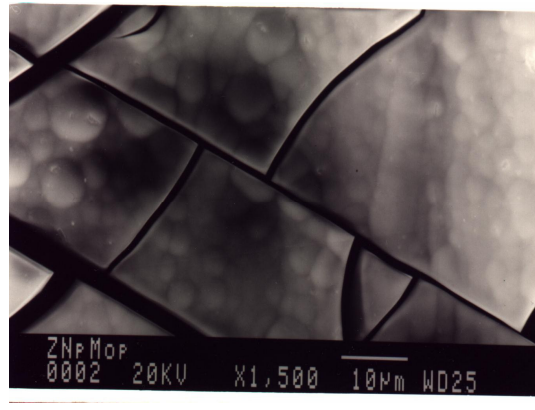
(a) ZnNi corrente contínua



(b) ZnNi(cc) + filme de molibdato (cc)



(c) ZnNi (cc) + filme de molibdato (cp)



(d) ZnNi (cp) + filme de molibdato (cc)

(e) ZnNi (cp) + filme de molibdato (cp)

Figura 4.7 Micrografias de superfície do ZnNi obtido por corrente de pico (pulsada e contínua) tratado em soluções de molibdato por corrente contínua e pulsada. (a) ZnNi (corrente contínua 25mA/cm²), (b) ZnNi (corrente contínua) + molibdato (corrente contínua), (c) ZnNi (corrente contínua) + molibdato (corrente pulsada), (d) ZnNi (corrente pulsada) + molibdato (corrente contínua), (e) ZnNi (corrente pulsada) + molibdato (corrente contínua) e (f) ZnNi (corrente pulsada) + molibdato (corrente pulsada).

As micrografias de superfície do ZnNi (corrente contínua e pulsada) tratado em molibdato (corrente contínua e pulsada) são aparentemente bem parecidas pois possuem trincas em

toda sua extensão. A melhor aderência, entretanto foi verificada para a amostra (d) ZnNi (cp) + molibdato (cc). Isto pode ter ocorrido possivelmente pelo fato de haver uma maior compactação entre o revestimento obtido por corrente pulsada (que apresenta grãos pequenos) com o filme de molibdato obtido por corrente contínua (grãos maiores). Este arranjo dos grãos possibilitou a formação de um filme que atua como barreira de proteção para o revestimento ZnNi.

4.2.6 Ensaio de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) do filme de molibdato de amônio aplicado às camadas de ZnNi produzidas por programação de corrente média (i_m).

As representações de Bode (obtidas por de EIE) das curvas do filme de molibdato sobre revestimento de ZnNi produzido por densidade de corrente média (i_m) estão dispostas na figura 4.8 e a nomenclatura na tabela 4.9.

Inicialmente, foram preparadas as amostras de ZnNi produzidas por corrente contínua (25 mA/cm² e 50 mA/cm²). Em seguida as mesmas foram tratadas em molibdato através de tratamento catódico. Nesta representação, são apresentadas as curvas de amostras de ZnNi produzido por corrente pulsada com rendimento de ciclo 50% e 90%, e frequência 200 Hz, tratado em molibdato. A representação de Bode, mostra de forma evidente que o ZnNi produzido por densidade de corrente 25 mA/cm² (tanto por corrente pulsada quanto contínua) e tratados em molibdato apresentam a baixas frequências um baixo módulo de impedância, o que indica baixa resistência à corrosão. Já quando produzida em corrente 50 mA/cm²; ocorre um aumento no módulo de impedância. Isso pode indicar que o ZnNi produzido por nas condições pulsada RC=90% (curva --Δ--ZnNi50(cp)90Mo) e DC=50%(curva --●-- ZnNi50(cp)50Mo), com frequência 200 Hz possuem maior resistência à corrosão. Isso pode ser confirmado no gráfico de fase pelo maior ângulo obtido para estas duas amostras (observar fig. 4.8 as representações de Bode e fase). A representação de Bode mostra que a baixas frequências, os módulos de impedância tanto do ZnNi produzido por corrente contínua 25 mA/cm² quanto 50 mA/cm², (curvas --■--ZnNi25(cc)Mo e ---○--- ZnNi50(cc)Mo) apresentam-se com valores intermediários, isso pode representar uma

resistência à corrosão intermediária das camadas de liga sem tratamento produzidas por corrente contínua. O mesmo verifica-se na representação de fase, quando analisa-se os ângulos.

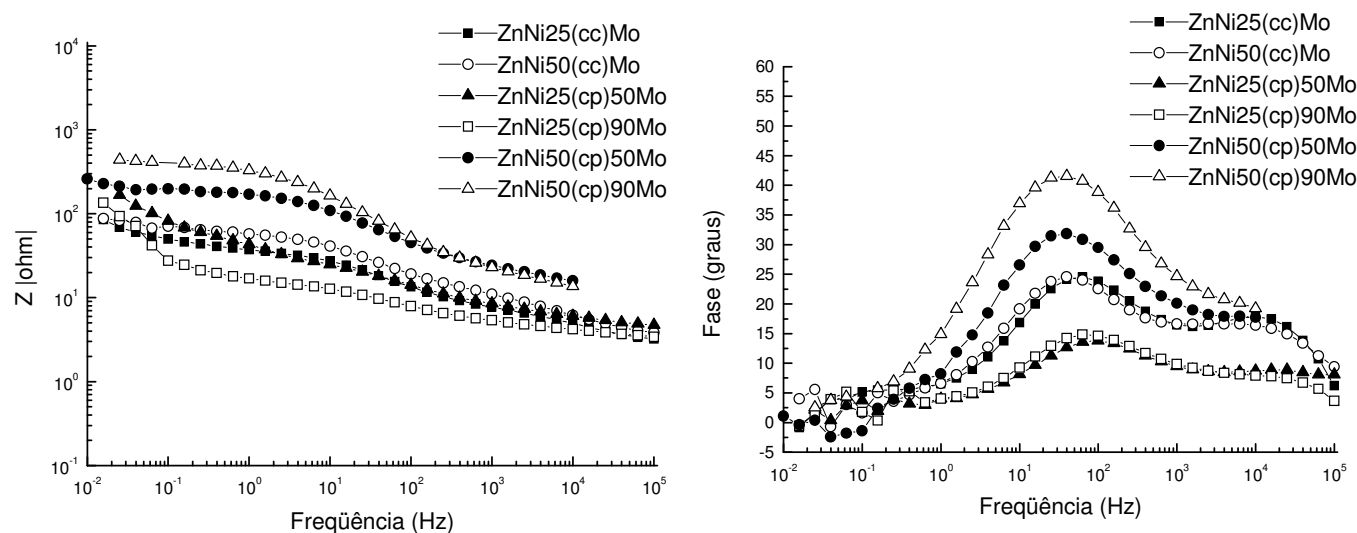


Figura 4.8 Diagramas de Bode e Bode-fase da camada de ZnNi (produzido por i_m), contínua (25 mA/cm^2 e 50 mA/cm^2) e pulsada (25 mA/cm^2 e 50 mA/cm^2) com rendimento de ciclo (RC)=50% e 90% e frequência 200 Hz, tratados em molibdato de amônio por tratamento catódico. A tabela 4.9 mostra a nomenclatura das curvas.

TABELA 4.9 Nomenclatura das curvas de ZnNi produzido por i_m tratado em Molibdato por tratamento catódico

Nomenclatura	ZnNi produzido por i_m tratado em Molibdato por tratamento catódico
ZnNi25(cc)Mo	$i_m=25 \text{ mA/cm}^2$ – corrente contínua
ZnNi50(cc)Mo	$i_m=50 \text{ mA/cm}^2$ – corrente contínua
ZnNi25(cp)50Mo	$i_m=25 \text{ mA/cm}^2$ – corrente pulsada (RC=50% e $f=200 \text{ Hz}$)
ZnNi25(cp)90Mo	$i_m=25 \text{ mA/cm}^2$ – corrente pulsada (RC=90% e $f=200 \text{ Hz}$)
ZnNi50(cp)50Mo	$i_m=50 \text{ mA/cm}^2$ – corrente pulsada (RC=50% e $f=200 \text{ Hz}$)
ZnNi50(cp)90Mo	$i_m=50 \text{ mA/cm}^2$ – corrente pulsada (RC=90% e $f=200 \text{ Hz}$)

4.2.7 Ensaio de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica do filme de molibdato de amônio (produzido por corrente contínua e pulsada) aplicado às camadas de ZnNi obtidas por corrente contínua e pulsada (DC=80% e frequência 600 Hz)

Estas são as curvas de bode e bode-fase obtidas para amostras de ZnNi (obtido por densidade de corrente de pico- i_p), pelas técnicas de corrente contínua e pulsada, tratados em molibdato de amônio por tratamento catódico (corrente contínua) e por corrente pulsada.

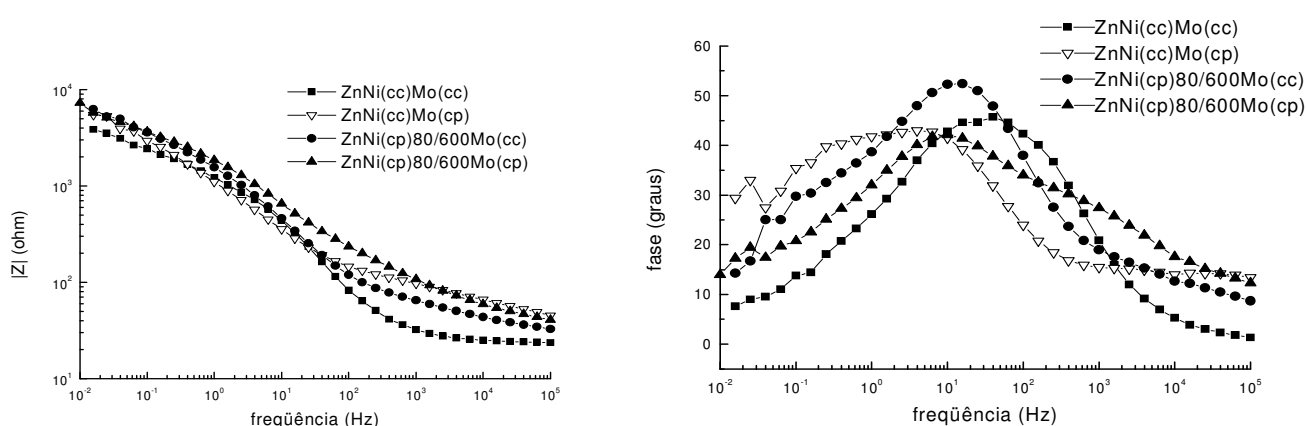


Figura 4.9 Representações de Bode para --■-- ZnNi (corrente contínua) + molibdato (corrente contínua), --▽--ZnNi (corrente contínua) + molibdato (corrente pulsada), --●-- ZnNi (corrente pulsada) + molibdato (corrente contínua), --▲-- ZnNi (corrente pulsada) + molibdato (corrente pulsada). Ver parâmetros do filme tabelas 3.3 e 3.4, parâmetros do revestimento tabela 4.2.

A figura 4.9 apresenta os diagramas de Bode para as camadas de liga ZnNi produzidas por corrente pulsada (DC=80%,600 Hz), de acordo com parâmetros citados na tabela. 4.3 após a passivação com molibdato de amônio utilizando a técnica de tratamento catódico e corrente pulsada.

Nota-se que, a curva do ZnNi (corrente pulsada), tratado em molibdato (corrente pulsada)(-▲—ZnNi(cp)Mo(cp)) apresenta em baixas frequências um módulo de impedância ($|Z|$)

bastante similar ao da curva do ZnNi (corrente contínua), tratado em molibdato (corrente pulsada),(--∇--ZnNi(cc)Mo(cp)). Porém, no gráfico de fase é possível observar uma diferença maior em ângulo ao comparar as mesmas curvas.

É possível observar que embora a curva do revestimento de ZnNi (corrente pulsada - RC=80% e frequência 600 Hz) tratado em filme de molibdato (corrente pulsada) (--▲—ZnNi(cp)Mo(cp)) apresente em baixas frequências um módulo de impedância (|Z|) consideravelmente maior, o da curva de ZnNi (corrente contínua) tratado em molibdato (corrente pulsada) (--∇--ZnNi(cc)Mo(cp)) apresenta-se bastante similar. No gráfico de fase, entretanto é possível observar uma diferença maior em ângulo ao comparar-se as mesmas duas curvas. Observando-se a representação de ângulo, nota-se que a mais baixa resistência à corrosão fica então entre as amostras de ZnNi corrente pulsada tratado em molibdato também produzido por corrente pulsada (--▲—ZnNi(cp)Mo(cp)) seguindo-se das amostra (--∇--ZnNi(cc)Mo(cp)). Enquanto a amostra de revestimento ZnNi (corrente contínua) tratada em molibdato também por corrente contínua (--■—ZnNi(cc)Mo(cc)), ocupam uma posição intermediária em termos de resistência à corrosão.

O ângulo relativamente maior comprova que as amostras de ZnNi obtidas por corrente pulsada (DC=80% e f=600Hz) tratadas em molibdato de amônio produzido por tratamento catódico (corrente contínua)(--●--ZnNi(cp)Mo(cc)), apresentam maior resistência à corrosão. É provável a existência de uma maior compactação microestrutural entre a camada de revestimento produzida por corrente pulsada e o filme de molibdato produzido por tratamento catódico (corrente contínua), o que deve conferir maior resistência à corrosão ao revestimento (ver morfologias na figura 4.7).

A partir destes diagramas observa-se que há uma melhora no desempenho do filme de molibdato (corrente contínua), produzidas sobre camadas de ZnNi (corrente pulsada), embora o desempenho das mesmas seja inferior ao da camada de liga ZnNi (corrente pulsada, sem tratamento). Essa relatividade no desempenho das camadas de molibdato já foi relatada na literatura quando sobre camadas de zinco puro. No próximo item (4.4.7) são mostradas apenas as curvas da liga ZnNi produzida por corrente pulsada, tratadas em

molibdato por corrente contínua e pulsada, em comparação ao ZnNi (corrente pulsada), sem tratamento.

4.2.8 Ensaio de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica do filme de molibdato de amônio (produzido por corrente contínua e pulsada) aplicado às camadas de ZnNi obtidas por corrente (i_p) pulsada (DC=80% e frequência 600 Hz)

A figura 4.10 foi inserida com objetivo de comparar os melhores resultados obtidos na passivação da liga ZnNi produzida por corrente pulsada, passivada em molibdato de amônio por corrente contínua e pulsada.

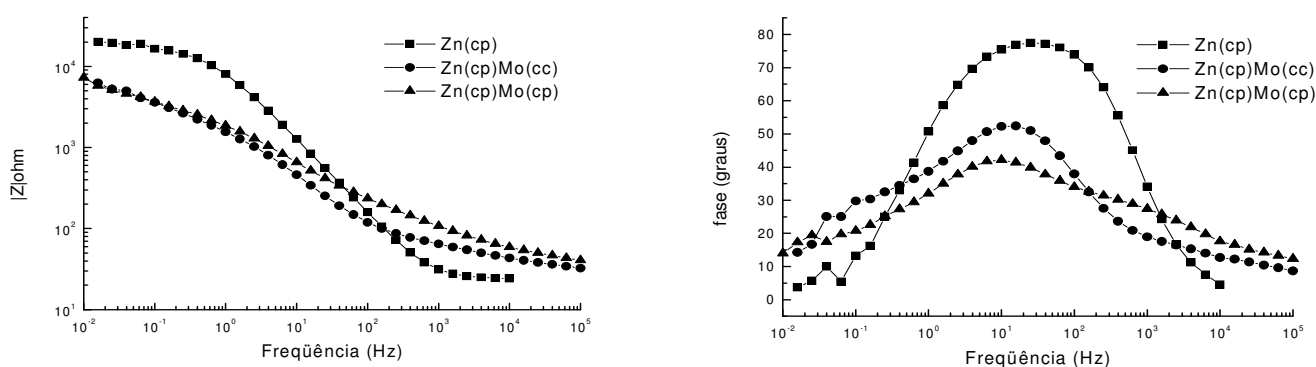


Figura 4.10 Diagramas de Bode para as camadas de liga ZnNi passivadas com molibdato, onde ZnNi corrente pulsada (--■--Zn(cp)), ZnNi corrente pulsada + filme de molibdato (cc) (--●--Zn(cp)Mo(cc)) e ZnNi (corrente pulsada) + filme de molibdato obtido por corrente pulsada (--▲--Zn(cp)Mo(cp)). A tabela 4.10 mostra a nomenclatura das curvas.

