

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA POR CARLOS HENRIQUE DE
CAMPOS MACHADO..... E APROVADA
PELA COMISSÃO JULGADORA EM 19/02/2009.....

.....
ORIENTADOR

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Influência dos Parâmetros de Processo na Qualidade do Revestimento de Zinco/Cobalto

Autor: Carlos Henrique de Campos Machado
Orientador: Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli

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

Influência dos Parâmetros de Processo na Qualidade do Revestimento de Zinco/Cobalto

**Autor: Carlos Henrique de Campos Machado
Orientador: Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli**

Curso: Engenharia Mecânica
Área de Concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Dissertação de mestrado acadêmico apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Campinas, 2009
SP - Brasil

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

M18i Machado, Carlos Henrique de Campos
Influência dos parâmetros de processo na qualidade do revestimento de zinco/cobalto / Carlos Henrique de Campos Machado. --Campinas, SP: [s.n.], 2009.

Orientador: Rodnei Bertazzoli.
Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Ligas de zinco. 2. Eletrodeposição de ligas (Metalurgia). 3. Eletrodeposição. 4. Metais - Acabamento. 5. Revestimentos de metal. I. Bertazzoli, Rodnei. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

Título em Inglês: Influence of depositon parameters on the quality of zinc/cobalt

Palavras-chave em Inglês: Zinc alloys, Electrodeposition of alloys,
Electrodeposition, Metals finishing, Metal coating

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Titulação: Mestre em Engenharia Mécânica

Banca examinadora: Zehbour Panossian, Célia Marina de Alvarenga Freire

Data da defesa: 19/02/2009

Programa de Pós Graduação: Engenharia Mécânica

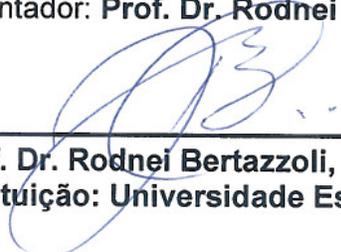
**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO

**Influência dos Parâmetros de Processo na
Qualidade do Revestimento de Zinco/Cobalto**

Autor: Carlos Henrique de Campos Machado

Orientador: Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli



Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli, Presidente

Instituição: Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Mecânica



Profa. Dra. Zehbour Panossian

Instituição: Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo - IPT



Profa. Dra. Célia Marina de Alvarenga Freire

Instituição: Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Mecânica

Campinas, fevereiro de 2009.

DEDICATÓRIA

À Deus

Meu maior e eterno amor

À minha família

Ao meu filho amado, Pedro Henrique

AGRADECIMENTOS

À Deus.

À minha família.

Às empresas Robert Bosch Ltda e TRW Automotive.

À Universidade Estadual de Campinas, pela oportunidade que recebo de obter o título de mestre por tão conceituada instituição.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli, pela confiança em meu trabalho, dedicação e apoio prestados.

A Neusa Monteiro Fernandes, amiga de todas as horas e que teve participação importante nesse trabalho.

*“Quem julga as pessoas não tem tempo
para amá-las.”*

Madre Teresa de Calcutá

RESUMO

Machado, Carlos Henrique de Campos. *Influência dos Parâmetros de Deposição na Qualidade do Revestimento de Zinco/Cobalto*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2009. Dissertação (Mestrado).

O processo de deposição das ligas de zinco vem encontrando aplicações cada vez maiores na indústria de galvanoplastia, especificamente na produção de auto peças destinadas às empresas montadoras de veículos. Neste trabalho, o processo de deposição da liga Zn-Co foi estudado através da técnica de voltametria cíclica para identificar as regiões de potenciais para a deposição dos constituintes da liga. A seguir, foram simuladas variações composicionais e operacionais do eletrólito para deposição da liga Zn-Co, normalmente observadas em linhas de produção. Adicionalmente, além das variações do eletrólito, foram estudadas amostras de peças (ferro fundido nodular como substrato) obtidas em condições adversas de processamento. O objetivo foi estudar a influência desses parâmetros na composição final do depósito e na resistência à corrosão através de ensaios acelerados em câmara de névoa salina. O processo para deposição da liga Zn-Co apresentou boa estabilidade e baixa sensibilidade às variações de concentração que podem ocorrer no cotidiano de uma linha de produção. Os ensaios em célula de Hull mostraram que variações deliberadas de 2 g.L^{-1} a 8 g.L^{-1} de Co(II) no banho produzem depósitos com 0,6 % a 1,6 % de Co na liga. Na faixa recomendada de trabalho de 4 g.L^{-1} a 6 g.L^{-1} , obtém-se 0,9 % a 1,2 %. Os ensaios acelerados de corrosão em câmara de névoa salina mostraram que, mesmo nas condições mais improváveis de funcionamento, onde o teor de cobalto pode cair para 0,6 %, a camada resiste a mais de 500 horas de ensaio. Tempo de ensaio de 720 horas foi obtido quando $[\text{Zn(II)}]=46 \text{ g.L}^{-1}$ e $[\text{Co(II)}]=4,6 \text{ g.L}^{-1}$, ou seja, $[\text{Zn(II)}]/[\text{Co(II)}]=10$.

Palavras-chave: Eletrodeposição de metais, Eletrodeposição de ligas, Revestimentos metálicos, Liga Zn-Co, Propriedades de eletrodepósitos.

ABSTRACT

CAMPOS MACHADO, Carlos Henrique de. Influence of deposition parameters on the quality of Zinc/Cobalt made in industrial scale. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2008. Dissertação (Mestrado).

Zinc alloy coatings have found large application in the metal finishing industry, particularly for coating automotive parts. In this work, the deposition of Zn-Co process was characterized by cyclic voltammetry in order to identify the range of deposition potential of the alloy and its constituents. Then, variations of deposition parameters and bath composition were simulated in order to study their influence on the coating properties. In addition, beside plating variation, samples produced under unideal process condition were studied. The plating bath presented good stability and low sensibility to variations usually observed in the industrial production. Hull-cell experiments shown that, despite the deliberated changes in bath composition, cobalt concentration in the alloy is always within the range of 0,6 % to 1,6 %. Recommended values are from 0,9 % to 1,2 %. Salt spray tests shown that the Zn-Co coating lasted 500 h of test and, in the optimum deposition conditions, 720 h was obtained.

Key words: Electrodeposition of metals, electrodeposition of alloys, Zn-Co alloy, alloy coating properties.

Índice

LISTA DE FIGURAS	ii
LISTA DE TABELAS	iv
CAPÍTULO 1 – Introdução	1
CAPÍTULO 2 – Visão Geral do Processo de Eletrodeposição	3
2.1. Introdução.....	3
2.2. Velocidade e Eficiência do Processo de Eletrodeposição.....	6
2.3. O Potencial do Par Eletrodo/Solução.....	9
2.4. Polarização do Par M^{n+}/M	11
2.5. Eletrodeposição de Ligas.....	12
CAPÍTULO 3 – Revisão Bibliográfica: Processo para Deposição das Principais Ligas de Zinco	16
3.1. Eletrodeposição da Liga Zn-Fe.....	16
3.2. Eletrodeposição da Liga Zn-Co.....	18
3.3. Eletrodeposição da Liga Zn-Ni.....	21
CAPÍTULO 4 – Material e Métodos	24
CAPÍTULO 5 – Resultados e Discussão	27
5.1. Estudos Voltamétricos do Processo de Deposição da Liga Zn-Co.....	27
5.2. Influência dos Parâmetros de Eletrodeposição na Composição Final da Liga Zn-Co.....	34
5.3. Estudo da Deposição Anômala da Liga Zn-Co.....	38
5.4. Influência da Concentração de Cobalto no Banho sobre a Resistência à Corrosão da Liga Zn-Co.....	39
5.5. Resistência à Corrosão da Liga Cromatizada.....	42
5.6. Influência dos Demais Parâmetros de Processamento no Resultado Final do Revestimento.....	44
5.6.1. Relação de Causa e Efeito	50
CONCLUSÕES	52
REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	54

Lista de Figuras

Figura 2.1-Esquema simplificado de um tanque para eletrodeposição.....	5
Figura 2.2-Perfil de concentração iônica na interface eletrodo / solução.....	7
Figura 2.3-Possibilidades para as curvas de potencial/corrente para dois metais M_1 e M_2 para deposição da liga M_1-M_2	15
Figura 3.1-Porcentagem em massa de ferro na liga Zn-Fe em função da concentração de Fe(II) no eletrólito, para as densidades de correntes mostradas. Adaptada da ref. 18	18
Figura 3.2-Porcentagem em massa de Co na liga Zn-Co em função da densidade de corrente, para os eletrólitos ácido e alcalino.Adaptada da ref. 7.....	20
Figura 3.3-Teor de Ni na liga Zn-Ni em função da densidade de corrente para um eletrólito ácido livre de amônia. Adaptado da ref. 7.....	23
Figura 4.1-Vista planar de uma Célula de Hull.....	25
Figura 5.1-Voltamograma cíclico obtido para a redução e oxidação de zinco, registrado a 100 mV.s^{-1} , para a solução com a composição acima, sobre eletrodo de carbono vítreo.....	28
Figura 5.2-Voltamograma cíclico obtido para a redução e oxidação de zinco, registrado a 100 mV.s^{-1} , para a solução com a composição acima, sobre eletrodo de latão.....	29
Figura 5.3-Voltamograma cíclico obtido para o eletrólito contendo zinco e cobalto, registrado a 100 mV.s^{-1} . Eletrodo de carbono vítreo	30
Figura 5.4-Voltamograma cíclico obtido para o eletrólito contendo Zn e Co, registrado a 100 mV.s^{-1} , entre limites de potencial de $-0,4\text{V}$ a $-0,85\text{V}$. Eletrodo de carbono vítreo.....	32
Figura 5.5-Voltamograma cíclico obtido para o eletrólito contendo Zn e Co, registrado a 100 mV.s^{-1} , entre limites de potencial de $-0,30$ a $-1,45\text{V}$. Eletrodo de latão.	33
Figura 5.6-Variação do teor de cobalto na liga Zn-Co com a concentração de Co(II) no banho e com a densidade de corrente aplicada. $[\text{Zn(II)}] = 46 \text{ g.L}^{-1}$	36
Figura 5.7-Variação do teor de cobalto na liga Zn-Co com a concentração de Zn(II) no banho e com a densidade de corrente aplicada. $[\text{Co(II)}] = 5 \text{ g.L}^{-1}$	37
Figura 5.8-Tempo necessário ao aparecimento de corrosão vermelha na liga de Zn-Co em função da porcentagem de Co na liga e da concentração de cobalto no banho.....	41