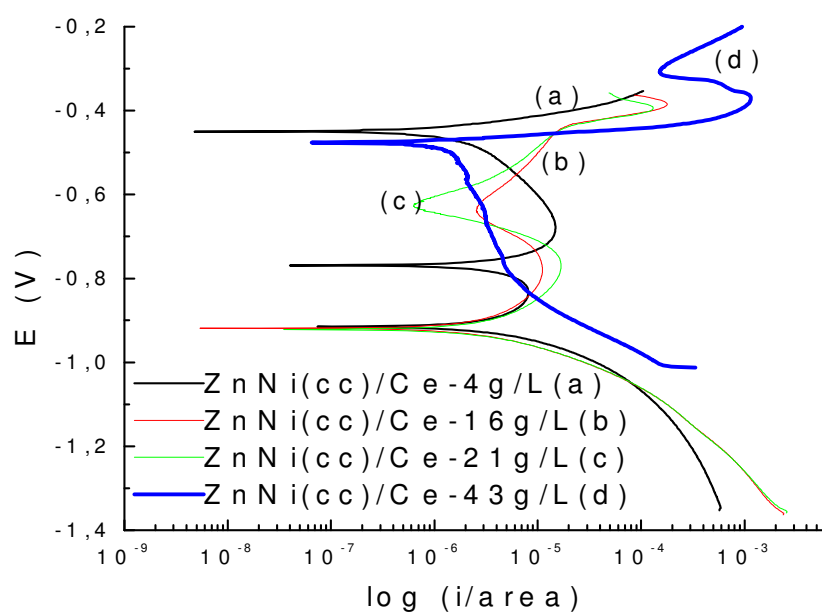
TABELA 4.10 Nomenclatura da amostras de ZnNi obtidas por corrente (i_p) pulsada (DC=80% e frequência 600Hz), tratadas em molibdato produzido por corrente pulsada e contínua.

Nomenclatura	ZnNi (produzido por densidade de corrente de pico - i_p) tratada em molibdato
Zn(cp) *	$i_p=25 \text{ mA/cm}^2$ – corrente pulsada (RC=80% e $f=600\text{Hz}$)
Zn(cp)Mo(cc)	mesma amostra acima ^(*) sob tratamento catódico em molibdato
Zn(cp)Mo(cp)	amostra cima ^(*) tratada em molibdato por técnica de corrente pulsada)

A figura 4.10 mostra as representações de Bode e Bode-fase do ZnNi obtido por corrente pulsada (DC=80% e frequência 600Hz) tratados em filme de molibdato obtido por corrente contínua e pulsada. Estes são sem dúvida, os melhores parâmetros de produção do substrato ZnNi recoberto por filme de molibdato, embora o desempenho destas camadas ainda seja inferior ao da camada de ZnNi sem tratamento (observar ângulo da curva $Zn(cp)$). Comparando-se as figuras 4.9 e 4.10 pode-se observar o maior módulo de impedância em baixas frequências e também maior ângulo para ZnNi produzido por corrente pulsada DC=80% e frequência 600Hz, recoberto por filme de molibdato (corrente contínua), $(Zn(cp)Mo(cc))$. A mais baixa resistência à corrosão fica então entre as amostras de ZnNi corrente pulsada tratado em molibdato também produzido por corrente pulsada ($--\blacktriangle-- Zn(cp)Mo(cp)$).

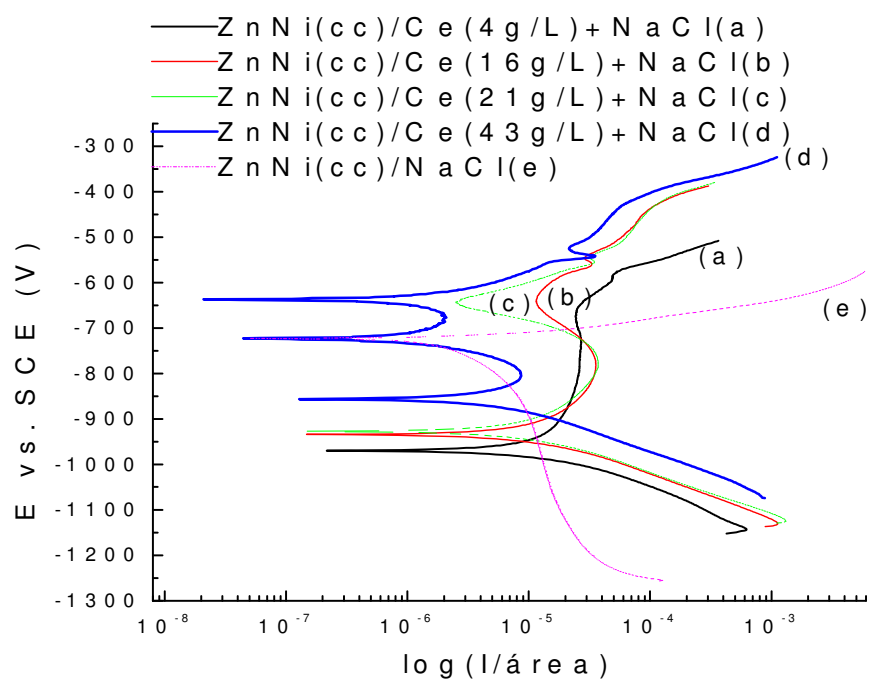
4.3 Deposição de filme de cério

Para estudar o processo de deposição de filmes de cério sobre as ligas de zinco, tomou-se por base o trabalho de ARAMAKI (2001, 4). Para tanto foram obtidas as curvas de polarização para as ligas depositadas por corrente contínua em duas condições: em soluções contendo sais de nitrato de cério em quatro concentrações diferentes (4 g/L, 16 g/L, 21 g/L e 43,0 g/L), e em solução de cloreto de sódio 3% contendo as mesmas concentrações anteriores de nitrato de cério. (Rudd,2000). A figura 4.11 apresenta as curvas de polarização para as duas condições para a liga ZnNi.



curva	E ₀ x (SCE)
(a) ZnNi(cc)/Ce - 4 g/L	-0,85V
(b) ZnNi(cc)/Ce- 16 g/L	-0,86V
(c) ZnNi(cc)/Ce - 21 g/L	-0,85V
(d) ZnNi(cc)/Ce - 43 g/L	-0,85V

(a)



curva	E_0 x (SCE)
(a) ZnNi(cc)/Ce (4 g/L)+NaCl	-0,88V
(b) ZnNi(cc)/Ce (16 g/L) +NaCl	-0,88V
(c) ZnNi(cc)/Ce (21 g/L) + NaCl	-0,87V
(d) ZnNi(cc)/Ce (43 g/L) +NaCl	-0,82V
(e) ZnNi (cc)/NaCl	-0,75V

(b)

Figura 4.11 Curvas de polarização para (a) ZnNi em solução de cério e (b) ZnNi em solução de NaCl/Ce(NO₃)₃. Curvas (a) 4 g/L, (b) 16 g/L, (c) 21 g/L e (d) 43,0 g/L , (e) ZnNi (cc).

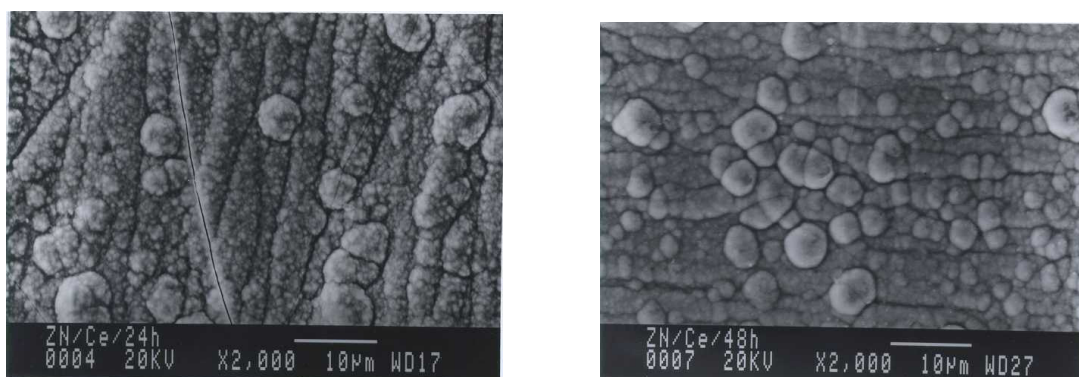
Pode-se observar na figura 4.11 as curvas de polarização do eletrodo de ZnNi em solução de nitrato de cério em diversas concentrações (item (a)). Verifica-se que, a obtenção de região de passivação torna-se possível utilizando-se uma solução de concentração 16g/L (curva “b”) embora o potencial de corrosão seja relativamente baixo. Isso também ocorre trabalhando-se em concentração 21g/L (curva “c”), onde o potencial de corrosão permanece baixo embora a região de passivação torna-se mais acentuada. Trabalhando-se em solução de concentração 0,5g/L (curva “a”, de potencial inicial $E_0 = 0,85V$), nota-se um baixo potencial de corrosão e a ausência de formação de regiões de passivação. Quando trabalha-se com solução de nitrato de cério de concentração mais elevada (curva “d” – 43g/L) nota-se um aumento no potencial de corrosão e nítida formação de região de passivação. Nas curvas de polarização do eletrodo de ZnNi em solução aerada de NaCl 3% com adições de cério em mesmas concentrações anteriores (item (b)), observa-se uma queda do potencial de corrosão e conseqüente aumento no i_{corr} quando trabalha-se em solução de nitrato de cério de baixa concentração (curva “a” - 4g/L). Ocorre um pequeno aumento do potencial (E_{corr}), quando aumenta-se a concentração para 16g/L (curva b). Na parte anódica da curva “c”(concentração de 21g/L), há uma região de passivação. E trabalhando-se com solução de 43g/L ocorrem repassivações sucessivas. As curvas revelam que o cério pode inibir o processo catódico com uma melhor performance quando utilizado em concentrações mais altas. Quando em baixas concentrações a proteção torna-se insuficiente.

4.3.1 Resultados das análises do filme de cério produzido por técnica de imersão e por eletrodeposição

Neste trabalho, foram analisadas amostras de ZnNi tratadas em nitrato de cério produzidas por imersão e eletrodeposição. Os resultados serão mostrados na mesma ordem em que foram mostrados os do filme de molibdato: morfologia, composição e em seguida ensaios de resistência à corrosão (Impedância Eletroquímica).

4.3.2 Morfologia do filme de cério produzido por imersão Microscopia Eletrônica de Varredura (M.E.V.)

Para evidenciar a formação de camadas de filme de cério sobre a superfície do ZnNi foram feitas, com auxílio de um microscópio eletrônico de varredura, as micrografias apresentadas a seguir.



(a) ZnNi imerso em $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ durante 24h

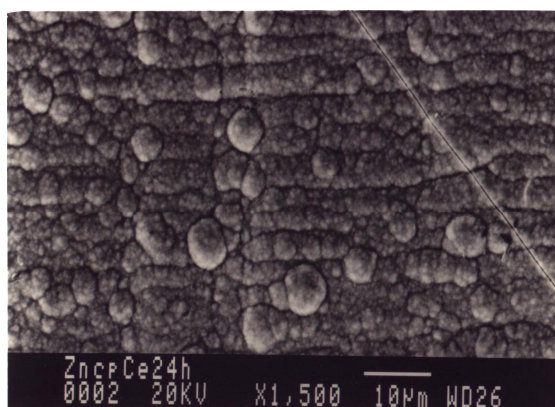
(b) ZnNi imerso em $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ durante 48h

Figura 4.12 Camadas de liga ZnNi passivadas em solução de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$

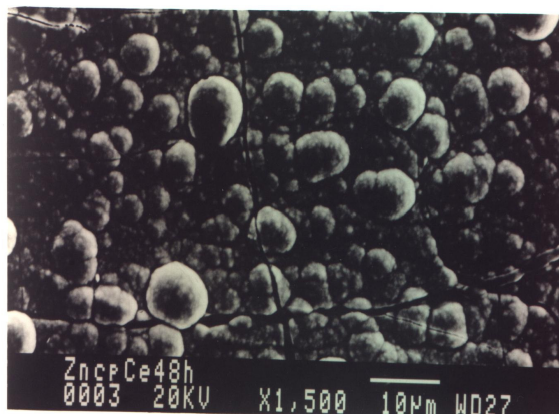
As morfologias apresentadas na Fig. 4.12 correspondem às amostras de liga ZnNi obtidas por corrente contínua ($25\text{mA}/\text{cm}^2$) imersas em solução de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ por período de 24 horas e 48 horas; as imagens não permitem evidenciar a formação de um filme como acontece com as camadas de molibdato, visto que as mesmas têm o mesmo padrão apresentado pelas camadas de liga. A olho nu observa-se que a superfície se modifica, apresentando iridiscência, cuja cor é modificada em função do tempo de imersão. Essa característica pode evidenciar a formação de um filme bastante fino, semelhante a camadas anodizadas em titânio, por exemplo.

4.3.3 Morfologia da liga ZnNi (corrente pulsada) tratada em nitrato de cério (por imersão)

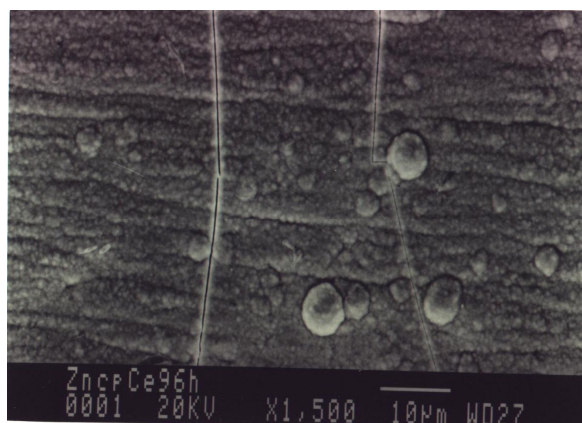
A figura 4.13 apresenta as micrografias do revestimento de liga ZnNi obtido por corrente pulsada ($i_p=25\text{mA/cm}^2$, $\text{DC}=80\%$ e $f=600\text{Hz}$) tratado em nitrato de cério a partir da técnica de imersão. Pode-se observar que o tratamento de imersão em cério realizado durante um período de 24 horas confere a formação de uma camada também parecida com a camada de liga ZnNi. Quanto tratada durante um período de 48h a morfologia mostra um número grande de fissuras. Quando tratada num período maior (96h), a estrutura do filme parece um pouco modificada em relação às outras amostras tendo um número pequeno de grãos e apresentando fissuras.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.13 Fotomicrografias de superfície do filme de cério produzido por imersão sobre liga ZnNi produzida por corrente pulsada durante um período de (a) 24h, (b) 48h e (c) 96h.

Na tabela 4.11 são demonstrados os resultados da composição de amostras de ZnNi tratadas em filme de cério produzido por imersão. Trata-se de uma análise puramente qualitativa mostrada apenas como um indicativo da presença de cério na superfície analisada. Pode-se observar através desta tabela, que a quantidade de zinco, níquel mantém-se praticamente constante independentemente do tempo de duração do tratamento.

TABELA 4.11 Composição liga ZnNi (cp) + filme cério imersão

Liga ZnNi	Nomenclatura	Tempo de imersão (h) em solução de Ce	Composição
Corrente pulsada $25\text{mA}/\text{cm}^2$ DC=80% e f=600Hz	ZncpCe24h	24	Zn=78,0 Ni=20,4 Ce=1,6
	ZncpCe48h	48	Zn=76,0 Ni=20,7 Ce=3,3
	ZncpCe96h	96	Zn=78,1 Ni=19,7 Ce=2,2

4.3.4 Análise de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) do filme e cério produzido por imersão sobre ZnNi produzido por (i_p), corrente contínua

A figura 4.14 mostra as curvas de impedância eletroquímica para as camadas de filme de nitrato de cério produzido por imersão sobre revestimento de liga ZnNi produzido por corrente contínua(i_p).

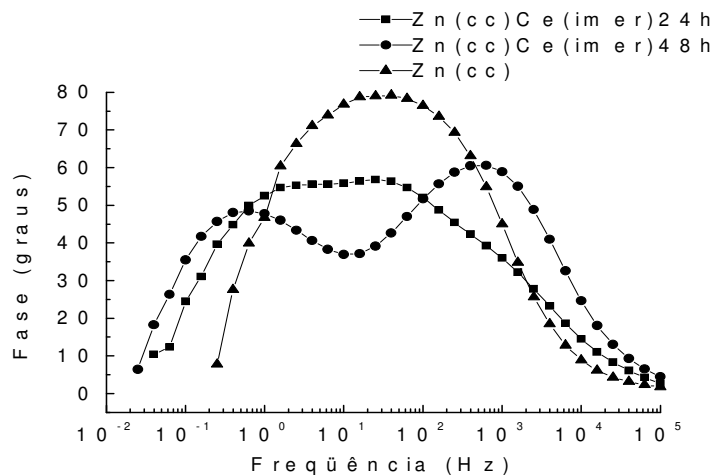


Figura 4.14 Diagrama de impedância Bode-Fase para ZnNi passivado em solução de nitrato de cério: --▲--Zn(cc) (ZnNi corrente contínua), --■--Zn(cc)Ce(imer)24h (passivação por 24 horas), --●--Zn(cc)ce(imer)48h (passivação por 48 horas).

Neste caso, diferentemente do tratamento com sais de molibdato, a camada foi obtida através de processo de imersão. Esse processo foi realizado por período de 24 horas e 48 horas, em solução com concentração de 43 g/L de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$. A escolha dessa concentração foi baseada nas curvas de polarização anteriormente obtidas e que nesse caso demonstra forte capacidade de passivação/repassivação da camada. O diagrama de impedância não mostra uma melhoria significativa no desempenho em termos de resistência à corrosão quando se comparam as camadas passivadas e não passivadas. Verifica-se que quando sem tratamento, o ZnNi apresenta o maior ângulo de fase e portanto maior resistência à corrosão do que as amostras tratadas.

Após um período de tratamento de 24 horas o diagrama apresenta constantes de tempo não tão evidentes quanto as presentes na curva da amostra sem tratada em nitrato de cério durante um período de imersão de 48h. Para o período de imersão de 48 horas, observa-se a presença de duas constantes de tempo bem definidas, semelhante ao comportamento da liga sem passivação, isso indica que o substrato pode estar desprotegido e que espessar o revestimento pode não aumentar a resistência à corrosão.

O maior ângulo de fase, entretanto, (observado-se apenas as amostras tratadas) a baixas frequências é observado para a curva da amostra de ZnNi tratado em nitrato de cério durante 24h, isso indica que neste caso, um período mais curto de tratamento pode aumentar a resistência à corrosão do material.

4.3.5 Gráficos de Impedância das amostras de ZnNi (corrente pulsada) tratado por imersão em nitrato de cério

A figura 4.15 mostra os gráficos de impedância para amostras de zinco níquel (corrente pulsada) tratado em nitrato de cério durante um período de 24h e 48h . Pode-se observar na representação de Bode, que o módulo de impedância ($|Z|$) das curvas das amostras tratadas em nitrato de cério por imersão num período de 24 e 48h, são bastante similares. Ambos os tempos de imersão produzem para este substrato, um filme de resistência notável. Porém, o ângulo de fase da amostra de ZnNi produzido por corrente pulsada tratado em cério durante 24h é um pouco maior do que para a mesma amostra tratada durante 48h. Porém, a resistência da liga ZnNi (corrente pulsada) sem tratamento é maior do que tratada, isso é evidenciado pelo maior ângulo observado para a curva da liga sem tratamento.

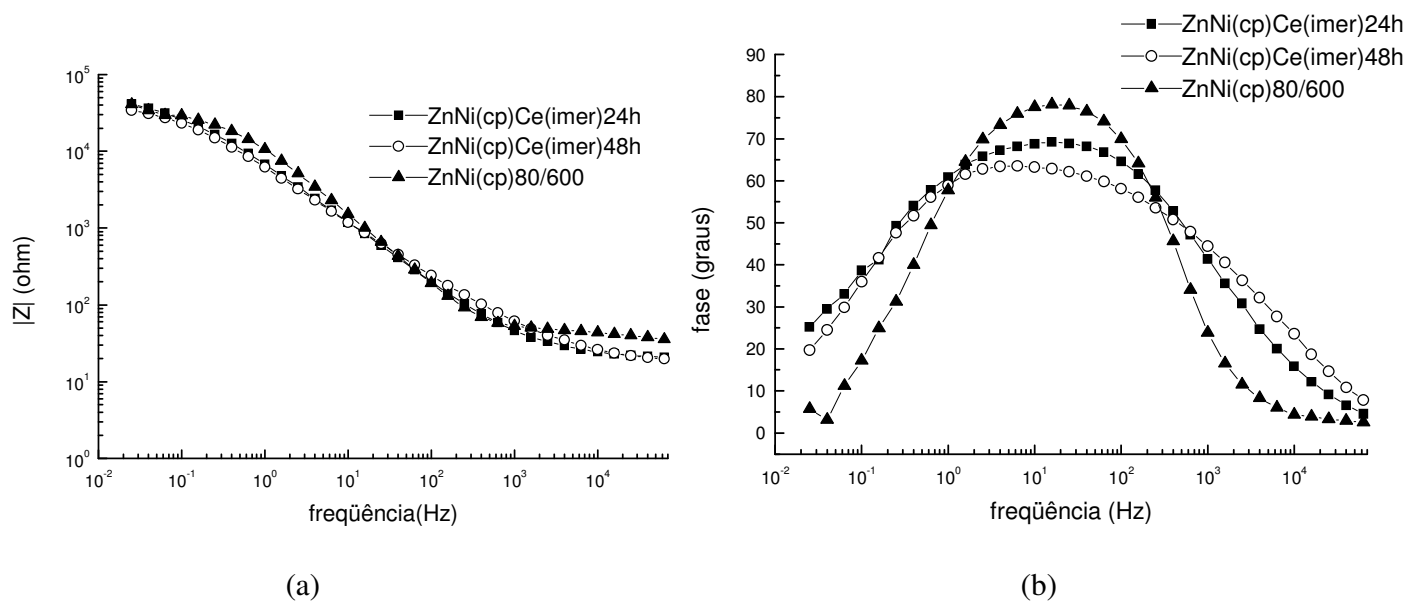


Figura 4.15 Diagramas de Bode e Bode-fase do ZnNi obtido por corrente pulsada tratado em nitrato de cério durante 24h (-■-) e 48h (-○-) e da liga ZnNi (corrente pulsada) sem tratamento.

Comparando-se os gráficos de Bode-fase das figuras 4.14 e 4.15, pode-se observar que o ZnNi quando produzido por corrente pulsada apresenta melhor desempenho em termos de resistência à corrosão para posterior tratamento em cério, embora a liga ZnNi (corrente pulsada) tenha resistência ainda maior do que as amostras tratadas em cério. Verificando-se que nas curvas do gráfico (Fig 4.14), há duas constantes de tempo para o ZnNi (corrente contínua) tratado por imersão durante 48h, enquanto no gráfico de Bode- fase da figura 4.15, há apenas uma constante para a amostra correspondente, em mesmo tempo de tratamento (ZnNi (corrente pulsada) tratada em cério durante 48h). Isso pode indicar maior resistência à corrosão do filme de cério produzido por imersão, quando sobre liga de ZnNi produzido por corrente pulsada. Isso comprova a dependência da resistência do filme em relação à morfologia do substrato.

4.3.6 Ensaio de Impedância Eletroquímica em amostras de ZnNi (corrente contínua e pulsada) tratadas por eletrodeposição em $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ (tratamento catódico e corrente pulsada)

A figura 4.16 mostra os gráficos de impedância das amostras de ZnNi obtidas pelas técnicas de corrente contínua e pulsada, tratadas em nitrato de cério por eletrodeposição por corrente contínua e pulsada. Observando-se a representação de Bode, pode-se observar que a baixas frequências o módulo de impedância é bem alto para a amostra de ZnNi obtida por corrente pulsada, tratada em nitrato de cério por corrente contínua (--▲--ZnNi(cp)Ce(cc)) porém, analisando-se a representação de fase da mesma curva, observa-se a existência de duas constantes de tempo, isso pode indicar que o substrato pode estar desprotegido. Verifica-se entretanto, um ângulo maior para as amostras de ZnNi sem tratamento (corrente contínua, --□-- ZnNi25(cc)) e também de ZnNi (corrente pulsada, RC=80%, 600Hz) em relação a todas as amostras tratadas. Sendo assim, das amostras tratadas o filme

possivelmente mais resistente é o de nitrato de cério (corrente contínua em ZnNi (corrente contínua). O pior desempenho foi obtido pela amostra ZnNi (corrente contínua) tratada em Ce(corrente pulsada) (--○--ZnNi(cc)Ce(cp)), pois sua curva apresenta o mais baixo ângulo e menos módulo de impedância a baixas frequências seguindo-se da amostra de ZnNi (corrente contínua), tratado em cério (corrente pulsada, --■--,ZnNi(cc)Ce(cc)).

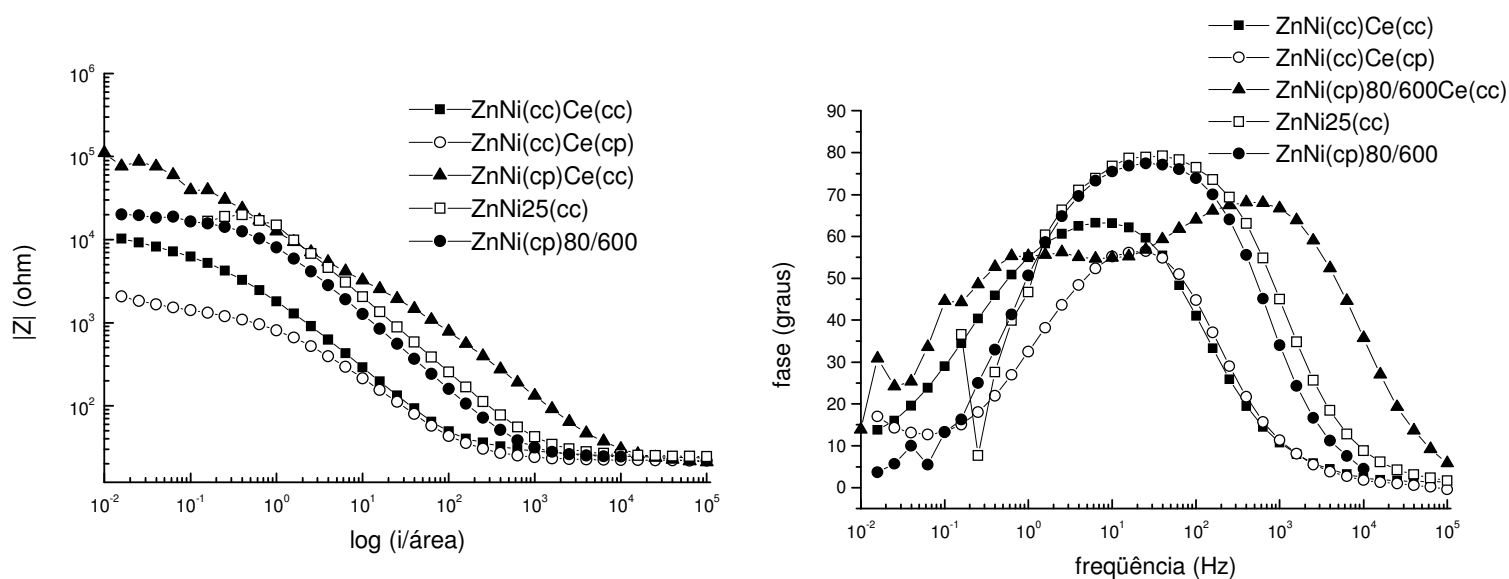


Figura 4.16 Gráficos de impedância para amostras de ZnNi corrente contínua recoberto por filme de cério obtido por tratamento catódico(■-),ZnNi corrente continua revestido de cério corrente pulsada) (-○-) e ZnNi corrente pulsada revestido de cério corrente contínua (-▲-), ZnNi corrente contínua (-□-) e ZnNi corrente pulsada 80/600(-◆-).

Comparando-se todos os sistemas, verifica-se boa resistência à corrosão no filme de cério, produzido por técnica de imersão sobre ZnNi produzido por corrente pulsada, embora com resistência inferior à liga ZnNi sem tratamento. Quando produzido por técnica de eletrodeposição, o filme de nitrato de cério produzido por corrente contínua possui boa resistência à corrosão, principalmente quando sobre a liga ZnNi produzida por corrente contínua. A tabela 4.12 mostra a nomenclatura das curvas da figura 4.16.

TABELA 4.12 Nomenclatura das amostras de ZnNi (corrente contínua e pulsada) tratadas por eletrodeposição em $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ (tratamento catódico e corrente pulsada)

Nomenclatura	ZnNi (corrente contínua e pulsada) tratado em cério (por corrente contínua e pulsada)
ZnNi(cc)Ce(cc)	$i=25\text{mA}/\text{cm}^2$ – (corrente contínua) em cério (corrente contínua)
ZnNi(cc)Ce(cp)	$i=25\text{mA}/\text{cm}^2$ – (corrente contínua) em cério (corrente pulsada)
ZnNi(cp)Ce(cc)	$i=25\text{mA}/\text{cm}^2$ – (corrente pulsada) em cério (corrente contínua)
ZnNi25(cc)	$i=25\text{mA}/\text{cm}^2$ – (corrente contínua)
ZnNi(cp)80/600	$i=25\text{mA}/\text{cm}^2$ – (corrente pulsada – RC=80% e f=600)

4.4 Resultados do ensaio de corrosão por imersão em solução de NaCl-3% da liga ZnNi tratada em molibdato e em nitrato de cério.