Figura 5.9-Foto-micrografias do revestimento de Zn-Co apassivado em solução de Cr(III) após pouco mais de 1000 horas em câmara de névoa salina.....	43
Figura 5.10-Peça nº 1 antes do ensaio de corrosão acelerada em névoa salina.....	44
Figura 5.11-Peça nº 1 após 48 horas de ensaio de corrosão acelerada em névoa salina.....	45
Figura 5.12-Peça nº 1 após 504 horas de ensaio de corrosão acelerada em névoa salina.....	45
Figura 5.13-Gancheira danificada que causou o respingo sobre a peça nº 1.....	45
Figura 5.14-Peça nº 2 antes do ensaio de corrosão acelerada em névoa salina.....	46
Figura 5.15-Peça nº 2 após 48 horas de ensaio de corrosão acelerada em névoa salina.....	46
Figura 5.16-Peça nº 2 após 504 horas de ensaio de corrosão acelerada em névoa salina.....	46
Figura 5.17-Tanque com água de lavagem saturada, causando defeitos na cromatização.....	47
Figura 5.18-Peça nº 3 antes do ensaio de corrosão acelerada em névoa salina.....	47
Figura 5.19-Peça nº 3 após 48 horas de ensaio de corrosão acelerada em névoa salina.....	47
Figura 5.20-Peça nº 3 após 504 horas de ensaio de corrosão acelerada em névoa salina.....	48
Figura 5.21-Calha de proteção do barramento anódico danificada, causando respingos na Peça nº 3.....	48
Figura 5.22-Peça nº 4 antes do ensaio de corrosão acelerada em névoa salina.....	48
Figura 5.23-Peça nº 4 após 96 horas de ensaio de corrosão acelerada em névoa salina.....	49
Figura 5.24-Peça nº 4 após 216 horas de ensaio de corrosão acelerada em névoa salina.....	47
Figura 5.25-Falha no contato elétrico da gancheira, causando baixa penetração na peça analisada (camada abaixo do recomendado).....	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Composições de banhos para a deposição da liga Zn-Co (CROTTY e GRIFFIN, 1997).....	19
Tabela 3.2: Composições típicas de eletrólitos para a deposição da liga Zn-Ni e condições operacionais (CROTTY e GRIFFIN, 1997)	22
Tabela 5.1: Composições utilizadas nos ensaios e teor de cobalto resultante na liga para as regiões de alta, média e baixa densidade de corrente.....	35
Tabela 5.2. Razão de seletividade, R, em função da relação entre as concentrações de Zn(II) e Co(II) no banho para deposição da liga Zn-Co.....	39

Capítulo 1

Introdução

Os processos de eletrodeposição de ligas metálicas tornaram-se conhecidos desde meados do século XIX, principalmente para as ligas de cobre, onde os exemplos mais comuns são o latão e bronze. Ligas a base de ouro também podem ser consideradas como precursoras nesta área, pois muito cedo se descobriu que a adição de metais como níquel e cobalto aumentam a dureza deste metal precioso e, outros como prata e cobre, auxiliam na obtenção de depósitos com cores específicas (BRENNER, 1963). Porém, a maior parte dos eletrólitos para deposição de ligas exibiam composições que usavam o cianeto como complexante. Hoje em dia, os eletrólitos cianídricos têm dado lugar aos banhos ácidos aditivados, menos tóxicos e mais seguros para operação, reduzindo até mesmo o custo final da operação, pois a ausência de cianeto simplifica o tratamento de efluentes.

As ligas eletrodepositadas exibem propriedades superiores quando comparadas àquelas dos seus elementos constituintes. A adição de um ou mais elementos de liga aumenta a dureza, a resistência à abrasão e a resistência à corrosão. Estes benefícios têm sido observados nos revestimentos de zinco, um dos metais mais utilizados como camada protetiva em peças e componentes de base ferrosa. As camadas de ligas Zn-Fe, Zn-Ni e Zn-Co, bastante estudadas ultimamente (SILVA; BERTAZZOLI, 1994; BERTAZZOLI; PLETCHER, 1993), têm encontrado ampla aplicação junto aos setores industriais metal-mecânico e de auto-peças onde a resistência a corrosão é a propriedade mais importante (ZHANG, 1998). Adições destes metais ao zinco podem produzir revestimentos que resistem a mais de 400 horas de ensaio acelerado de corrosão em câmaras de névoa salina até exibir corrosão vermelha. Além disso, a dureza e a resistência ao desgaste da camada aumentam, principalmente quando o elemento de liga é o cobalto.

No Brasil, a indústria de autopeças demanda processos cada vez mais robustos e resistentes à corrosão, o que estimula a implantação de novas linhas preparadas para a eletrodeposição de ligas de zinco sobre substratos ferrosos, especialmente Zn-Ni e Zn-Co. As informações apresentadas nesse trabalho são especificamente voltadas à aplicação de Zn-Co sobre ferro fundido nodular, material comumente utilizado na fabricação de sistemas de freios e

que, comparado aos materiais em aço, apresenta maior complexidade técnica no processo de tratamento superficial.

Para obtenção das características de alto desempenho, o teor de cobalto na liga deve estar entre 0,5% e 1,2% (ENTHONE-OMI, 1999; SHARPLES, 1990). Concentração menor de cobalto não produz o efeito desejado, e a resistência à corrosão do revestimento pode ser comparada à do zinco puro. Teor superior a 1,2% não aumenta significativamente a resistência à corrosão e apresenta problemas para a fixação da camada de conversão de cromato na passivação que sucede o processo de deposição (CROTTY; GRIFFIN, 1997).

Como se observa, para a obtenção do efeito desejado, a faixa de concentração de cobalto na liga é muito estreita, e isso deve ser um fator a ser considerado no controle analítico dos banhos. A concentração dos íons metálicos, a relação $[Zn]/[Co]$ no banho, pH e condutividade precisam ser constantemente monitorados. Os parâmetros de processo exemplificados acima são facilmente controlados quando se trata de escala laboratorial ou até mesmo linhas piloto. Entretanto, quando se executa o processo de Zn-Co em uma linha de produção de alto volume, apenas o adequado controle analítico não basta para o sucesso da operação, pois uma grande quantidade de fatores interage simultaneamente, sendo esses os mais comuns: método, mão-de-obra, máquinas, meio ambiente, matéria-prima e meios de medição.

Considerando estes aspectos, neste trabalho foram simuladas variações composicionais e operacionais do eletrólito para deposição da liga Zn-Co, normalmente observadas em linhas de produção. Também foram observadas peças que tiveram influência dos fatores citados anteriormente e que não foram processadas sob as condições ideais. O objetivo foi estudar a influência na composição final do depósito e, além disso, verificar a performance contra a corrosão que foi obtida em função dessas alterações.

Como ferramentas analíticas foram usadas a voltametria linear, para a caracterização dos potenciais de redução dos metais, e a microscopia eletrônica de varredura, para verificar a composição e a estrutura dos depósitos. Além disso, amostras obtidas nas diferentes condições operacionais foram submetidas ao ensaio acelerado de corrosão em câmara de névoa salina. Os resultados foram analisados de forma a estabelecer a faixa ótima de trabalho da linha industrial de deposição da liga Zn-Co e ainda conhecer a influência de outros fatores que fazem parte do cotidiano das linhas de produção da indústria galvânica.

Capítulo 2

Visão Geral do Processo de Eletrodeposição

2.1. Introdução

Desde que os primeiros estudos de Faraday relacionaram a carga transferida com a quantidade de metal depositado, a eletrodeposição de metais pode ser considerada como a mais antiga área de estudo da eletroquímica experimental (FARADAY, 1834). As reações de eletrodo que dão origem a uma nova fase encontraram aplicações não só (i) na deposição catódica de metais, como também (ii) na formação anódica de camadas de óxidos, (iii) deposição de polímeros condutores, (iv) formação anódica de sais insolúveis, (v) eletrocatalise e (vi) na técnica de pinturas eletroforéticas.

A eletrodeposição de metais abrange uma classe de reações químicas que envolvem transferências de cargas, normalmente elétrons, através de uma interface metal / solução. O tipo mais simples desta classe de reações envolve a transferência de elétrons entre um metal e um íon em solução. No catodo, o elétron passa do metal à solução de maneira que a espécie eletroativa é reduzida, de acordo com a equação:



ou, como exemplo

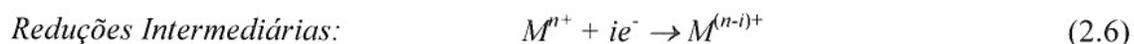
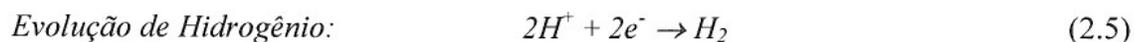
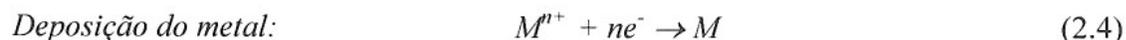


No anodo, os elétrons passam da solução ao metal, provocando a oxidação deste, como no caso dos anodos de zinco em banhos do mesmo metal:

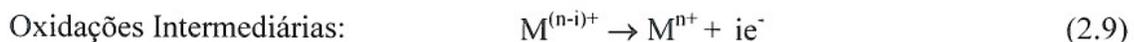
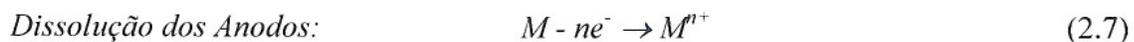


Industrialmente a eletrodeposição de metais é feita no interior de tanques que contêm o eletrólito (banho), as placas anódicas e os objetos que receberão a camada metálica, posicionados como catodos. Este conjunto é alimentado externamente por uma fonte retificada de tensão, de maneira que as reações químicas possam ocorrer. Tal arranjo é apresentado na figura 2.1. Durante o processo ocorrem várias reações simultâneas de oxidação ou redução e as mais comuns são:

REAÇÕES CATÓDICAS:



REAÇÕES ANÓDICAS



Das reações catódicas, a mais importante é a deposição do metal (equação 2.4) na superfície do catodo. Porém, alguns metais passam por um estágio reduzido intermediário (equação 2.6) antes da deposição. Como exemplo, podemos citar o cromo hexavalente, que passa por um estado trivalente antes da redução final. Como reação concorrente, a evolução de hidrogênio aparece no catodo (equação 2.5), resultado da redução da água.

Nas placas anódicas, a reação (2.7), de dissolução ou oxidação, é responsável pela reposição na solução do metal reduzido. Estágios intermediários de oxidação também podem ser observados (equação 2.9), como no caso dos anodos de estanho em eletrólitos alcalinos deste metal. O estanho passa por um estado bivalente no filme anódico antes de passar para a solução como Sn^{4+} . E, finalmente a evolução de oxigênio nos anodos aparece como consequência da oxidação da água.

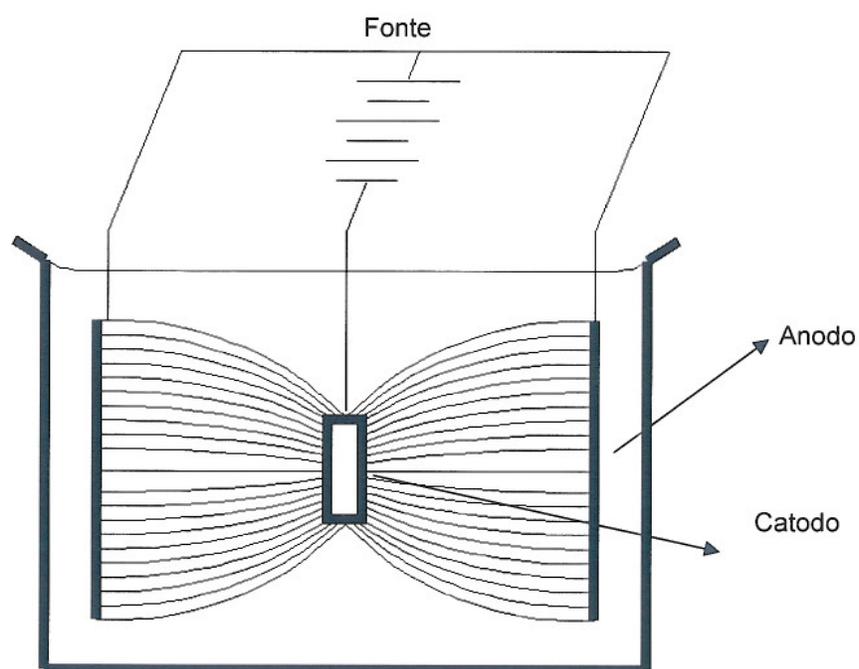
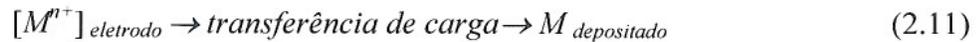
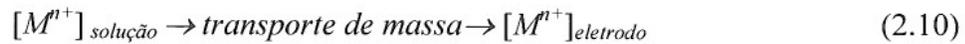


Figura 2.1 – Esquema simplificado de um tanque para eletrodeposição

2.2. Velocidade e Eficiência do Processo de Eletrodeposição

Durante a eletrodeposição, a conversão contínua do reagente em produto implica também na reposição contínua de íons na interface. Após a redução do íon ou de um número deles, outros precisam ser repostos de modo a manter a concentração iônica constante. Isto significa que os principais processos envolvidos, e que determinam a velocidade global da eletrodeposição são o transporte dos íons através da solução em direção à interface, e a velocidade da troca de elétrons neste mesmo local. Esquemáticamente temos (PLETCHER, 1991):



A velocidade global do processo de eletrodeposição será então determinada pela etapa mais lenta. Se a solução repõe prontamente os íons que se reduziram na interface, a velocidade da transferência de carga determina a velocidade da reação. Se, por outro lado, a velocidade desta última aumentar a ponto da solução ter dificuldades na reposição dos íons, cria-se um gradiente de concentração na interface, e a velocidade do transporte de íons passa a determinar a velocidade da reação, como etapa mais lenta. A figura 2.2 apresenta, de forma esquemática, a interface metal/solução e o comportamento da concentração iônica quando o transporte de massa influi na velocidade da reação. A variação da concentração cria uma camada de transporte por difusão (δ).

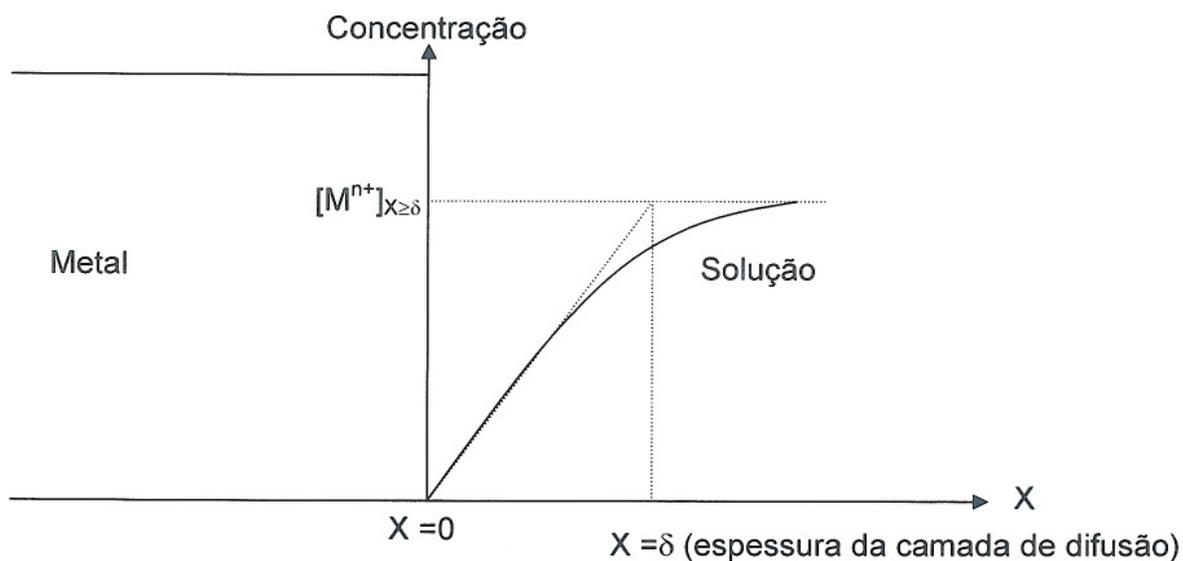


Figura 2.2 - Perfil de concentração iônica na interface eletrodo / solução

No caso do processo ser controlado pela velocidade da troca de elétrons (PLETCHER, 1991):

$$[M^{n+}]_{X \geq \delta} = [M^{n+}]_{X=0} \quad (2.12)$$

e a velocidade global será:

$$v = k [M^{n+}]_{\text{solução}} \quad (2.13)$$

onde k é a constante de velocidade da reação quando a transferência de elétrons determina a velocidade total. Quando o transporte de massa transforma-se na etapa controladora, a velocidade será proporcional ao gradiente de concentração na interface, ou seja (PLETCHER, 1991):

$$v = \frac{([M^{n+}]_{X=0} - [M^{n+}]_{X=\delta})}{\delta} D \quad (2.14)$$

onde D é o coeficiente de difusão dos íons através da camada de difusão de espessura δ .

Seja qual for a forma do controle da reação, a velocidade da reação, expressa em (1.13) ou (1.14), sempre poderá ser escrita de acordo com a lei de Faraday, ou :

$$v = \frac{i}{nF} \quad (2.15)$$

onde i_M é a densidade de corrente parcial de deposição do metal.