4.4.1 Revestimento de liga ZnNi passivado em molibdato de amônio por tratamento catódico

As amostras de ZnNi produzidas por corrente contínua e pulsada passivadas em molibdato (tratamento catódico) e por corrente pulsada; foram imersas em solução de NaCl e seu comportamento em termos de resistência à corrosão foi analisado ao longo do tempo. Para posterior comparação, amostras de ZnNi (corrente contínua e corrente pulsada, também foram preparadas).

Após 24 horas de imersão, sobre o ZnNi (corrente contínua) sem tratamento forma-se um filme esbranquiçado de caráter solúvel, evidenciando assim a formação de produtos de corrosão branca. Em parte do revestimento (aproximadamente 50%), forma-se uma mancha preta, (porém sem sinais de corrosão vermelha). Em 48 horas as amostras de ZnNi sem tratamento apresentaram dissolução total do depósito.

Após 120 horas de imersão as amostras de liga ZnNi eletrodepositadas com corrente pulsada apresentavam regiões de corrosão vermelha, mas podia se observar, ainda, grandes áreas de camadas de depósito, mostrando que o processo de pulso de corrente proporciona depósitos mais resistentes á corrosão.

Após 195 horas de imersão, as amostras revestidas de liga ZnNi, tratadas em molibdato, mantiveram o mesmo comportamento descrito anteriormente.

Os filmes de molibdato em ZnNi permaneceram aderidos e em sua superfície notou-se a ausência de manchas. Após 195 horas, não apresentou sinais de degradação nem houve perda de aderência e nem destacamento do filme.

Durante um período 170 horas de imersão, as amostras de ZnNi produzidas por programação de i_p (por corrente contínua e pulsada), tratadas em filme inibidor de molibdato, não apresentaram alterações. Após 240 horas, o ZnNi (cp) + Mo(cc) permanece intacto enquanto o ZnNi (cp) + Mo (cp) e ZnNi(cc) + Mo(cp) iniciam seu processo de oxidação e evidenciado pela formação de pontos vermelhos.

Após 330 horas de imersão, o ZnNi (cp) + Mo (cc) inicia sua oxidação e apresenta corrosão vermelha sendo então a amostra de filme de molibdato de maior resistência analisada. A tabela 4.13 mostra a composição das ligas passivadas e imersas em NaCl, obtida por EDS.

TABELA 4.13 Composição das ligas passivadas e imersas em NaCl, obtida por EDS

Liga produzida por corrente continua	Tratamento em molibdato de amônio (corrente pulsada)	Imersão em NaCl
ZnNi	Zn = 22,20 Ni = 3,80 Mo = 74,0	Zn = 47,0 Mo = 49,3 Ni = 3,7 Cl = 0,0

A tabela 4.13 apresenta o resultado dos ensaios por EDS das amostras passivadas antes e depois do ensaio de imersão em solução de NaCl. Como as camadas passivas apresentam trincas, conforme visto anteriormente, a análise é bastante subjetiva; entretanto,

Para o caso ferro, é evidente a ausência desse elemento, para as camadas de ZnNi, mostrando que não houve corrosão vermelha até este estágio do ensaio.

ZnNi em molibdato

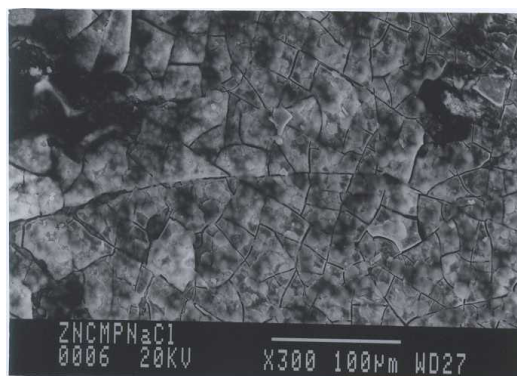


Figura 4.17: Amostra de liga ZnNi passivada molibdato

4.4.2 Imersão do Revestimento de ZnNi passivado em nitrato de cério obtido (por imersão) em NaCl-3%.

As amostras de ZnNi produzidas por corrente contínua e pulsada passivadas em cério obtido por imersão; foram imersas em solução de NaCl e seu comportamento em termos de resistência à corrosão foi analisado ao longo do tempo.

Após 170 horas de imersão, o ZnNi recoberto por filme de cério, permaneceu intacto. As camadas de zinco níquel passivadas com molibdato também permaneceram intactas e não houve sinal evidente da formação de produto de corrosão, confirmado, também, pela análise de EDS (tabela. 4.13)

Após 195h de imersão em NaCl, os filmes de nitrato de cério depositados em ZnNi mostraram excelente desempenho, mantendo-se aderidos e isentos de produtos de corrosão. Apenas após 330h iniciam-se os primeiros sinais de corrosão nas amostras revestidas de filme de cério.

4.5 Resultados análises ZnCo

4.5.1 Imagens de superfície obtidas por M.E.V. do revestimento de ZnCo produzido por corrente média(i_m)

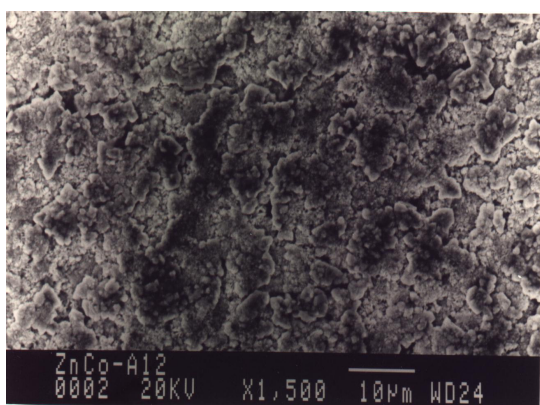
A figura 4.18 apresenta as imagens de superfície da camada de ZnCo produzida por eletrodeposição pela técnica de corrente contínua e corrente pulsada. Os parâmetros estão descritos na tabela 4.14.

TABELA 4.14: Parâmetros de Eletrodeposição da liga ZnCo por corrente média (i_m)

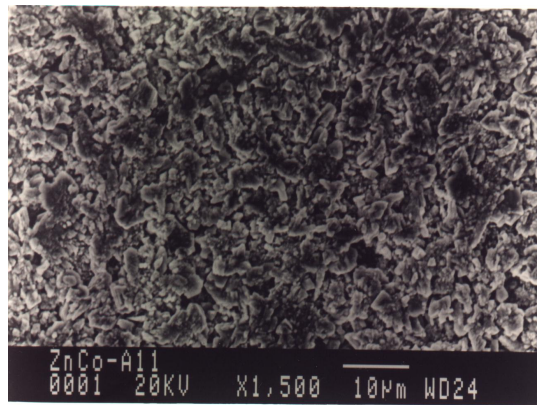
Revestimentos	i_p mA	i_m mA	RC %	Freq. Hz	t_{on}	t_{off}
ZnCo	23	20	90	200	4,5 ms	500 μ s
	25	20	80	200	4,0 ms	1,0 ms
	30	20	70	200	3,5 ms	1,5 ms
	33	20	60	200	3,0 ms	200 μ s
	40	20	50	200	2,5 ms	2,5 ms
	100	20	20	200	1,0 ms	4,0 ms
	corrente contínua: 20 mA/cm ²					

i_p = densidade de corrente de pico i_m = densidade de corrente média

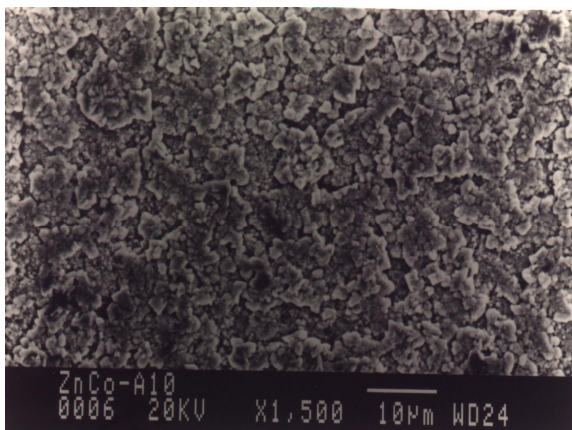
Pode-se observar que aplicando a corrente sugerida pelo boletim técnico da *Enthone*, o aspecto da morfologia das amostras é bastante parecido, quase não há diferenças entre os tamanhos de grão, mesmo comparando-se as amostras produzidas por corrente contínua e pulsada. Este foi o motivo que nos levou a pesquisar melhores parâmetros para eletrodeposição da liga ZnCo. As amostras ficaram visualmente bastante porosas e as curvas de impedância tiveram resistência à corrosão muito baixa, por isso optamos por não mostrá-las e por mudarmos os parâmetros.



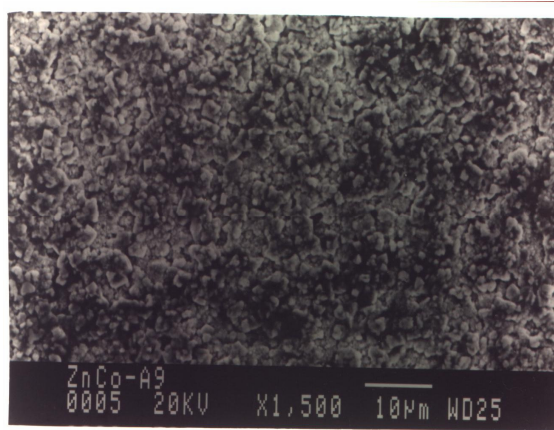
ZnCo(cc)



ZnCo (20,200)



ZnCo (80,200)



ZnCo (90,200)

Figura 4.18 Micrografias de superfície da liga ZnCo obtida nas condições listadas na tabela 4.14

4.5.2 Eletrodeposição da liga ZnCo com programação por corrente de pico (i_p)

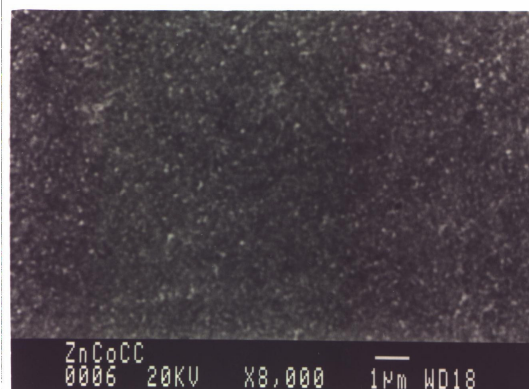
Da mesma forma que para a liga ZnNi, manteve-se constante a densidade de corrente de pico no valor correspondente à densidade de corrente contínua utilizada no processo comercial. Dessa forma, trabalhou-se com baixos valores de densidade de corrente média. A tabela 4.15 mostra que a composição de cobalto no depósito, de maneira geral, ficou em torno de 0,80%, que é o valor desejado para essas camadas; entretanto, observou-se para os dois primeiros casos uma variação grande nesses valores mínimos e máximos e um valor bastante distinto para as amostras obtidas nas condições (80%, 600 Hz). Não foi observada correlação entre os parâmetros de deposição por corrente pulsada e a composição do depósito. Assim como para as ligas ZnNi, analisamos, para a liga ZnCo, o efeito da frequência e do rendimento de ciclo. As condições utilizadas estão tabeladas a seguir.

TABELA 4.15 Parâmetros para eletrodeposição por corrente (i_p) pulsada de liga ZnCo

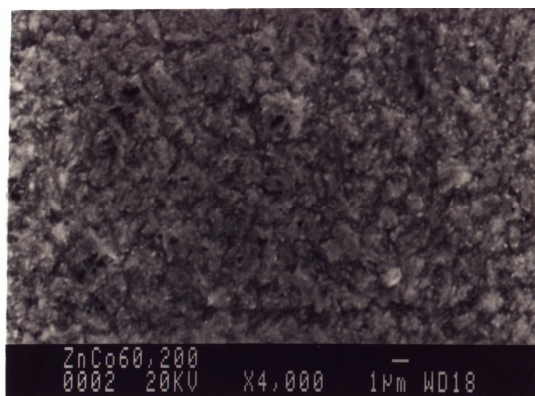
Densidade de corrente de pico (mA/cm^2)	Densidade de corrente média (mA/cm^2)	Rendimento de ciclo (%)	Frequência (Hz)	% Co no depósito
	20 (cc)	100	-----	0,80 (Δ)
20	16	80	200	0,85 (Δ)
20	12	60	200	0,90
20	16	80	600	0,65
20	12	60	600	0,85

4.5.3 Análise da morfologia das camadas de ZnCo (MEV) produzidas por i_p .

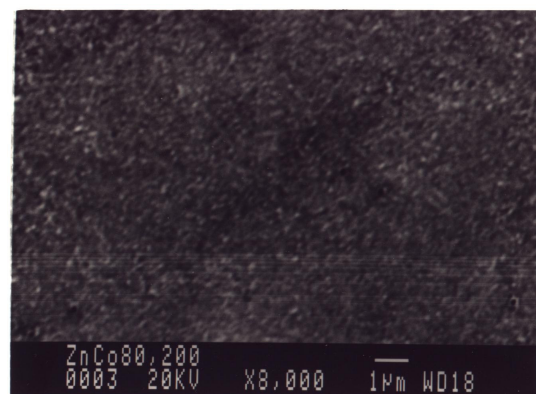
Após os primeiros ensaios de obtenção do revestimento ZnCo por corrente contínua e pulsada, foi realizado um novo estudo visando avaliar a influência do rendimento de ciclo e da frequência sobre os depósitos obtidos. As condições empregadas estão listadas na tabela 4.15. Analisou-se, então a morfologia da liga ZnCo por técnica de corrente contínua e pulsada programando-se por $i_p = 20 \text{ mA/cm}^2$, utilizando-se DC=60% e 80% com frequência 600 Hz.



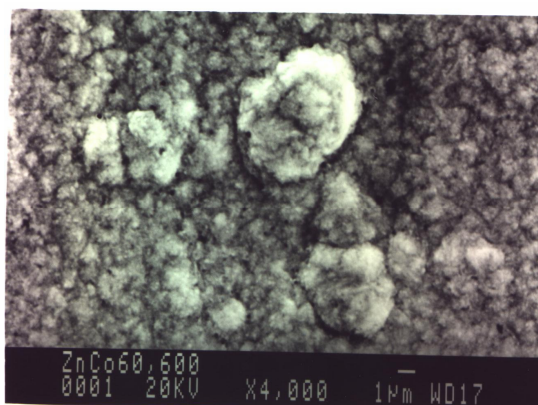
ZnCo (cc)



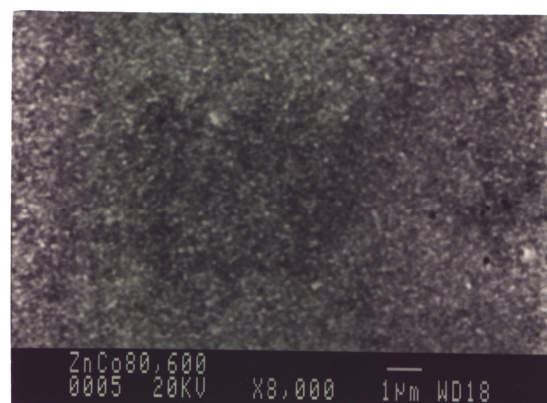
ZnCo (60%,200 Hz)



ZnCo (80%,200 Hz)



ZnCo (60%,600 Hz)



ZnCo (80%,600 Hz)

Figura 4.19 Morfologia das camadas de ZnCo produzidas por programação de i_p .

A partir das micrografias do ZnCo produzidas por corrente contínua e pulsada, pode-se observar que para amostras produzidas com menor rendimento de ciclo (60%) a morfologia apresentada é mais grosseira, sendo que a amostra obtida com RC 60% e frequência 600 Hz é a que mais se destaca neste aspecto.