Quando vários processos estão envolvidos num processo do eletrodo, conforme as equações (2.4-6), a corrente total será dividida entre eles. Como consequência, a eficiência da eletrodeposição fica abaixo de 100%. A eficiência catódica (EC) para deposição de metais pode ser expressa como a razão entre a corrente total (i) e a corrente efetivamente convertida em metal depositado (i_M), ou seja:

$$EC = \frac{i_M}{i} 100\% \quad (2.16)$$

ou ainda,

$$EC = \frac{\text{carga.necessária.para.depositar.o.metal}}{\text{carga.total}} 100\% \quad (2.17)$$

Para o cálculo de eficiência catódica é necessário conhecer a espessura da camada depositada, ou massa do metal reduzido, o que pode ser feito através da equação (2.15) escrita de uma maneira mais familiar:

$$m = \frac{Eit}{F} \frac{EC}{100} \quad (2.18)$$

onde m = massa do metal depositada em g.cm^{-2} , E = equivalente eletroquímico do metal em g, i = corrente elétrica total em A/cm^2 , t = tempo de deposição e F é a constante de Faraday que pode ser usada como 96500 A.s, 1608 A.min ou 26,8 A.h. Ou ainda,

$$e = \frac{Eit}{FdA} \frac{EC}{100} \quad (2.19)$$

onde e = espessura do depósito em cm, d = densidade do metal em g.cm^{-3} e A = área catódica em cm^2 .

A estimativa da espessura depositada deve ser feita com cuidado, considerando o valor obtido como um valor médio. Isto porque a uniformidade do depósito está condicionada à distribuição de corrente ou das linhas de força do campo elétrico no interior do banho. Esta distribuição, por sua vez é função da geometria da peça. A densidade de corrente nas projeções e arestas é maior, provocando o aparecimento de depósitos mais espessos nestas regiões.

2.3. O Potencial do Par Metal/Solução

Quando um metal é imerso numa solução que contenha espécies ionizadas estabelece-se entre ambos uma diferença de potencial. Mas especificamente, quando a solução é composta dos íons do próprio eletrodo metálico esta diferença de potencial é relativa ao equilíbrio (BARD; FAULKNER, 1980):



onde k é a constante de velocidade das reações direta e inversa.

Um equilíbrio dinâmico se estabelece entre o par M^{n+}/M , de modo que $k_D = k_1$. A velocidade de redução é igual à velocidade de oxidação, e a corrente elétrica resultante é nula. Em termos de corrente elétrica (i) podemos escrever que:

$$i = i_D + i_I = 0 \quad (2.21)$$

onde as correntes catódicas e anódicas possuem sinais opostos. Como convenção, usaremos sempre a corrente catódica com sinal negativo. A magnitude destas correntes no equilíbrio é um importante parâmetro cinético chamado densidade de corrente de troca, i_0 , de maneira que:

$$i_o = -i_D = i \quad (2.22)$$

Ela é a medida da quantidade de carga elétrica trocada no equilíbrio. Note que a corrente de troca depende da concentração da espécie eletroativa em solução.

Nas condições acima, a diferença de potencial gerada na interface é considerada como o potencial de equilíbrio do par M^{n+}/M . Este potencial não pode ser medido diretamente senão com a ajuda de um eletrodo, de referência, cujo potencial de equilíbrio seja conhecido. Se um eletrodo metálico for imerso numa solução dos seus próprios íons, na concentração de 1M e temperatura de 25°C, o valor do potencial obtido é considerado como o potencial padrão de equilíbrio, E^0 .

Se voltarmos a considerar o equilíbrio expresso em (2.20), o potencial de equilíbrio do par M^{n+}/M é o potencial no qual nenhum dos processos (oxidação ou redução) é determinante. No entanto, quanto um potencial externo é aplicado, deslocando o equilíbrio e facilitando a reação direta ou reversa, pode-se observar correntes resultantes de oxidação ou redução. Este sobrevalor de potencial é conhecido como sobrepotencial (η), que é expresso como:

$$\eta = E - E_e \quad (2.23)$$

Por exemplo, o potencial padrão de equilíbrio do par Fe^{2+}/Fe é 0,44 V em relação ao eletrodo de hidrogênio. Se o sistema é tirado de seu equilíbrio através da aplicação de um potencial de -0,54 V, mais negativo, ter-se-á uma corrente de redução resultante da aplicação de um sobrepotencial de -0,10 V.

A situação exposta até aqui diz respeito a um metal imerso numa solução de seus próprios íons, nas condições padrão ou não. Nestes casos sempre é possível calcular um potencial de equilíbrio através da equação de Nernst (nesse caso, considerando, hipoteticamente, a ausência de água, pois, na prática, a água participa das reações). Em outras situações como, por exemplo, na deposição de níquel sobre aço, qual o potencial de equilíbrio do par $Ni^{2+}/Aço$ que deve ser tomado como referencial para início do processo de deposição. Na impossibilidade de cálculo, é sempre possível medi-lo em relação a um eletrodo de referência. Uma vez iniciada a eletrodeposição o aço se reveste de níquel e voltamos a uma situação conhecida, com reação ocorrendo através do par Ni^{2+}/Ni .

2.4. Polarização do Par M^{n+}/M

Quando um potencial é aplicado sobre um metal imerso num eletrólito, observa-se o aparecimento de uma corrente elétrica, que também indica a velocidade da reação do eletrodo. A aplicação de um sobrepotencial sobre o equilíbrio do par M^{n+}/M é chamada de polarização. Como já foi visto, sobrepotenciais negativos dão origem a correntes de redução e vice-versa. A cada valor de sobrepotencial corresponde um valor de corrente determinado pela equação de Butler-Volmer e suas aproximações (GREEF, PEAT, et al. 1990). Quando o sobrepotencial aplicado é tal que a velocidade do processo é controlada pela transferência de elétrons na interface, então o par i/η se relaciona da seguinte forma:

$$i = i_0 \frac{nF}{RT} \eta \quad \text{para } \eta < 10 \text{ mV} \quad (2.24)$$

$$i = i_0 \left\{ \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} \eta\right) - \exp\left(\frac{-\alpha nF}{RT} \eta\right) \right\} \quad \text{para } 10 \text{ mV} \leq \eta \leq 60 \text{ mV} \quad (2.25)$$

$$i = i_0 \exp\left(\frac{-\alpha nF}{RT} \eta\right) \quad \text{para } \eta > 60 \text{ mV até } 0,01 i_L \quad (2.26)$$

Até 60 mV a variação do potencial não provoca grandes aumentos de correntes. Após esse valor, pequenos aumentos de sobrepotencial representam grandes variações de corrente. Até aqui, os sobrepotenciais impostos ao sistema são conhecidos como sobrepotenciais de ativação (η_A). Nesta fase, diz-se que o sistema está polarizado por ativação e a corrente elétrica é resultante apenas da troca de elétrons na interface. Quando a velocidade do processo aumenta a ponto de haver um decréscimo de concentração da espécie eletroativa na interface, observa-se o aparecimento de uma camada de transporte por difusão. Neste momento a troca de elétrons na interface deixa de ser a etapa lenta e a velocidade de reposição ou difusão dos íons passa a controlar o processo. O par metal/solução polariza-se devido ao gradiente de concentração na camada de difusão. O sobrepotencial responsável pelo transporte de massa é então conhecido como sobrepotencial de concentração (η_C). Nesta situação a relação i/η é expressa como (LEVICH, 1962):

$$\frac{i i_L}{i_L - i} = i_0 \exp\left(-\frac{cnF}{RT}\right)\eta \quad \text{para } 0,01 i_L < i < i_L \quad (2.27)$$

Numa situação limite, a concentração da espécie eletroativa na interface tende a zero. Nesse caso, a corrente atinge um valor limite, ou seja,

$$i_L = nF \frac{D}{\delta} [M^{n+}] \quad \text{para } i = i_L \quad (2.28)$$

Um aumento do sobrepotencial potencial não provoca qualquer alteração na corrente que já atingiu seu valor limite, i_L . O sistema está, então, totalmente polarizado por concentração. A corrente limite, dada pela expressão (2.28), pode ser calculada igualando as expressões (2.14) e (2.15), tomando $[M^{n+}]_{x=0} = 0$.

Em termos práticos, um eletrólito comercial, com metal bivalente em solução, trabalha com concentrações próximas a 1,0 M. Se considerarmos que o coeficiente de difusão para maioria dos metais é de $10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ e δ varia na faixa de 10^{-3} cm a 10^{-2} cm , então a corrente limite está compreendida no intervalo entre $0,2 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ a $2 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$. No entanto dificilmente encontrar-se-a um banho comercial que opere com correntes maiores que $0,05 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, ou seja, bem aquém da corrente limite. A razão é relativa à qualidade do depósito. À medida que se aproxima da corrente limite, o depósito torna-se manchado, poroso e com partículas grosseiras, desqualificando-o do ponto de vista estético e na sua capacidade de proteger o substrato.

2.5 Eletrodeposição de Ligas

As ligas eletrodepositadas mostram melhor desempenho em muitas aplicações quando comparadas com depósitos dos seus constituintes individuais. Camadas de liga apresentam granulação mais refinadas, melhores propriedades mecânicas de dureza e resistência ao desgaste.

A co-deposição de pequenas quantidades de outro metal pode melhorar a resistência à corrosão e conferir propriedades ópticas, elétricas e magnéticas, permitindo uma ampla faixa de novas aplicações para as ligas eletrodepositadas. A literatura disponível sobre eletrodeposição de ligas é grande e foi amplamente revisada no passado (BRENNER, 1963), de maneira a reunir um

grande número de informações com respeito à composição dos banhos, parâmetros operacionais e propriedades das camadas. Apesar de constituir-se numa área ativa de pesquisa, poucos trabalhos têm tentado obter informações sobre os mecanismos da co-deposição de metais. Neste campo, uma das perguntas mais importantes permanece sem resposta de caráter geral: qual a composição resultante de uma liga sendo depositada a partir de um eletrólito de composição, temperatura, densidade de corrente e pH conhecidos.

A resposta poderia vir, em princípio, da análise das curvas de polarização teórica dos metais, cuja previsão baseia-se no conhecimento do potencial de equilíbrio reversível do par M/M^{n+} , no valor das correntes de troca (I_0) e corrente limite (I_L) do processo. A figura 2.3 mostra algumas possibilidades para as curvas de polarização teórica de dois metais M_1 e M_2 , que podem ser utilizadas para a estimativa da composição final de uma liga binária. As curvas representadas nesta figura são pares de pontos I-E que começam no potencial de equilíbrio (onde $I = 0$), e terminam no valor da corrente limite da deposição. No início a curva representa a redução catódica controlada pela velocidade da troca de elétrons, e na parte final a deposição controlada pela velocidade do transporte de massa no eletrólito. A porção central estaria, então sujeita a um controle misto. Na parte (A), os metais M_1 e M_2 , têm corrente de trocas semelhantes, M_1 , é mais nobre, e a curva da esquerda é diferente da direita apenas pelo valor da corrente limite. Na parte (B), o metal M_1 tem uma cinética lenta (I_0 menor) que M_2 . E, na parte (C) o metal M_2 é o que apresenta o menor corrente de troca. Considerando a porção da esquerda da parte (A) da figura 2.3, a composição de uma liga eletrodepositada poderia ser obtida levando-se em conta o potencial de deposição E. Este potencial corresponde a uma corrente I_1 para o metal M_1 , e I_2 , para M_2 . De acordo com a lei de Faraday a massa depositada de cada material é $m = Eit/F$, onde t é o tempo de deposição e E, o equivalente eletroquímico. Neste caso a composição ou a fração em peso do metal M_1 na liga vem dada por:

$$X_1 = \frac{E_1 I_1}{E_1 I_1 + E_2 I_2} \quad (2.29)$$

A partir do potencial E' , o metal M_1 atingiu sua corrente limite. Isto significa que, a partir deste ponto, o aumento do potencial provoca um aumento na corrente total, o que implica em um aumento apenas em I_2 , pois I_1 já atingiu seu valor limite. Portanto aumentar o potencial acima de E' é aumentar a concentração de M_2 na liga. Usando a mesma análise para a porção esquerda da

parte (B) da figura 2.3, temos um ponto de intersecção das curvas onde $I_1 = I_2$. Para potenciais menores que E , $I_1 > I_2$, e maiores que E , $I_1 < I_2$. Os valores dos potenciais de equilíbrio (E°) dos metais M_1 e M_2 podem ser alterados, de maneiras a produzir as composições desejadas. É possível deslocar estes valores na direção positiva ou negativa. Para cada ordem de grandeza reduzida na concentração, o potencial de equilíbrio desloca - se negativamente em $0,059/n$ Volts.

O deslocamento positivo se faz aumentando a concentração. Isto tem efeitos limitados superiormente pelo limite de solubilidade dos sais. Para a modulação de composições das ligas, o uso de complexantes é bastante difundido, deslocando as curvas para valores mais negativos de potencial, ou seja, aumentando os sobrepotenciais de deposição para um dado metal. Complexantes como fosfato, cianeto, amônio ou cloreto são freqüentemente utilizados na composição de eletrólitos comerciais (WEST, 1970). Artíficos como os apresentados, de mudança de concentração do metal ou complexação, dão origem aos processos de deposição anômala. Em uma eletrodeposição, ao se depositar dois ou mais metais, o metal mais nobre tende a se depositar preferencialmente. A deposição anômala é caracterizada pelo fato do metal menos nobre depositar-se preferencialmente, conforme tem sido relatado na literatura para as ligas de Zn-Ni (SILVA; BERTAZZOLI, 1994; MIRANDA, et al., 1996; MIRANDA, et al., 1997), Fe-Co (BERTAZZOLI; PLETCHER, 1993), Zn-Co (MACHADO, et al., 2000) e Zn-Fe (DIAZ, et AL., 2002).

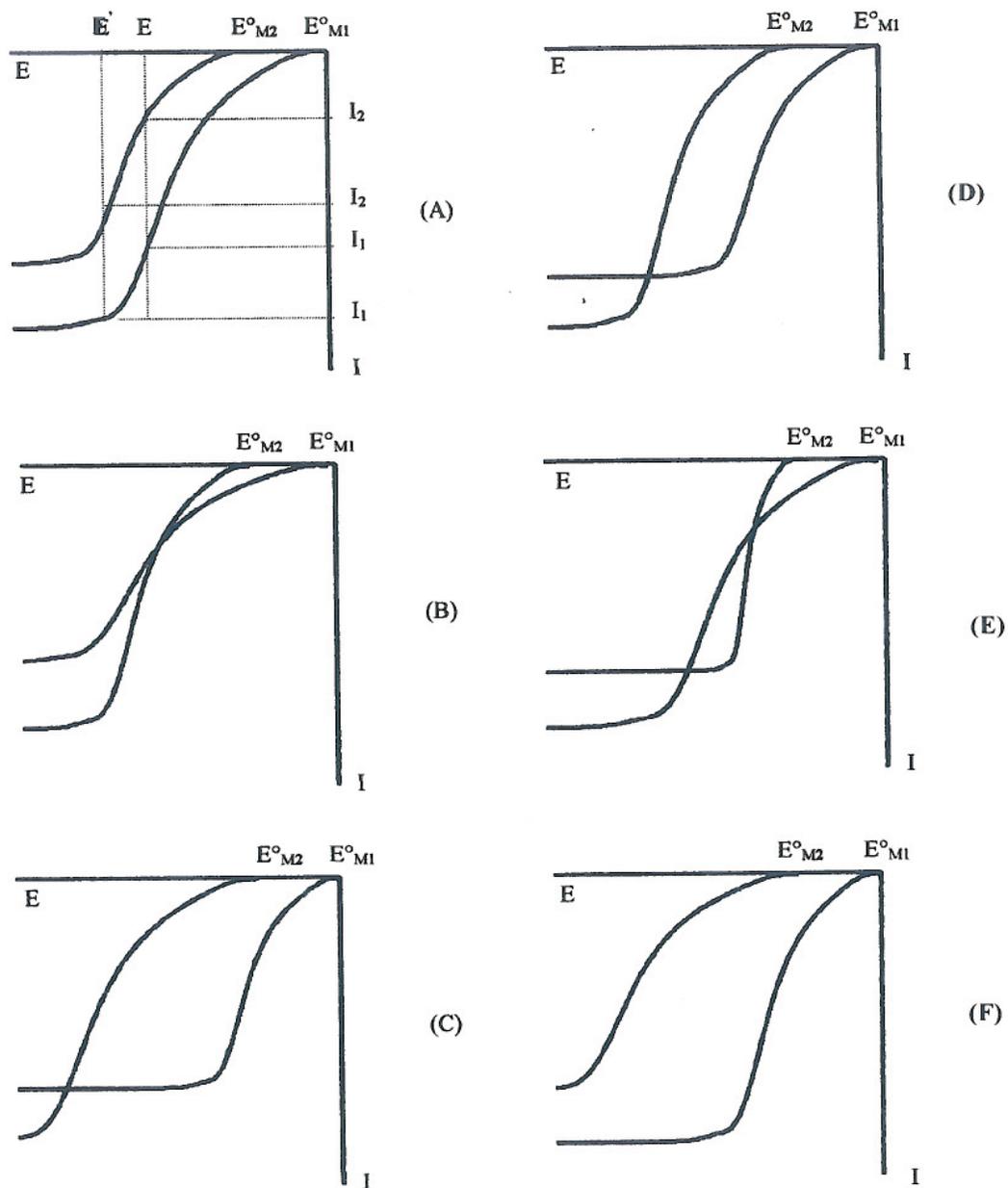


Figura 2.3. Possibilidades para as curvas de potencial/corrente para dois metais M_1 e M_2 para deposição da liga M_1-M_2 .

Capítulo 3

Revisão Bibliográfica: Processos para Deposição das Principais Ligas de Zinco

3.1. Eletrodepósitos da Liga Zn-Fe

O primeiro processo de deposição da liga zinco/ferro é citado por Brenner (1963). Desde então, desenvolveu-se uma larga gama de banhos à base de sulfatos, cloretos e cianetos.

Os processos visando a obtenção de revestimento Zn-Fe atualmente são baseados em eletrólitos alcalinos e não cianídricos, compostos basicamente de soda, zinco, ferro, um sistema complexante para solubilizar o ferro e os aditivos necessários para a obtenção de um depósito uniforme e brilhante (NATORSKY, 1992).

Os depósitos apresentam de 0,3 % a 0,9 % em massa de ferro. Como na maioria dos eletrodepósitos de zinco, sobre o revestimento é aplicada uma camada de cromatizante para aumentar a resistência à corrosão e formação da corrosão branca. Peças com 8 μm de Zn-Fe cromatizadas submetidas a ensaios de névoa salina resistem 200 horas até o surgimento de corrosão branca e 1000 horas até a corrosão vermelha. Outro dado importante é que Zn-Fe, assim como Zn-Co, apresentam boa resistência a combustíveis a base de etanol, apresentando inclusive resultados comparáveis ao do aço inoxidável, a um custo menor (NATORSKY, 1992). Algumas das aplicações dos revestimentos Zn-Fe incluem componentes do sistema de combustível, componentes do chassi, etc.