Quando produzidas com maior rendimento de ciclo (80%) elas apresentam uma estrutura aparentemente bem parecidas, com grãos bem refinados. Pode-se ver que foi necessário ampliar as imagens 8000 vezes para visualizar os grãos microestruturais. Observa-se também que quando produzida por programação de corrente de pico, os grão do revestimento de liga ZnCo produzidos por corrente contínua (DC=80% e frequência 200 Hz) tornam-se mais refinados comparando-se à superfície do mesmo revestimento produzido por i_m (ver figura 4.18).

4.5.4. Espessura dos codepósitos de ZnCo (EDS) obtidos por i_m e i_p

Na tabela 4.16 estão listados os valores de espessura do ZnCo obtidos por corrente pulsada e contínua usando-se programação por corrente média e por corrente de pico.

TABELA 4.16: Espessura dos depósitos para ligas ZnCo

Amostras de ZnCo produzidas por $i_m=20\text{mA}/\text{cm}^2$	Espessura (μm)	Tempo real de deposição (min)
ZnCo (cc)	24,0	10
ZnCo (20,200)	24,5	2
ZnCo(80,200)	22,3	8
ZnCo(90,200)	24,8	9
Amostras produzidas por $i_p=20\text{mA}/\text{cm}^2$	Espessura (μm)	Tempo real de deposição(min)
ZnCo cc	5,0	10
ZnCo (60,200)	9,0	6
ZnCo (60,600)	8,1	6
ZnCo (80,200)	--	--
ZnCo (80,600)	8,0	8

Analisando-se a tabela 4.16, observa-se que o emprego da corrente média resulta em maiores espessuras para o depósito ZnCo. Fica evidente a diminuição das espessuras do revestimento quando aplicado por programação de corrente de pico. Levando-se em consideração o tempo real de deposição, pode-se observar na tabela 4.16, que a espessura das camadas não sofre muita alteração quando a liga ZnCo é produzida por densidade de corrente média (i_m) em tempos de deposição bastante diferentes (2,8,9 e 10 minutos). E, embora não haja muita diferença entre as espessuras, observa-se que num tempo de deposição extremamente curto (2 minutos) forma-se uma camada de 24,5 μm , (ZnCo(20,200)). Espessura esta, muito próxima da espessura de camada de liga ZnCo produzida por corrente contínua, em tempo real de 10 minutos (ZnCo(cc)).

Verifica-se, que os depósitos de ZnCo tornam-se mais refinados quando produzidos por corrente (de pico). Outra observação interessante, é que a liga produzida por corrente pulsada é mais espessa do que o codepósito produzido por corrente contínua.

4.5.5 Caracterização da resistência à corrosão do ZnCo produzido por (i_p) por EIE.

Com objetivo de avaliar a resistência à corrosão dos codepósitos de ZnCo obtidos por corrente pulsada e contínua, foram realizados ensaios utilizando a técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica(EIS). Na figura 4.20 são apresentadas as representações de Bode e Bode-fase.

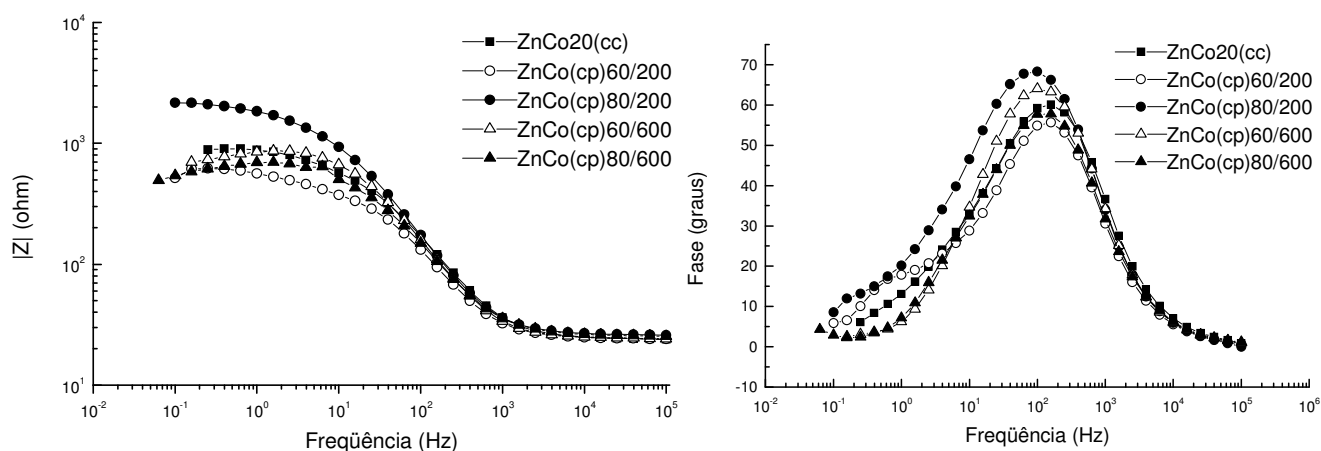


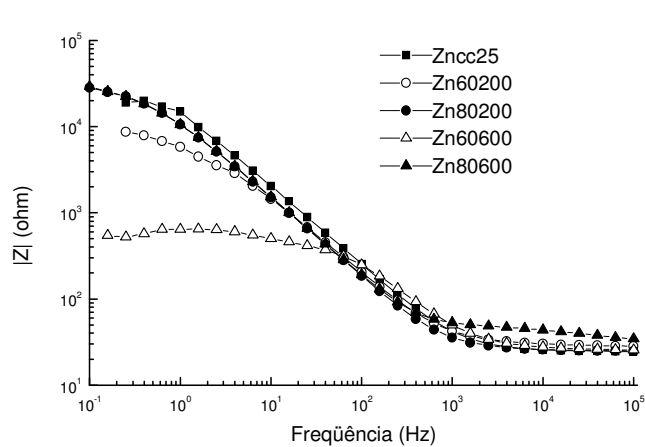
Figura 4.20 Gráficos de Bode e bode-fase para ZnCo produzido usando-se programação de i_p .

TABELA 4.17 Nomenclatura das curvas do ZnCo produzido por corrente de pico (i_p)

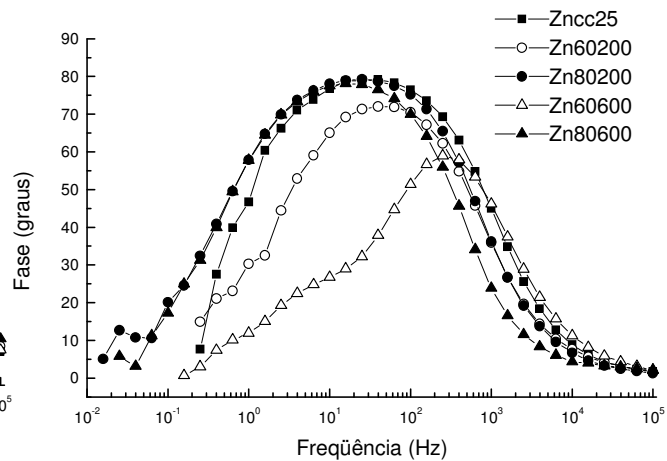
Nomenclatura	ZnCo produzido por corrente de pico(i_p)
ZnCo20(cc)	$i_p=20 \text{ mA/cm}^2$ – corrente contínua
ZnCo(cp)60/200	$i_p=20 \text{ mA/cm}^2$ – corrente pulsada (RC=60% e f=200 Hz)
ZnCo(cp)80/200	$i_p=20 \text{ mA/cm}^2$ – corrente pulsada(RC=80% e f=200 Hz)
ZnCo(cp)60/600	$i_p=20 \text{ mA/cm}^2$ – corrente pulsada(RC=60% e f=600 Hz)
ZnCo(cp)80/600	$i_p=20 \text{ mA/cm}^2$ – corrente pulsada (RC=80% e f=600 Hz)

Pode-se observar através desses diagramas que o melhor desempenho foi obtido para a amostra de ZnCo produzida por corrente pulsada com rendimento de ciclo 80 e frequência 200Hz; as demais amostras apresentam comportamento semelhante, sendo que o pior desempenho parece ser o da amostra de ZnCo produzida por rendimento de ciclo 60% e frequência 200Hz.. Novamente, temos que um rendimento de ciclo maior (80%) leva a depósitos com melhores propriedades de resistência à corrosão. Esses resultados não puderam ser comparados aos anteriormente apresentados devido aos problemas encontrados na primeira etapa do trabalho. Entretanto, podemos comparar o desempenho das camadas de liga ZnCo com as ZnNi, e fica evidente que as camadas de liga ZnNi apresentam desempenho bastante superior, principalmente quando se analisa o diagrama Z vs f.

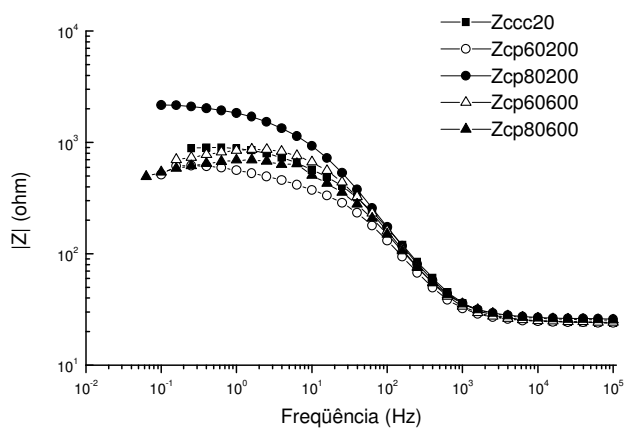
Uma análise quantitativa poderia levar a uma melhor comparação entre o desempenho das diferentes camadas.



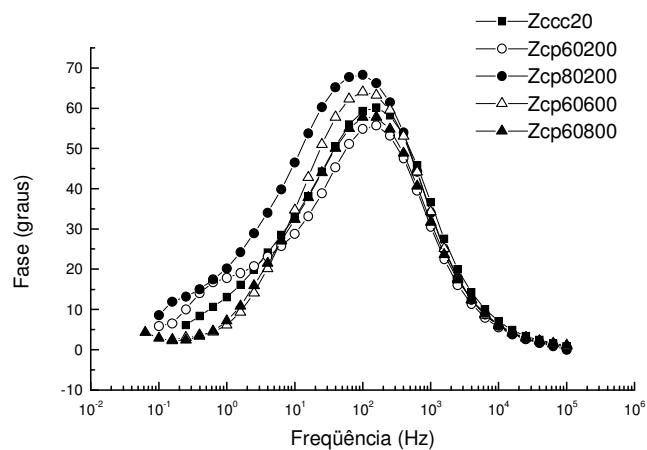
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.21 Curvas de EIE do ZnNi (curvas “a” e “b”) e ZnCo (curvas “c” e “d”) produzidas por corrente contínua e pulsada(i_p)

Na figura 4.21 pode-se comparar os resultados de impedância eletroquímica dos codepósitos de ZnNi e ZnCo. Observa-se que os melhores resultados para a liga ZnNi são obtidos quando faz-se uso de corrente pulsada ($RC=80\%$, $f=600$ ou 200Hz). Estes resultados assemelham-se muito ao do codepósito produzido por corrente contínua. Os piores resultados foram obtidos trabalhando-se com rendimento de ciclo 60% , tanto em frequência 200 como 600Hz .

Enquanto os melhores resultados para o revestimento de liga ZnCo são verificados para o codepósito produzido por corrente pulsada ($RC=80\%$ e $f=200\text{Hz}$). Em seguida com $RC=60\%$ e $f=600\text{Hz}$. Os piores parâmetros analisados foram: corrente pulsada ($RC=60\%$ e $f=200\text{Hz}$).

4.6 Deposição das camadas passivas de molibdato sobre a liga ZnCo

4.6.1 Filme de molibdato de amônio produzido por tratamento catódico sobre liga ZnCo

As camadas passivas de molibdato foram aplicadas sobre o codepósito ZnCo através de tratamento catódico, assim como para o filme depositado sobre ZnNi. Para tanto foi realizado o mesmo estudo prévio realizado para a liga ZnNi com o objetivo de se definir qual o potencial a ser aplicado para o ZnCo na deposição a partir das curvas E vs $\log(i)$. Porém os resultados não foram expressivos, as curvas não apresentaram inflexões e patamares bem definidos portanto optamos por não apresentá-los. Foram avaliados parâmetros como pH e temperatura da solução. O arranjo experimental, equipamentos e procedimentos para a produção do filme de molibdato sobre ZnCo estão descritos em materiais e métodos (capítulo 3).

A tabela 4.18 apresenta os parâmetros utilizados para deposição da camada passiva de molibdato produzida por tratamento catódico (corrente contínua) para a liga ZnCo. O potencial a ser aplicado foi determinado experimentalmente. Foram também analisados outros valores de potencial como $0,9\text{V}$, $1,0\text{V}$ e $1,2\text{V}$.

Tabela 4.18: Parâmetros utilizados para deposição do filme de molibdato para liga ZnCo

Revestimento	Parâmetros de obtenção da camada passiva			
	pH da solução (min)	Temperatura (°C)	E (volts)	tempo
ZnCo	8,0	60	-1,4	2

4.6.2 Filme de molibdato produzido por corrente pulsada sobre liga ZnCo

Para a deposição do filme por corrente pulsada, foram obtidas as curvas voltamétricas do ZnCo em molibdato de amônio no sentido de se estabelecer qual corrente será aplicada. Tomando-se por base o potencial de 1,4 V, (determinado experimentalmente, por estimativa pois as curvas voltamétricas não apresentaram patamares muito nítidos) estabeleceu-se como corrente aplicada (i_m), a corrente correspondente a este potencial. Os parâmetros estão relacionados na tabela a seguir. Estes parâmetros descritos na tabela 4.19 parâmetros também foram aplicados para aplicar o molibdato por corrente pulsada sobre a liga ZnNi.