Depósitos de Zn-Fe obtidos por eletrodeposição apresentam as seguintes vantagens: possuem boa soldabilidade, excelente resistência à corrosão e aços para estampagem profunda podem ser revestidos, sem perda de propriedades. Além disto, a liga pode ser obtida com uma grande faixa de composição. (ADANIYA, et al., 1985).

Ligas Zn-Fe apresentam um desempenho superior a revestimentos de Zn puro contra a corrosão, porque ao introduzir-se Fe no revestimento de Zn desloca-se o potencial de equilíbrio para valores mais positivos, aumentando sua resistência à corrosão. Porém, para valores maiores que 0,8% de ferro na composição do depósito, a resistência à corrosão começa a diminuir (LOAR, et al, 1991). No entanto, os revestimentos de Zn-Fe podem ser usados com objetivos diferentes. O primeiro é a obtenção de uma camada com teores menores que 0,8% de Fe, com

posterior apassivação em soluções crômicas. Este conjunto de camadas funciona como revestimento de sacrifício e, em geral, é usado como acabamento final. Para a obtenção de teores de ferro na faixa acima, o eletrólito usado é alcalino sem cianeto, com a composição abaixo (KALANTARY, 1991):

Zn(II) (adicionado como ZnO)	12 g.L ⁻¹
Fe(II) (adicionado como sulfato ferroso)	80 mg.L ⁻¹
NaOH	150 g.L ⁻¹
Anodo	aço
Temperatura de operação	25°C

A segunda forma de utilização é específica da indústria automobilística onde o revestimento tem a função de conferir resistência à corrosão e servir como base de ancoragem para tintas. Segundo Botari e Branche (1989) e Adaniya et al (1985), o revestimento de zinco/ferro é usado como camada dupla, a primeira com 20% de Fe, e a segunda, com 50% de Fe, é mais espessa e tem como papel melhorar a adesão de tintas. Suas principais propriedades são a excelente base para aderência da pintura e alta resistência à corrosão.

Para a obtenção de teores tão altos de ferro no depósito, o eletrólito usado é ácido, e a composição pode ser observada abaixo (KALANTARY, 1994):

ZnSO ₄	500 g.L ⁻¹
FeSO ₄	250 g.L ⁻¹
Na ₂ SO ₄	30 g.L ⁻¹
(NH ₄) ₂ SO ₄	100 g.L ⁻¹

Para a obtenção de quantidades tão altas de ferro no depósito, a concentração de ferro no eletrólito, bem como as densidades de corrente utilizadas são mais altas. A figura 3.1 relaciona a quantidade de ferro obtida no depósito com a concentração desse íon metálico no eletrólito para as várias densidades de corrente.

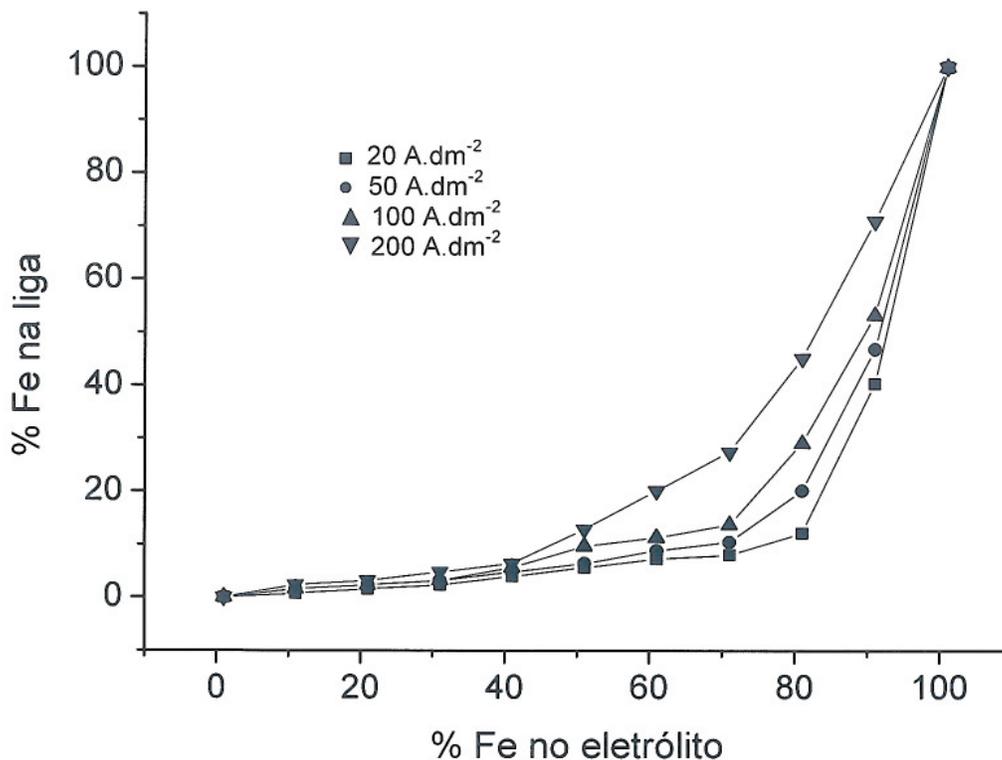


Figura 3.1. Porcentagem em massa de ferro na liga Zn-Fe em função da concentração de Fe^{2+} no eletrólito, para as densidades de correntes mostradas. (NATORSKY, 1992)

3.2. Eletrodeposição da Liga Zn-Co

A liga zinco-cobalto pode ser depositada a partir de banhos ácidos ou alcalinos. A composição dos banhos é similar à dos banhos para a deposição de zinco, porém, com a adição de um complexante para o cobalto. A composição da liga que fornece a melhor resistência à corrosão deve conter de 0,4% a 1,0% de cobalto (SHARPLES, 1990; NATORSKY, 1992; MACHADO, et al. 2000). Teores menores de cobalto não produzem o efeito desejado, e a resistência à corrosão do revestimento pode ser comparada à do zinco puro. Teores superiores a 1,2% não aumenta significativamente a resistência à corrosão e apresenta problemas para a fixação da camada de conversão de cromato aplicado após o processo de deposição.

O eletrólito ácido apresenta a vantagem inerente a todos os processos ácidos que é a aderência em ligas ferrosas fundidas, endurecidas por tratamentos térmicos de têmpera ou

tratamentos termoquímicos de cementação ou carbonitreção. Dependendo da velocidade de deposição exigida, o eletrólito ácido pode ser formulado sem amônia como complexante, com baixa ou alta concentração de amônia. O uso em tambores rotativos exige concentrações altas de amônia. A tabela 1 mostra as composições dos banhos para a deposição da liga Zn-Co.

Tabela 3.1 Composições de banhos para a deposição da liga Zn-Co (CROTTY e GRIFFIN, 1997)

Composição típica do eletrólito ácido	
Zn(II) [*] (g.L ⁻¹)	44
Co(II) [*] (g.L ⁻¹)	6
Ácido bórico (g.L ⁻¹)	18-22
KCl (g.L ⁻¹)	184
NH ₄ Cl (g.L ⁻¹)	8-10
pH	4,8-5,3
Temperatura (°C)	35-40
Anodos	Zn
Composição típica do eletrólito alcalino	
Zn(II) ^{**} (g.L ⁻¹)	12
Co(II) [*] (g.L ⁻¹)	60
NaOH (g.L ⁻¹)	145
pH	12
Temperatura (°C)	25-30
Anodos	aço
Resfriamento	necessário

* adicionado como cloreto

** adicionado como ZnO

Para o eletrólito ácido, a amônia é adicionada quando necessário, na concentração de 4-8 gL⁻¹. Para as densidades de corrente mostradas na figura 1, o eletrólito ácido produz ligas com concentrações de cobalto de 0,4 % a 0,6 % (CROTTY; GRIFFIN, 1997).

Uma composição típica de um eletrólito alcalino também é mostrada na tabela 3.1. A vantagem do processo alcalino é a obtenção de um depósito com concentração de cobalto

constante, em torno de 0,8%, independente da densidade de corrente, conforme se observa na figura 3.2.