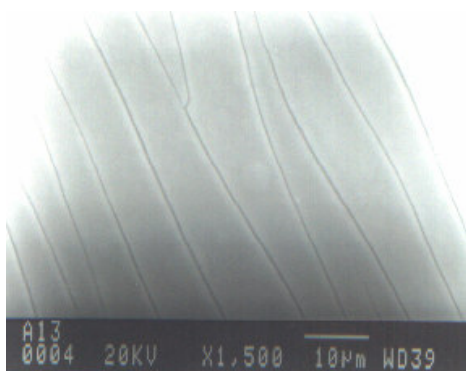
TABELA 4.19 Parâmetros de deposição do Filme de molibdato produzido por corrente pulsada sobre liga ZnCo

Revestimento	i_p (mA)	i_m (mA)	t_{on} (ms)	t_{off} (μs)	tempo (min)
ZnNi e ZnCo	2,7	2,5	4,5	500	10

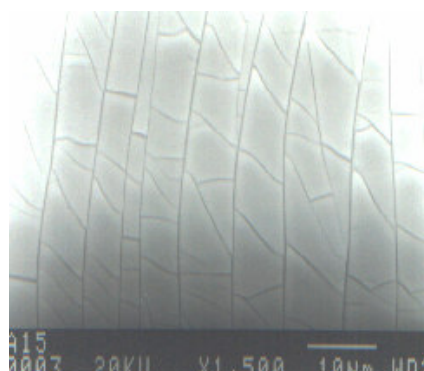
4.6.3 Análise da Morfologia por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) filme de molibdato sobre liga ZnCo produzida por corrente média (i_m)

As amostras de camadas de ZnCo eletrodepositadas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura com o objetivo de se observar a morfologia das camadas de liga e

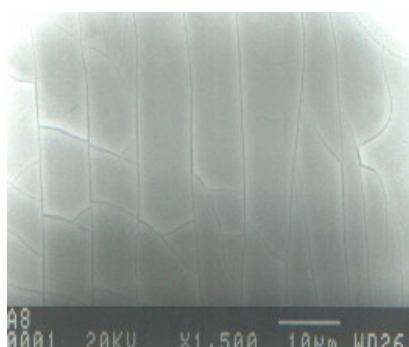
verificar a possível influência dos parâmetros de deposição em sua estrutura. A técnica de EDS foi um outro recurso utilizado para verificar a presença de molibdato na composição do filme. Na figura 4.22 são apresentadas as micrografias do revestimento de liga ZnCo (obtido por corrente média - (i_m) contínua e pulsada) após passivação em molibdato por tratamento catódico nas condições até então estudadas



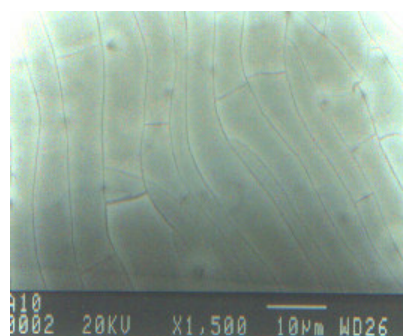
(a) corrente contínua



(b) corrente pulsada RC 50%



(c) corrente pulsada RC 70%



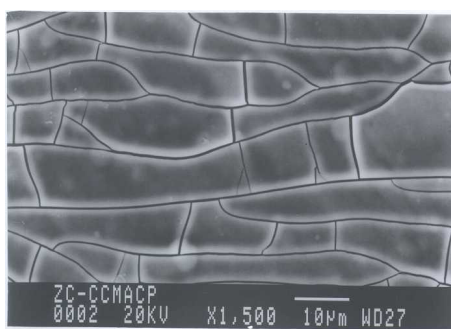
(d) corrente pulsada RC 90%

Figura 4.22 Morfologia das camadas do filme de molibdato sobre as camadas de liga ZnCo

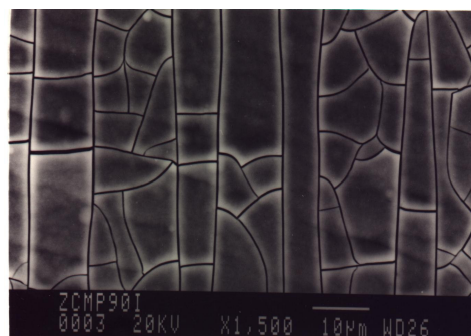
A partir das micrografias acima pode-se verificar que também para as camadas de liga ZnCo a camada de molibdato depositada apresenta-se fissurada, entretanto num padrão diferente daquele obtido para as camadas ZnNi. A largura das fissuras é menor, e parecem seguir um padrão direcional. Essas camadas foram depositadas sobre as camadas de liga brilhantes, cuja morfologia parece indicar uma camada lisa, praticamente sem relevos. Talvez essa característica esteja influenciando a morfologia das camadas de molibdato, ou o tempo de deposição, que neste caso foi de 2 minutos. Para essas amostras quando se utilizou o tempo de 10 minutos para deposição da camada passiva, a mesma se mostrou pouco aderente. Assim, estabeleceu-se como procedimento terminar o processo assim que se observasse a coloração preta característica do filme de molibdato.

4.6.4 Morfologia das camadas de ZnCo produzidas por corrente de pico pulsada e contínua passivadas em molibdato produzido por corrente contínua e pulsada.

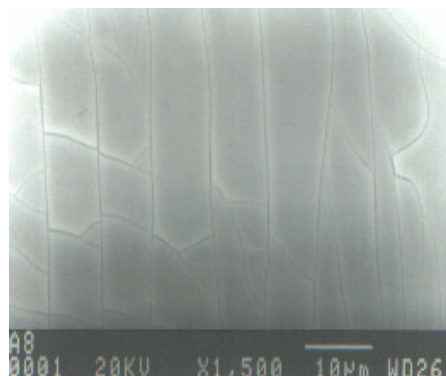
A figura 4.23 apresenta as morfologias das camadas de molibdato obtidas por corrente de pico pulsada e contínua.



(a) ZnCo (cc) tratado em molibdato (cp)



(b) ZnCo (cp 80%,600Hz) + molibdato(cp)



(c) ZnCo (cc) + molibdato (cc)

Figura 4.23 Morfologia das camadas de molibdato camadas de liga ZnCo. Os parâmetros de deposição do ZnCo estão dispostos nas tabelas (4.14 e 4.15) e do filme de molibdato na tabelas (4.18 e 4.19).

Pode-se observar que o padrão de trincas (molibdato contínuo e pulsado sobre ZnCo é diferente do observado para a liga ZnNi. Nota-se uma distribuição mais direcional e com maior número de trincas por unidade de área.

Nota-se também que na morfologia da camada de molibdato depositada por corrente contínua sobre a liga também produzida por corrente contínua há menor quantidade de trincas por unidade de área, isso pode ser relacionado com o melhor desempenho que será mostrado a seguir.

4.6.5 Resistência à corrosão do filme de molibdato sobre ZnCo

Na figura 4.24 estão representados os diagramas de Bode para a liga ZnCo passivada em filme de molibdato nas condições estudadas. Nestes estudos prévios foi possível observar que o melhor desempenho foi obtido para a combinação camada de liga obtida por corrente contínua passivada com molibdato por corrente pulsada, seguida da liga depositada por

corrente contínua e filme passivo depositado por corrente pulsada. Para todos os casos a camada de liga ZnCo apresenta desempenho superior. Neste caso, a combinação da estrutura da liga obtida por corrente pulsada não proporcionou um substrato adequado para deposição das camadas de molibdato. Pode ser observado que não há micrografias para a amostra de ZnCo pulsado passivado com molibdato por corrente contínua, pois a camada não ficou aderida ao substrato. Deve ser levado em consideração o fato de a deposição da camada de molibdato ter sido produzida utilizando-se a mesma combinação de parâmetros aplicada à liga ZnNi. É possível que uma combinação diferente desses parâmetros leve a um melhor desempenho dessas camadas.

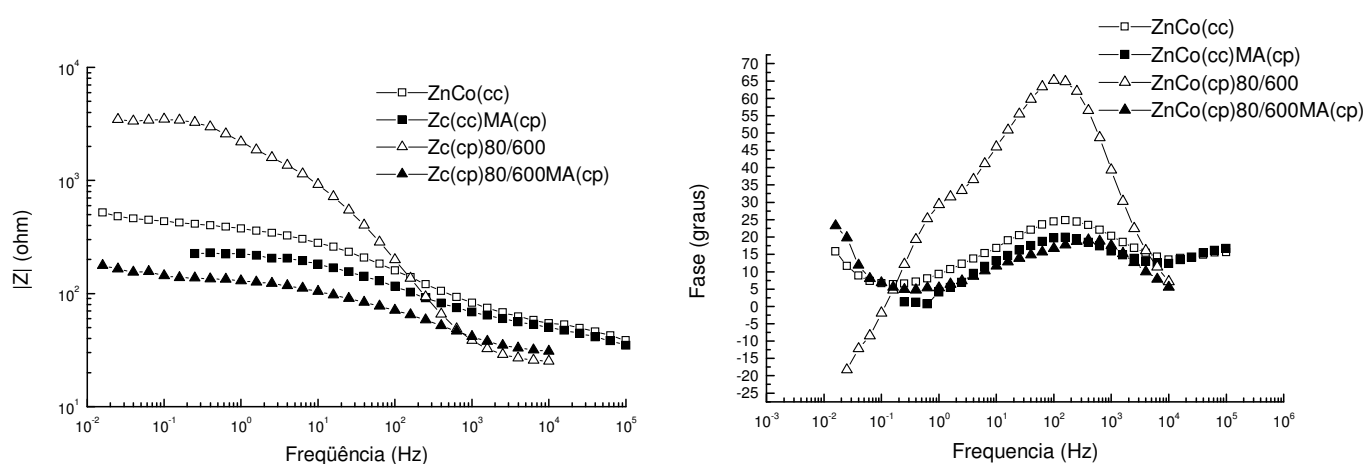


Figura 4.24 Diagrama de Bode para a liga ZnCo passivada com molibdato : ZnCo corrente contínua (--□--), ZnCo (cc) tratado em molibdato (cp)(--■--), ZnCo (cp)(--△--) e ZnCo(--▲--)

TABELA 4.20 Nomenclatura das amostras de filme de molibdato sobre ZnCo

Nomenclatura	ZnCo produzido por (i_p) tratado em Molibdato por tratamento catódico e por corrente pulsada
ZnCo(cc)	$i_p=20 \text{ mA/cm}^2$ –corrente contínua
Zc(cc)MA(cp)	$i_p=20 \text{ mA/cm}^2$ –corrente contínua +molibdato (corrente pulsada)
Zc(cp)80/600	$i_p=20 \text{ mA/cm}^2$ – corrente pulsada (RC=80% e f=600 Hz)
Zc(cp)80/600MA	$i_p=20 \text{ mA/cm}^2$ – corrente pulsada (RC=80% e f=600 Hz) + molibdato (corrente contínua)

4.7 Deposição do filme de cério produzido por técnica de imersão

Neste trabalho foram analisadas amostras de ZnCo tratadas em nitrato de cério produzidas por imersão. Os resultados serão mostrados na mesma ordem em que foram mostrados os resultados para amostras de ZnNi tratadas em cério: morfologia, composição e em seguida ensaios de resistência à corrosão (EIE). Para tratar a liga ZnCo, usou-se o mesmo procedimento utilizado para o tratamento da liga ZnNi. Foram levantadas as curvas de polarização (para o ZnCo eletrodepositado por corrente contínua) em nitrato de cério. A figura 4.25 apresenta as curvas de polarização para o ZnCo em solução de nitrato de cério(em várias concentrações) e em solução de nitrato de cério com adição de NaCl.

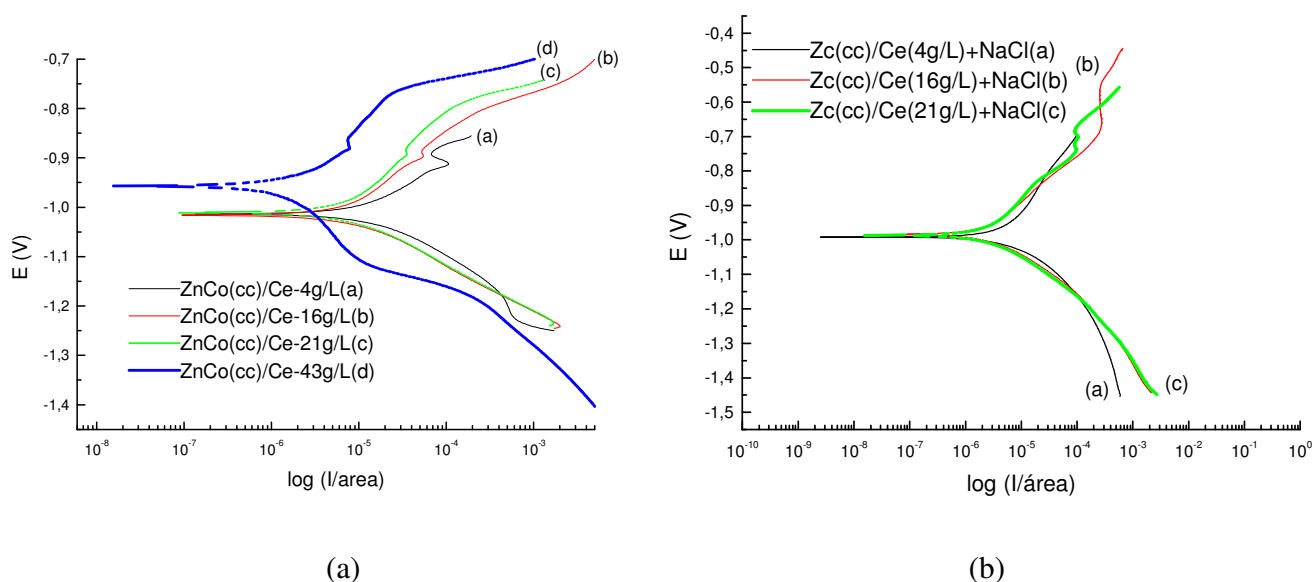


Figura 4.25: Curvas de polarização para ZnCo em solução de nitrato de cério puro (a) e para ZnCo em NaCl/Ce(NO₃)₃. Curvas (a) 4,0g/L, (b) 16 g/L, (c) 21 g/L e (d) 43 g/L.

Pode-se observar na figura 4.25 as curvas de polarização do eletrodo de ZnCo em solução de nitrato de cério em diversas concentrações (item (a)). Quando trabalha-se com solução de nitrato de cério de concentração mais elevada (curva “d” – 43g/L) nota-se um aumento no potencial de corrosão e a formação de uma região de passivação, embora bem discreta. Quando tratada em solução de nitrato de cério um pouco menos concentrada, o

potencial de corrosão torna-se mais baixo (curvas “a-4g/L”, “b – 16g/L” e “c –21g/L”) porém, e as mesmas curvas mostram uma região de passivação, sendo que a curva “a” mostra uma região de passivação bem nítida.

Nas curvas de polarização do eletrodo de ZnNi em solução aerada de NaCl 3% com adições de cério em mesmas concentrações anteriores (item (b)), observa-se que nas três concentrações estudadas, o potencial de corrosão é o mesmo, porém na curva (a – 4,0 g/L de nitrato de cério), não apresentou região de passivação. A curva (b-16 g/L) apresentou uma discreta região de passivação. A concentração 16 g/L (curva b) é bastante alta quando trabalha-se com ZnCo, a amostra fica bastante atacada.

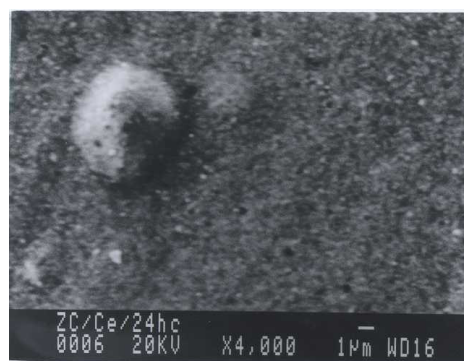
Não foi possível realizar este ensaio de polarização em NaCl com adição de nitrato de cério (43 g/L) pois esta concentração é demasiadamente alta para trabalhar com ZnCo. Quando polarizada em NaCl com adição de nitrato de cério, a amostra de ZnCo sem tratamento, apresentou corrosão vermelha e sua curva apresentou-se totalmente disforme. Optamos então por não inseri-la. Estas curvas mostram que a melhor concentração, trabalhando-se apenas com nitrato de cério, pode ser 43 g/L para depositar o filme eletroquimicamente.

4.7.1 Morfologia das camadas do filme de cério depositado sobre ZnCo (MEV)

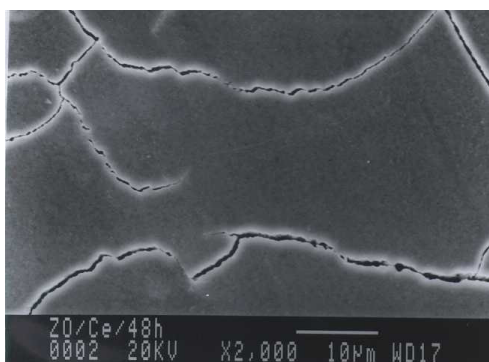
Para evidenciar a formação de filme de cério sobre a superfície do revestimento de liga ZnCo(cc) foram feitas, com auxílio de um microscópio eletrônico de varredura, as micrografias apresentadas na figura 4.26.



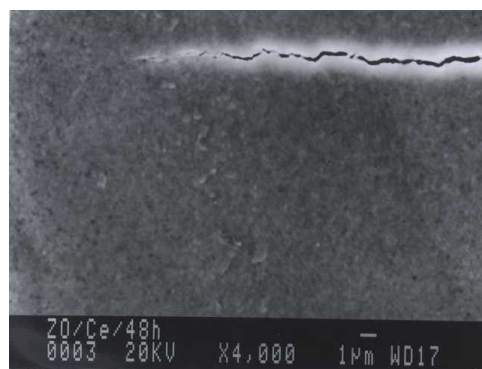
ZnCo (cc) tratado em Ce por 4 h



ZnCo(cc) tratado em Ce por 24 h



ZnCo(cc) tratado em Ce por 48 h



ZnCo(cc) tratado em Ce por 48 h

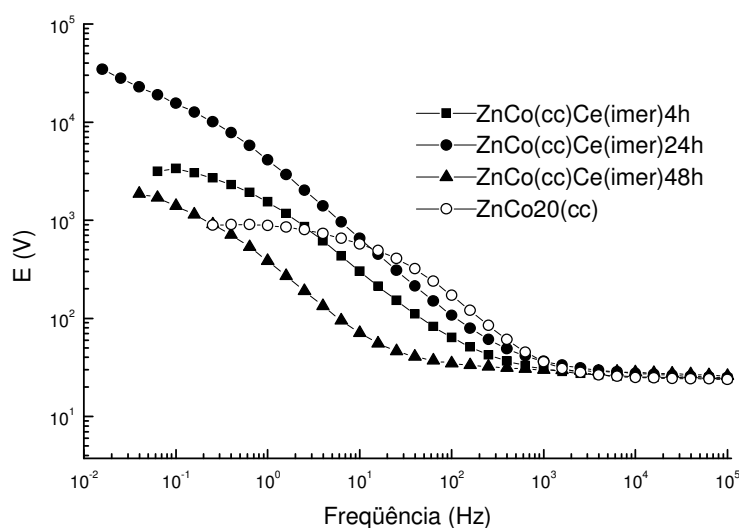
Figura 4.26: Morfologia das camadas de liga ZnCo Passivadas em solução de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ após 4 horas, 24 horas e 48 horas.

A figura 4.26 mostra a morfologia das camadas de ZnCo após tratamento por imersão em solução de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$. Da mesma forma que para as ligas ZnNi a morfologia das camadas passivadas é similar à das camadas de liga sem passivação; entretanto, neste caso quando se observa as camadas de liga passivadas por 48 horas na solução de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ verifica-se a presença de fissuras, que são um indicativo de que o substrato pode estar menos protegido. A olho nu as amostras apresentam também a iridiscência observada para as ligas ZnNi, cujas cores dependem do tempo de imersão na solução.

Para as amostras tratadas durante um período de 48h as imagens foram mostradas sem aumento 2000X com propósito de mostrar as trincas em toda a extensão do filme.

4.7.2 Análise de resistência à corrosão do filme de cério

A figura 4.27 mostra os diagramas de Bode para as camadas de liga ZnCo passivadas em solução de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$. As amostras analisadas foram o ZnCo(cc) tratado em cério por imersão.



(a)

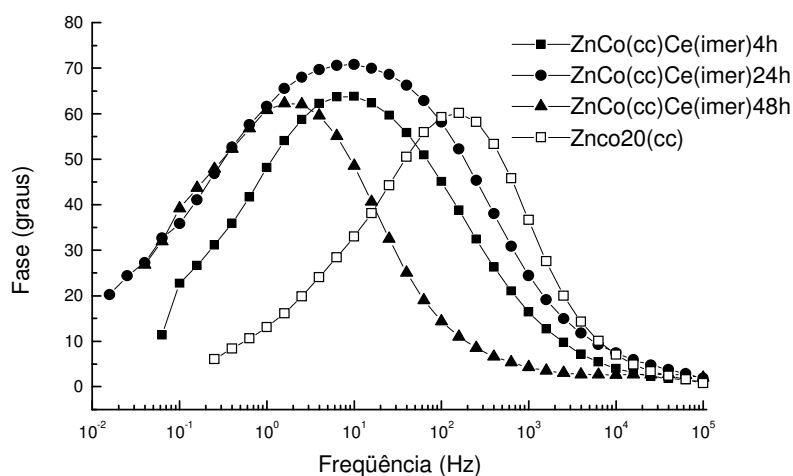


Figura 4.27 Camadas de liga ZnCo passivadas em solução de nitrato de cério. A tabela 4.21 mostra a nomenclatura das curvas.

TABELA 4.21 Nomenclatura das curvas do filme de cério produzido por imersão sobre ZnCo (corrente contínua)

Nomenclatura	ZnCo (corrente contínua)
ZnCo(cc)Ce(imer)4 h	ZnCo tratado em cério durante 4 horas
ZnCo(cc)Ce(imer)24 h	ZnCo tratado em cério durante 24 horas
ZnCo(cc)Ce(imer)48 h	ZnCo tratado em cério durante 48 horas
ZnCo20(cc)	ZnCo (corrente contínua) sem tratamento

É interessante observar que o pior desempenho foi obtido para as amostras passivadas por 48 horas, assim como para a liga ZnNi. Se correlacionarmos às morfologias obtidas, é razoável afirmar que o filme obtido nesse caso fica muito espesso, provocando a formação de fissuras que expõem o substrato, (liga ZnCo), ao meio, diminuindo a eficiência do processo de passivação. Mesmo para um período de imersão de 4 horas, já é possível notar que há uma melhora no desempenho das camadas, se compararmos à camada de liga convencional.

4.7.3 Análise de Imersão em NaCl do filme de molibdato sobre ZnCo

Com objetivo de verificar a resistência à corrosão do ZnCo tratado em molibdato, foram realizados ensaios de imersão do material em solução de NaCl 3%. Para efeito de comparação, amostras revestidas de ZnCo obtidas por eletrodeposição com corrente contínua e pulsada não passivadas foram imersas em NaCl- 3%.

Após três horas de imersão em NaCl, as amostras revestidas por ZnCo tratadas em molibdato de amônio iniciaram a formação de um filme esbranquiçado e insolúvel. Este filme permaneceu aderido durante as próximas quinze horas, sendo dissolvido logo em seguida.

Em aproximadamente 48 horas de imersão, os depósitos de ZnCo (não tratados com inibidor), apresentaram a dissolução total do depósito. Neste mesmo período, as camadas passivadas com molibdato de amônio mantiveram a formação da corrosão branca quando aplicado sobre o revestimento.

Após 120 horas de imersão as amostras da liga eletrodepositada com corrente pulsada apresentavam regiões de corrosão vermelha, , mas podia se observar, ainda grandes áreas de camadas de depósito, mostrando que o processo de pulso de corrente proporciona depósitos mais resistentes á corrosão.

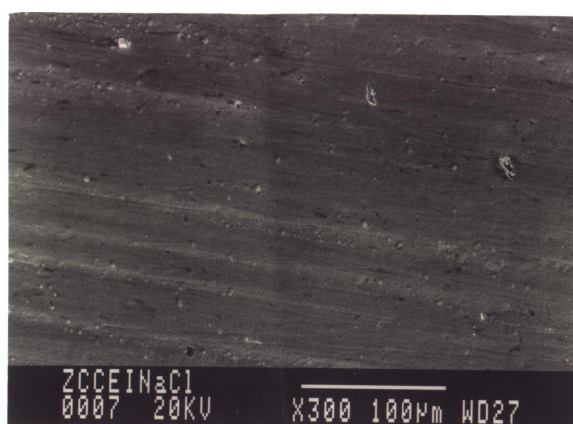
Após 170 horas de imersão, o filme de molibdato de amônio mantém a formação da corrosão branca quando aplicado sobre o revestimento de ZnCo, entretanto mantendo-se íntegro e isento corrosão vermelha, confirmado pela análise de composição química superficial, onde não se observa a presença de ferro.

Após 192 horas de imersão, as amostras revestidas de liga ZnCo, tratadas em molibdato, mantiveram o mesmo comportamento descrito anteriormente.

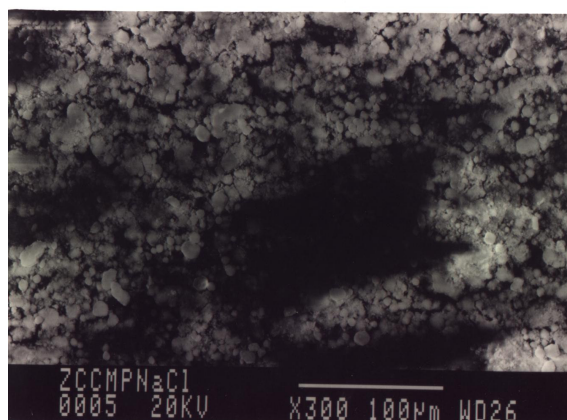
TABELA 4.22 Composição das ligas passivadas e imersas em NaCl, obtida por EDS

Ligas produzidas por corrente continua	Tratamento em molibdato de amônio (corrente pulsada)	Imersão em NaCl
ZnCo	Zn = 30,50 Co = 0.62 Mo=68,88	Zn = 96,53 Mo = 1,58 Ni = 1,53 Cl =0.36

A tabela 4.22 apresenta o resultado dos ensaios por EDS das amostras passivadas antes e depois do ensaio de imersão em solução de NaCl. Como as camadas passivas apresentam trincas, conforme visto anteriormente, a análise é bastante subjetiva; entretanto, pode-se perceber que o teor de zinco presente nas amostras ZnCo após imersão em solução de NaCl é elevado, possibilitando um indício da presença de corrosão branca. Para o caso da formação de corrosão vermelha, é evidente para as camadas de ZnCo a ausência de ferro, mostrando que não houve corrosão vermelha até este estágio do ensaio. A figura 4.29 mostra fotomicrografias de topo (obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura), de alguns dos revestimentos de ligas de ZnCo passivados em molibdato de amônio e nitrato de cério após o ensaio de imersão em NaCl.



ZnCo tratado em Ce imerso em NaCl



ZnCo tratado em molibdato imerso em NaCl

Figura 4.28 Amostras de ligas passivadas após ensaio de imersão em NaCl

4.7.4 Análise de Imersão em NaCl do filme de nitrato de cério sobre ZnCo

Após 15 horas de imersão em NaCl, as amostras revestidas por filme de nitrato de cério depositado em ZnCo mostraram excelente desempenho, mantendo-se aderidos e isentos de produtos de corrosão.

Após 170 horas de imersão, o ZnNi recoberto por filme de cério, permaneceu intacto , e o ZnCo apresentou seus primeiros sinais de corrosão branca e um discreto destacamento. A foto da superfície do ZnCo tratado em nitrato de cério é mostrada na figura 4.28.

Capítulo 5

Conclusões

5.1 Conclusões sobre os resultados das análises para o revestimento de liga ZnNi

-Os boletins do banho de eletrodeposição indicam o emprego da programação por densidade de corrente média, entretanto, para obter depósitos de granulação mais refinada para ZnNi, é ideal a aplicação da programação de corrente de pico.

-Trabalhando-se com técnica de corrente pulsada, é possível obter um revestimento de ZnNi com grãos mais refinados. O processo de eletrodeposição por corrente pulsada proporciona a obtenção de camadas de ligas de zinco com melhores propriedades de resistência à corrosão.

-Para a obtenção de uma composição mais próxima à “composição ótima” do ZnNi (entre 12% e 15% de Ni), o emprego de rendimento de ciclo maior, propicia melhores resultados, tanto utilizando-se programação de densidade de corrente média quanto de corrente de pico. Porém, quando trabalha-se por corrente de pico, observa-se que a composição torna-se ainda mais próxima da composição ótima.

5.1.1 Conclusões sobre os resultados das análises para o revestimento de liga ZnNi tratado em molibdato de amônio

-O processo de passivação das ligas em soluções de sais de molibdato mostrou-se eficiente na proteção das camadas de ligas de ZnNi; entretanto, é necessária a combinação adequada

do substrato com o processo de passivação a ser empregado. O filme proporciona resistência à corrosão, embora apresente um número grande de trincas.

-A formação do filme de molibdato é bastante influenciada pelas condições pela qual o substrato foi produzido.

-A resistência do filme molibdato produzido por tratamento catódico sobre ZnNi produzido por corrente pulsada foi superior a das amostras de mesmo revestimento tratado por corrente pulsada. Isso indica que, pelo menos com os parâmetros estudados, para o ZnNi, não é conveniente pulsar o filme. É provável a existência de uma maior compactação microestrutural entre ZnNi (corrente pulsada) e filme de molibdato (corrente contínua).

-O ensaio de imersão em solução de NaCl de amostras das camadas de liga depositadas com corrente contínua passivadas com molibdato através de pulso de corrente mostrou que o processo de passivação é bastante eficiente, aumentando o tempo de vida das camadas eletrodepositadas

5.1.2 Conclusões sobre os resultados das análises para o revestimento de liga ZnNi tratado em nitrato de cério

-A passivação das camadas de ligas de ZnNi em imersão em sais de cério mostrou um processo bastante efetivo na proteção desses substratos. Entretanto, mais estudos devem ser feitos para determinação dos melhores parâmetros de passivação.

-Não pode-se identificar a presença de filme de cério sobre ZnNi como o molibdato visto que as mesmas têm o mesmo padrão apresentado pelas camadas de liga. A olho nu observa-se que a superfície se modifica, apresentando iridiscência, cuja cor é modificada em função do tempo de imersão. Essa característica pode evidenciar a formação de um filme bastante fino.

-A resistência a corrosão do filme de nitrato de cério produzido por imersão sobre ZnNi pode ser bastante influenciada pelo tempo tratamento do eletrodo. Neste caso, não foi ideal um tratamento de duração superior a 24 horas. O espessamento do filme não aumenta a sua resistência.

Quando produzido pela técnica de imersão sobre ZnNi (corrente pulsada) o filme de cério é mais resistente do que produzido sobre liga ZnNi (corrente contínua). Isso comprova a dependência da resistência do filme em relação à morfologia do substrato.

-O filme de cério quando produzido por eletrodeposição (por corrente contínua), é mais resistente quando produzido em substrato produzido também por corrente contínua. Os resultados não foram muito expressivos quando utilizou-se a técnica de corrente pulsada para a obtenção do filme.

-Entre os dois processos de deposição do filme de cério estudados neste trabalho, (imersão e eletrodeposição), nota-se que o processo de imersão gera a formação de um filme mais resistente em termos de resistência à corrosão.

-Através do ensaio de imersão em NaCl 3%, do filme de cério sobre ZnNi, nota-se que os filmes de cério produzidos por imersão são bastante resistentes, aumentando o tempo de vida útil do depósito.

5.2 Conclusões sobre os resultados das análises para revestimento de ZnCo

-Assim como para a liga ZnNi, parâmetros fornecido pela Enthone também não foram muito apropriados para a produção de ZnCo, pois ocorre uma redução mais acentuada no tamanho de grão quando aplica-se uma corrente mais baixa, trabalhando-se por corrente de pico.

-Para a produção de ZnCo por corrente pulsada, assim como para ZnNi, baixos rendimentos de ciclo pode não ser viável para obtenção de um filme resistente à corrosão.