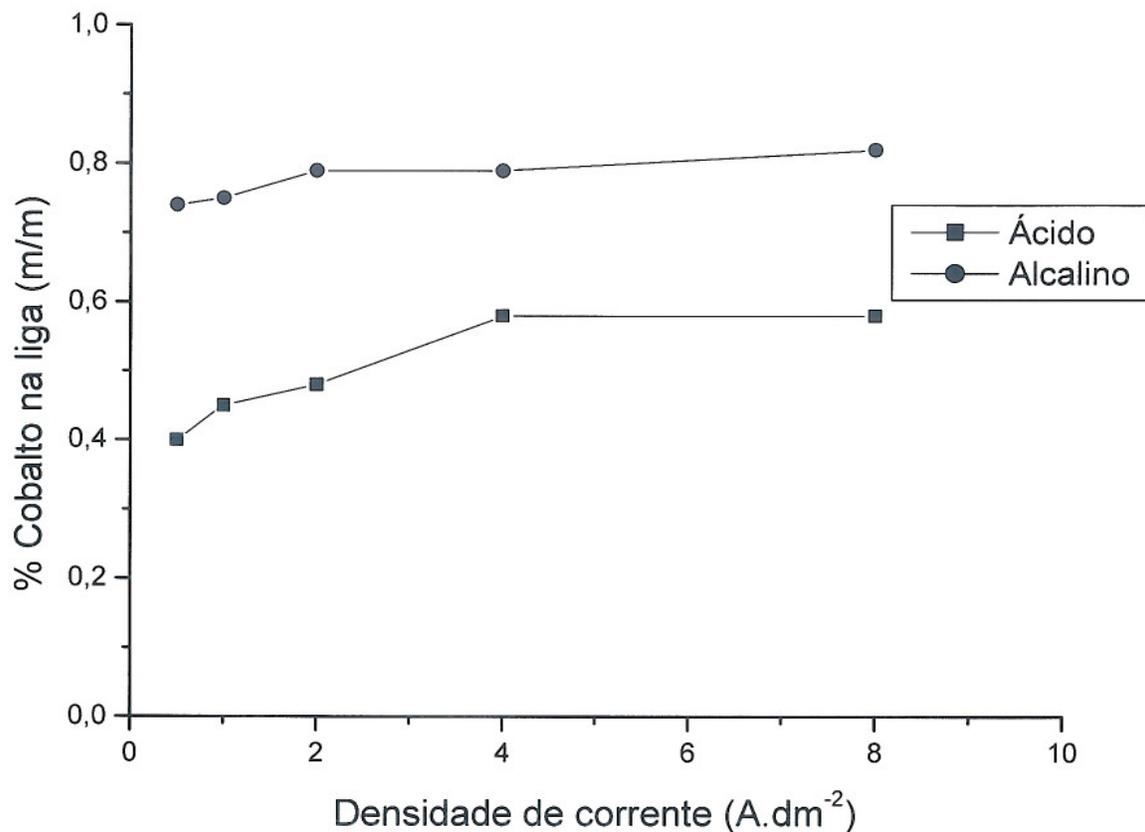


Figura 3.2. Porcentagem em massa de cobalto na liga Zn-Co em função da densidade de corrente, para os eletrólitos ácido e alcalino. (DIAZ, S; MIRANDA, F. J. et al. 2002)

A literatura disponível é controversa sobre a resistência à corrosão das camadas de zinco-cobalto. Short e colaboradores (1991) conduziram um estudo utilizando a técnica de polarização linear em ácido sulfúrico 0,1 M. Foram estudados depósitos contendo 0,3 %, 0,5 %, 1,0 %, 4,6 %, 7,5 %, 10,5 % e 19,5 % de cobalto preparados em laboratório. O potencial de corrosão das amostras contendo acima de 4,6% de Co eram todas similares aos do zinco puro. Acima de 10%, o potencial de corrosão deslocou-se para valores mais nobres, perdendo o caráter de revestimento de sacrifício. As correntes de corrosão para todos os teores de Co foram similares àquelas do zinco puro, exceto para aquelas com teor menor que 1,0 %, sendo esta a de

menor valor. Os autores mostraram que, em ensaios acelerados de corrosão em névoa salina, o melhor desempenho foi para as ligas com 11 % e 14 % de Co.

Kume (1990) usou uma liga com 4,8 % de Co obtida em banho alcalino, com resistência à corrosão vermelha superior a 400 h, enquanto Smart e Wake (1994) usaram ligas com 0,8 % e 1,0 %, destacadas como as mais resistentes à corrosão.

A patente de Verberne e Hadley (1986) usa porcentagens menores de cobalto, de 0,15 % a 0,35 %, enquanto Geduld (1988) relatou que a liga com 10 % resiste 2184 h em câmara de névoa salina.

Embora os resultados não permitam uma avaliação mais consistente sobre qual seria a concentração ótima de cobalto na liga, o processo ora comercializado no Brasil (ENTHON-OMI, 1999) aponta para a liga com porcentagens menores de 1% como aquela que oferece o melhor desempenho.

3.3. Eletrodeposição da liga Zn-Ni

A liga de Zn-Ni difere das ligas Zn-Co e Zn-Fe discutidas até agora. Primeiro porque a porcentagem do elemento de liga é mais alta e atinge a faixa de 7 % a 13 %. Em segundo lugar porque a resistência à corrosão é consideravelmente mais alta. Uma das primeiras patentes relativas ao processo de deposição da liga Zn-Ni é de 1947 (SCHANTZ, 1947) quando Schantz adicionou um sal de níquel a um eletrólito convencional de zinco ácido. O processo continha ácido acético para a estabilização do pH e operava a 50 °C. O depósito obtido continha 15 % de níquel. No entanto a camada apresentava altos índices de tensões internas, que causavam rachaduras e problemas de aderência. Na década de 1980, devido às exigências da indústria automobilística, o desenvolvimento de eletrólitos para a deposição da liga Zn-Ni foi retomado. Hoje, o sistema Schanz (1947), usa sais de zinco e níquel (cloreto ou sulfato), ácido bórico ou acético como tamponantes, e micro-adições de compostos orgânicos com a função de abrillantadores e niveladores. Alguns eletrólitos usam amônia como complexante para o níquel.

O eletrólito alcalino usa óxido de zinco e um sal de níquel, hidróxido de sódio ou potássio. A porcentagem de níquel na liga obtida no processo alcalino é menor, assim como a resistência à corrosão. Por isso, o banho ácido tem sido mais utilizado. A tabela 3.2 mostra as composições típicas de eletrólitos para deposição da liga Zn-Ni.

Tabela 3.2: Composições típicas de eletrólitos para a deposição da liga Zn-Ni e condições operacionais (CROTTY e GRIFFIN, 1997).

Eletrólito ácido para deposição da liga Zn-Ni	
ZnCl ₂ (g.L ⁻¹)	83
NiCl ₂ (g.L ⁻¹)	40
KCl (g.L ⁻¹)	210
H ₃ BO ₃ (g.L ⁻¹)	25
pH	5,5
Temperatura (°C)	Ambiente
Anodos	Zinco
Eletrólito ácido com amônia para deposição da liga Zn-Ni	
ZnCl ₂ (g.L ⁻¹)	50
NiCl ₂ (g.L ⁻¹)	60
NaCl (g.L ⁻¹)	200
NH ₄ Cl (g.L ⁻¹)	30
pH	4,5
Temperatura (°C)	40
Anodos	Zn-13%Ni
Eletrólito alcalino para deposição da liga Zn-Ni	
Zn(II)* (g.L ⁻¹)	12
Ni(II)** (g.L ⁻¹)	1,5
NaOH (g.L ⁻¹)	120
Temperatura (°C)	ambiente
Anodos	zinco

Estudos mostram que o teor ótimo de níquel na liga é de 10 % a 12 % (FRATESI, et al. 1980; LIN; SELMAN, 1993). Esta concentração combina a maior resistência à corrosão, mantendo o caráter de revestimento de sacrifício da liga. Acima dessa porcentagem, a liga Zn-Ni torna-se mais nobre que a maioria das bases ferrosas (SILVA; BERTAZZOLI, 1994; NATORSKY, 1992; PHAN, et al. 1991). A porcentagem de níquel na liga depende, entre outros

parâmetros, da densidade de corrente aplicada. A figura 3.3 apresenta a relação entre a corrente de deposição e a quantidade resultante de Ni na liga (CROTTY; GRIFFIN, 1997).

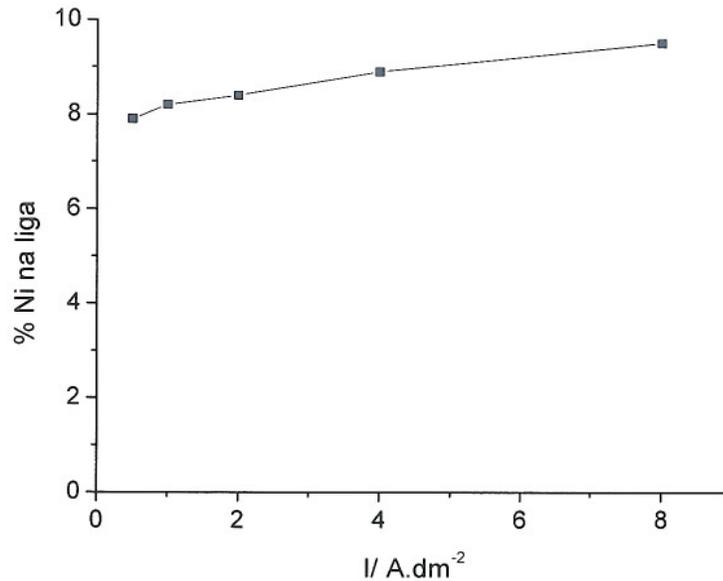


Figura 3.3. Teor de Ni na liga Zn-Ni em função da densidade de corrente para um eletrólito ácido livre de amônia. (DIAZ, S; MIRANDA, F. J. et al. 2002).

Como se pode observar na figura 3.3, a porcentagem em massa do níquel na liga Zn-Ni, obtida através do processo ácido varia muito pouco independentemente da densidade de corrente. Isto significa que o processo pode ser usado onde se exigem velocidades maiores de deposição usando maiores densidades de corrente.

Capítulo 4

Material e Métodos

A composição recomendada para o funcionamento deste eletrólito (banho comercial da empresa Enthone) é de (42-46) g.L^{-1} de Zn(II) como cloreto, (4-6) g.L^{-1} de Co(II) como cloreto, (23-25) g.L^{-1} de ácido bórico e (220-260) g.L^{-1} de cloreto de potássio, além dos aditivos orgânicos. O pH recomendado é de 5,2, acertado com solução de HCl ou KOH (ENTHONE-OMI, 1999; MACHADO, et al. 2000).