5.2.1 Conclusões sobre os resultados das análises para o revestimento de ZnCo tratado em filme de molibdato.

-O melhor desempenho em termos de resistência à corrosão foi obtido para a camada de liga ZnCo obtida por corrente contínua passivada em molibdato também produzido por corrente contínua. Estes resultados não foram muito expressivos uma vez que a camada de ZnCo sem tratamento apresenta desempenho superior.

-O filme de molibdato, entretanto, mantém-se aderido ao substrato ZnCo por um bom tempo, (superior a 170 horas), isento de corrosão vermelha em meio agressivo de NaCl 3%

5.2.2 Conclusões sobre os resultados das análises para revestimento de ZnCo tratado em cério

Pode-se observar que para ZnCo (cc) revestido em cério por imersão, o tratamento realizado em 24 horas, forma um filme parecido ao filme formado sobre ZnNi, que segue o mesmo padrão do substrato, porém o tratamento em períodos superiores a 24h pode gerar um filme com trincas, que pode deixar o substrato desprotegido.

-O filme de cério obtido por imersão para ZnCo (cc) apresenta-se bastante resistente, inclusive em relação ao revestimento de liga ZnCo sem tratamento.

5.3 Sugestões para novos trabalhos

-Pesquisar melhores parâmetros para a deposição do filme de molibdato de amônio para a obtenção de um filme de maior resistência.

- Pesquisar camadas de filme de nitrato de cério sobre ZnNi e ZnCo produzidas a partir de terras raras brasileiras. Investigar melhores parâmetros para a produção deste filme.

- Estudar a deposição do nitrato de cério juntamente com o banho comercial das ligas ZnNi e ZnCo.

5.4 Referências Bibliográficas

ABIBSI, A, “Electrodeposition of corrosion resistant zinc alloy coatings”, Thesis, University of Aston, 1988.

ALDYKEWCZ, A.J., DAVENPORT, A.J., ISAACS, H.S., Studies of the formation of cerium-rich protective films using x-ray absorption near-edge spectroscopy and rotating disk electrode methods. **Journal of Electrochemical Society**, v. 143, n. 1, p. 147-154, 1996

ALDYKEWCZ, A.J., DAVENPORT, A.J., ISAACS, H.S., The investigation of cerium as a cathodic inhibitor for aluminum-copper alloys. **Journal of Electrochemical Society**, v. 142, n. 10, p. 3342-3350, 1995

AL-KHARAFI, F.M, BADAWEY, W.A, Inhibition of corrosion of Al6061, aluminum, and an aluminum-copper alloy in chloride-free aqueous media: Part2 –Behavior in basic solutions. **Corrosion Science**, v. 54, n. 5, p. 377-385, 1998

ALMEIDA, E., et al., Oxidising alternative species to chromium VI in zinc galvanised steel surface treatment. Part 1 – A morphological and chemical study. **Surface and Coatings Technology**, v. 106, p. 8-17, Jan. 1998 -1

ALMEIDA, E., et al., Oxidising alternative species to chromium VI in zinc galvanised steel surface treatment. Part 2 – An electrochemical study. **Surface and Coating Technology**, v. 105, p. 97-101, Jan. 1998-2

ARAMAKI, K., Effects of organic inhibitors on corrosion of zinc in an aerated 0.5M NaCl solution, **Corrosion Science**, v. 43, p. 1985-2000, Nov. 2001 (3)

ARAMAKI, K., The inhibition effects of cation inhibitors on corrosion of zinc in aerated 0.5M NaCl. **Corrosion Science**, v. 43, p.591-604,. July. 2001 (2)

ARAMAKI, K., The inhibition effects of chromate-free, anion inhibitors on corrosion of zinc in aerated 0.5M NaCl – **Corrosion Science**, v. 43, p. 591-604, 2001.(1)

ARAMAKI, K., Treatment of zinc surface with cerium (III) nitrate to prevent zinc corrosion in aerated 0.5M NaCl. **Corrosion Science**, v. 43, p. 2201-2215, Nov. 2001 (4)

ARAMAKI, K., Preparation of self-healing protective films on a zinc electrode treated in a cerium (III) nitrate solution and modified with sodium phosphate and cerium (III) nitrate. **Corrosion Science**. v. 46, p. 1565-1579, Sep. 2003 (1)

ARAMAKI, K., Self-healing protective films prepared on zinc electrodes by treatment in a cerium (III) nitrate solution and modification with sodium phosphate and calcium or magnesium nitrate. **Corrosion Science**. v. 45, p. 2361-2376, Jan. 2003 (2)

ARENAS, DAMBORENEA, Surface characterisation of cerium layers on galvanised steel. **Surface & Coatings Technology**. v. 187, p. 320-325, 2004.

ARNOTT, D.R., HINTON, B.R.W., RYAN, N.E. Cationic-film-forming inhibitors for the protection of the AA 7075 aluminum alloy against corrosion in aqueous chloride solution. **Corrosion Science**, Jan. 1989.

ARNOTT, D.R., HINTON, B.R.W., RYAN, N.E., Auger and XPS studies of cerium corrosion inhibition on 7075 aluminum alloy. **Applications of Surface Science**, v. 22/23, p.12-18, 1985.

BADAWY, W.A, AL-KHARAFI, F.M., The inhibition of the corrosion of Al, Al-6061 and Al-Cu in chloride free aqueous media: I. passivation in acid solutions. **Corrosion Science**, v. 39, n. 4, p. 681-700, 1997.

BADAWY, W.A, AL-KHARAFI, F.M., **Corrosion Science**, v. 39, n. 4, p. 681-700, 1996.

BIJIMI, D., GABE, D.R., Passivation studies using group VIA anions – I. Anodic treatment of tin. **British Corrosion Journal**, v. 18, n. 2, p. 88-92, Apr. 1983 (1)

BIJIMI, D., GABE, D.R., Passivation studies using group VIA anions – II. Cathodic treatment of tin. **British Corrosion Journal**, v. 18, n. 2, p. 93-97, Feb. 1983 (2)

BIJIMI, D., GABE, D.R., Passivation studies using group VIA anions –III Anodic treatment of zinc. **British Corrosion Journal**, v. 18, n. 3, p. 138-141, Apr. 1983 (3)

BRESLIN, C.B., GEARY, M., Influence of rare-earth metal passivation treatments on the dissolution of tin-zinc coatings. **Corrosion Science**, v. 54, n. 12, p. 964 - 971, Jun. 1998.

BRESLIN, C.B., TREACY, G., CARROLL, W.M., Studies on the passivation of aluminium in chromate and nolybdate solutions. **Corrosion Science**, v. 36, n. 7, p. 1143-1154, Dec. 1994.

DABALÀ, M., ARMELAO, L., BUCHBERGER, A, CALLIARI, I., Cerium-based conversion layers on aluminum alloys, **Applied Surface Science**, v. 172, p. 312-332, 2001

DAVENPORT, A.J., ISSACS, H.S., KENDIG, M.W., XANES investigation of the role of cerium compounds as corrosion inhibitors for aluminum. **Corrosion Science**, v. 32, n. 5/6, p. 653-663, Apr. 1991.

DEVARAJ, G., GURUVIAH, S., Pulse Plating, *Materials Chemistry and Physics*, v. 25, p. 439-461, 1990

FELLONI, L., FRATESI, R., ROVENTI, G., On the Electrodeposition of Zn-Ni Alloys, XXII International Matallurgy Congress, Bologna, Itália, 17-19 May., 1988.

FERREIRA, M.G.S, DUARTE R.G., MONTEMOR, F.M., SIMÕES, A.M.P., Silanes and rare earth salts as chromate replacers for pre-treatments on galvanized steel. **Electrochimica Acta** . v. 49, p. 2927-2935, 2004.

FRATESI, R., ROVENTI, G., Caratterizzazione Morfologica e Resistenza a Corrosione di Revestimenti in Lega ZnNi , AIM – Associazione Italiana di Metallurgia, Milão, p. 433-442, 1994.

FREIRE, C.M.A., Eletrodeposição de liga Zn-Ni, Tese, Jun.,1997.

GENTIL, V. Corrosão. 3.ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 1996.

GOMEZ, E., Characterization of Zinc+Cobalt alloy phases obtained by electrodeposition, **Journal of electroanalytical Chemistry**, v. 505, p. 54-61, 2001

GRUNWALD, E., et. al. *Galvanoteknik*, v. 78, n. 6, p. 1610-1614, 1987.

KARWAS, C.P., Refinement and Alteration of Electrode Surfaces: Electrodeposition of Nickel and Cobalt Based Alloys, UMI Dissertation Services, Clarkson University, 1990, 220p., Tese.

KAUTEK, W, SAHRE,M., PAATSCH, W, “Transmission metal effects in the corrosion protection of electroplated zinc alloys coatings”, **Electrochimica Acta**, 39, 1151-1157, 1994.

KONDO, K., Morphology and Microstructure of Pulse Electrodeposited Zinc-Iron Binary Alloys, *ISIJ International*, v.30, n.6, p. 464-469, 1990.

KOROBOV, V.I., LOSHKAREV, Yu.M., KOZHURA, O.V., Cathodic treatment of galvanic zinc coatings in solutions of molybdates. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 34, n. 11, p. 1154-1157, 1998.

PAATSCH, W., Galvanotechnik mit Strompulsen, *Metalloberfläche*, v. 41, p. 39-43, 1987.

PRASAD, K.A., et al, Zinc-cobalt alloy: electrodeposition and characterization, **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 6, n. 1, p. 63-68, 2001

PEARSON, T., DENNIS, J.K. Facts and fiction about pulse plating. **Transaction of the Institute of Metal Finishing**, v. 69, n. 3, p. 75-79, 1991.

PUIPPE, J.C., LEAMAN, F. *Theory and Practice of Pulse Plating*. Orlando: AESF Publication, 1986. 247p.

SHEARS, A.P., Zinc-Cobalt Deposits from an Acid Chloride Electrolyte, Transaction of the Institute of metal Finishing, v. 67, pt 3, p. 67-69, 1989.

LEE, D.J., et al, Structural and electrochemical properties of Al-added molybdate conversion coatings on zinc, **Materials Transactions**, v. 43, n. 1, p. 49-54, 2002.

LU, Y.C., IVES, M.B., The improvement of the localized corrosion resistance of stainless steel by cerium. **Corrosion Science**, v. 34, n.11, p. 1773-1785, 1993.

LU, Y.C., IVES, M.B., Chemical treatment with cerium to improve the crevice corrosion resistance of austenitic stainless steels. **Corrosion Science**, v. 37, n. 1, p. 145-155, 1995.

MANSFELD, F., WANG, Y., SHIH, H., The Ce-Mo process for the development of a stainless aluminum. **Electrochimica Acta**, v. 37, n. 12. p. 2277-2282, 1992.

MANSFELD, F., WANG, Y., **British Corrosion Journal**, v. 29, n.3, p. 194-200, 1994.

PEARSON, T., DENNIS, J., Facts and Fiction about Pulse Plating, Transaction of the Institute Of Metal Finishing, v. 69, n. 3,p. 75-79, 1991.

POURBAIX, M., ZOUBOV, N, Zinc – CEBELCOR, Section 15.1, p. 406-413.

PUIPPE, J.C., LEAMAN, L., Theory and Practice of Pulse Plating, AESF, 1986.

PUSHPAVANAM, M., NATARAJAN, K., BALAKRISHNAN, K., SHARMA, L.R., **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 21, p. 642-645, 1991.

RUDD, A.L., BRESLIN, C.B., MANSFELD, F., The corrosion protection afforded by rare-earth conversion coatings applied to magnesium. **Corrosion Science**, v. 42, p. 275-288, 2000.

SILVA, S.N., FREIRE, C.M.A, BALLESTER, Passivação de revestimento de ligas de zinco em molibdato por tratamento catódico. XXII Congresso Brasileiro de Corrosão –Ago. 2002.

SILVA, S.N., FREIRE, C.M., BALLESTER, Corrosion Behaviour of Cr⁶⁺ passive layers for Zn-Ni coatings, Eighth Annual International Conference on Composites Engineering, August 5-11, Canary Islands, Spain, p. 861-862, 2001.

SILVA, S.N., Freire C.M., BALLESTER, Hexavalent chromium-free passive layers for electroplated zinc alloys In: International Corrosion Council, 2002, Granada - Espanha. International Corrosion Council - 15. International Corrosion Congress, p. 1-8, 2002.

SILVA, S. N. ; FREIRE, C. M. A. ; BALLESTER, Margarita . Passive layers for ZnNi alloy coatings. In: Congresso da Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise, 2001, Águas de Lindóia. Congresso da Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise - SBMM, 2001.

SILVA, S. N. ; FREIRE, C. M. A. ; BALLESTER, Margarita . Corrosion Behavior of Cr⁶⁺ free passive layers for Zn ZnCo ZnNi and ZnFe coatings. In: Euromat 2001, 2001, Rimini. Conference Abstracts Euromat, v. 1. p. 327-327, 2001.

SWATHIRAJAM, S., **Journal of the Electrochemical Society**, v. 133, n. 4, p. 671-680, 1986

TABUL'SKAYA, L.S., et al, Deposition, structure and properties of electroplated zinc coatings alloyed with cobalt, *Russian Journal of Applied Chemistry*, v. 74, n. 10, pp 1678-1682, 2001.

TOWNSEND, H.E, Coated steel sheets for corrosion resistant automobiles, ASM Handbook, v. 30, p. 60-65, 1991.

TREACY, G.M., WILCOX, G.D., RICHARDSON, M.O. W., Behaviour of molybdate-passivated zinc coated steel exposed to corrosive chloride environments. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 29, p. 647-654, 1999.

VERBERNE, W.M.J.C. Zinc- cobalt alloy electrodeposition. In: ANNUAL TECHNICAL CONFERENCE AND EXHIBITION, 1985, Bournemouth. *Annals*. Bournemouth: Institute of Metal Finishing, v. 1, p. 49-62, 2002.

VUKASOVICH, M.S., **Materials Performance**, p. 48-51, May. 1990.

WHARTON, J.A, WILCOX, G.D., BALDWIN, K.R., Non-Chromate Conversion Coatings Treatments for Electrodeposited Zinc-Nickel Alloys, p. 210-213, 1996.

WHARTON, J.A, WILCOX, G.D., BALDWIN, K.R., Na Electrochemical Evaluation of Possible Non-Chromate Conversion Coating Treatment for Electrodeposited Zinc-Nickel Alloys, v. 77, n.4, p.152-158, 1999.

WILCOX, G.D., GABE, D.R., Passivation studies using group VIA anions – IV. Cathodic redox reactions and film formation. **British Corrosion Journal**, v. 19, n. 4, p. 196-200, 1984.

WILCOX, G.D., GABE, D.R., Passivation studies using group VIA anions – Part 5: Cathodic treatment of zinc. **British Corrosion Journal**, v. 22, n. 4, p. 254-258, 1987.

WILCOX, G.D., GABE, D.R., WARWICK, M.E., Chemical molybdate conversion treatments for zinc. **Metal Finishing** , v. 86, n. 9, p. 71-74, 1988.

XINGWEN, Y., CHUNAN, C., Mixed rare earth metal conversion coatings on 2024 alloy and Al6061/SiC_p metal matrix composites. **Trans.Nonferrous Met. Soc. China** v.10, n. 5, p. 580-584, 2000.

XINGWEN, Y., CHUNAN, C., Study of double layer rare earth metal conversion coating on aluminum alloy LY12. **Corrosion Science**, v. 43, p. 1283-1294, 2001.

ZOUBOV, N, VAN MUYLDER, J.,LANTHANIDES – CEBELCOR, Section 6, p. 183.