Os estudos voltamétricos foram feitos para a determinação dos potenciais onde ocorrem as reações de redução dos íons metálicos e de oxidação da camada depositada. Para isso, usou-se uma solução contendo 44 g.L^{-1} de Zn(II) como cloreto, 5 g.L^{-1} de Co(II) como cloreto, 24 g.L^{-1} de ácido bórico e 220 g.L^{-1} de cloreto de potássio. Para o estudo do processo de redução e de oxidação do cobalto, usou-se a mesma solução de onde se retirou o sal de zinco. Porém, manteve-se a mesma condutividade através da adição de KCl.

Neste experimento foi usado um eletrodo de carbono vítreo cilíndrico, com as laterais isoladas por um filme de resina epóxi, e as medidas foram feitas na seção transversal com área circular de $0,12 \text{ cm}^2$. Um cilindro de latão 70/30 também foi usado com o mesmo objetivo, sendo a área transversal de $0,28 \text{ cm}^2$. Na célula eletrolítica, foram acomodados, além do eletrodo de trabalho, o contra-eletrodo de platina e um eletrodo de referência de calomelano em KCl saturado. Estes experimentos foram comandados por um potenciostato Autolab PGSTAT30.

Na segunda parte deste trabalho os depósitos foram obtidos em Célula de Hull, usando painéis do mesmo latão 70/30. A Célula de Hull tem sido um dos instrumentos práticos mais utilizados no controle de banhos para a deposição de metais e ligas (BRENNER, 1963). Os painéis obtidos permitem estabelecer uma relação entre a densidade de corrente com a morfologia e composição dos eletrodepósitos. Além disso, permitem o controle da eficiência de aditivos orgânicos como abrilhantadores e molhadores nas regiões de baixa, média e alta densidades de corrente (MATLOSZ, et al. 1987). A Célula de Hull apresenta um formato trapezoidal, na qual o catodo forma um ângulo oblíquo com o anodo, conforme a figura 4.1. O volume interno é de

267 ml. Pela distância variável entre anodo e catodo é possível estabelecer uma faixa contínua de variação de corrente de deposição, simulando as várias regiões convexas, côncavas e arestas de uma peça real. Apesar de ser um instrumento prático muito antigo, tem sido usada até recentemente para apoiar algumas evidências experimentais em estudos científicos (MATLOSZ, et al., 1987; MADORE, et al., 1992; CERNE, et al., 1994).

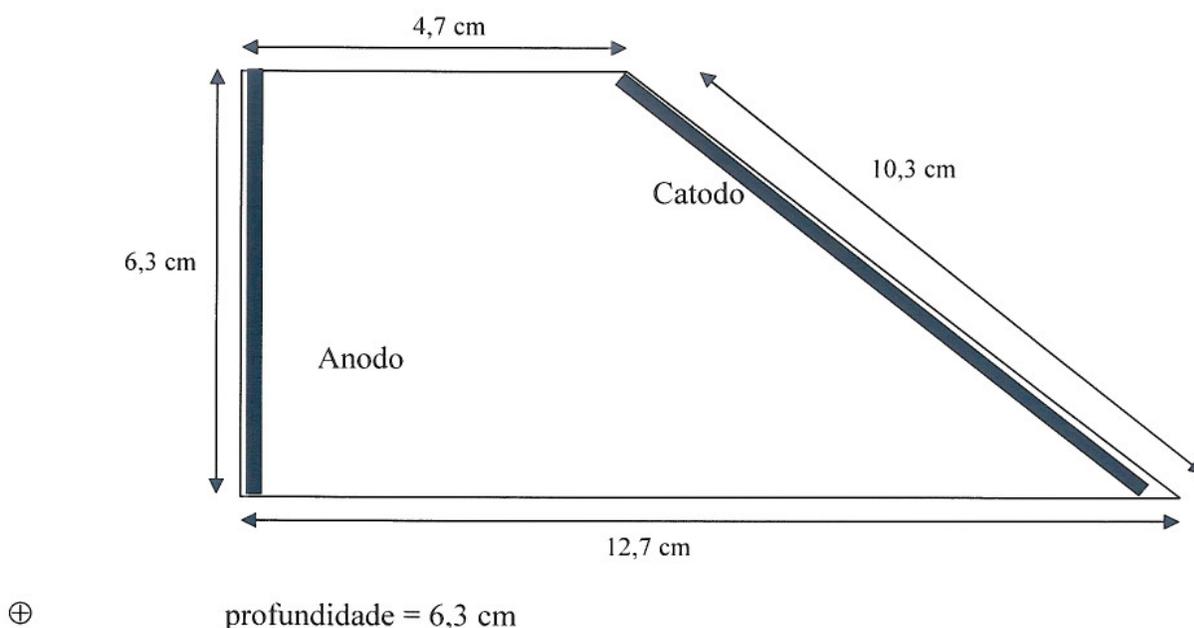


Figura 4.1. Vista planar de uma Célula de Hull.

Os catodos de latão foram previamente lixadas com lixa de grana #1200 e polidas com solução de alumina 1 μm . A seguir, foram desengraxados em detergente, acetona em ultra-som por 5 minutos, e decapadas em HCl 30%.

Na Célula de Hull, os anodos foram de zinco puro e o eletrólito foi agitado com fluxo de ar. A corrente utilizada foi de 2 A.dm^{-2} (20 mA.cm^{-2}) com tempo de deposição de 10 minutos. Após este tempo, os painéis foram lavados e secos. Para análise, retirou-se amostras em forma de discos (1 cm^2) a meia altura do painel. Pela posição de amostragem pode-se dizer que os valores médios de densidade de corrente eram da ordem de $0,5 \text{ A.dm}^{-2}$ na região de baixa, $2,5 \text{ A.dm}^{-2}$ na região de média e 6 A.dm^{-2} na região de alta.

Para os experimentos realizados nesta etapa do trabalho, variou-se a concentração de Co(II) usando (2, 5 e 8) g.L^{-1} , mantendo a concentração de Zn(II) fixa em 46 g.L^{-1} . A seguir,

mantve-se a concentração de Co(II) em 5g.L^{-1} para concentrações de zinco de (30, 42, 46 e 55) g.L^{-1} . O objetivo foi verificar a influência das oscilações de composição do banho na composição final da liga. Em todos os ensaios realizados com Célula de Hull, as porcentagens de aditivos orgânicos da solução foram as mesmas das aplicadas em linha de produção (banho completo).

O teor de Zn e Co na liga foi analisado através de um microscópio eletrônico de varredura Jeol J-840, com acessório para análise por energia dispersiva (EDS).

Para os ensaios de acelerados de corrosão em câmara de névoa salina, foram retiradas amostras diretamente da linha de produção onde o teor de zinco foi mantido constante ($46,2 \pm 0,8$) g.L^{-1} e o de cobalto entre (3,3 e 5,6) g.L^{-1} , o que significou um teor de cobalto na liga variando entre 0,63% e 1,1%. Estes ensaios foram realizados de acordo com o procedimento descrito em norma ASTM (1989).

Para finalizar, foram selecionadas amostras retiradas da linha de produção quando esta operava dentro das condições ótimas recomendadas pelo fornecedor do processo, ou seja, 45g.L^{-1} de Zn(II) como cloreto, 5g.L^{-1} de Co(II), (23-25) g.L^{-1} de ácido bórico e 220g.L^{-1} de cloreto de potássio, com pH 5. Estas amostras foram lavadas para a passivação do revestimento. Como passivador, foi usado o processo contendo Cr(III) de cor negra, cuja formulação é de propriedade da Enthone-OMI e não foi fornecida.

Capítulo 5

Resultados e Discussão

5.1. Estudos Voltamétricos do Processo de Deposição da Liga Zn-Co

Para determinar os potenciais relativos à deposição de cada metal na liga foram feitos estudos de voltametria cíclica, conforme relatado no capítulo 4, de Material e Métodos. Inicialmente foram investigados os potenciais de redução e oxidação do zinco. Para isso foi utilizado o eletrólito para a deposição da liga, retirando-se o sal de cobalto e mantendo a mesma força iônica. Por ser o metal menos nobre, o zinco tende a reduzir-se e oxidar-se em potenciais mais negativos que o cobalto. A figura 5.1 mostra os voltamogramas registrados para a solução contendo apenas zinco e o eletrólito suporte sobre o eletrodo de carbono vítreo. O potencial foi varrido de $-0,8$ V em relação ao eletrodo de referência de calomelano saturado, até $-1,3$ V a uma velocidade de 100 mVs^{-1} . Então a direção da varredura foi revertida para o valor inicial.

Na varredura direta, a densidade de corrente esteve muito próxima de zero até o potencial de $-1,18$ V. Após esse valor a corrente cresceu rapidamente devido ao processo simultâneo de nucleação e crescimento do eletrodepósito. A partir de $-1,25$ V, o processo de redução dos íons de zinco passou a ser controlado por transporte de massa, fato evidenciado pela formação do patamar de corrente limite, com valor próximo de 80 mAcm^{-2} (800 A.m^{-2} ou 8 A.dm^{-2}).

Na varredura reversa, o voltamograma apresenta um “loop” de nucleação, onde a densidade de corrente é maior que aquelas registradas na varredura direta. Esse efeito deve-se ao menor sobrepotencial necessário à redução dos íons de zinco sobre o depósito de zinco, do que sobre o eletrodo de carbono vítreo. A partir de $-1,08$ V inicia-se o processo de dissolução do zinco, com potencial de pico de $-0,92$ V. Após esse potencial a corrente decresce rapidamente significando a total oxidação do depósito de zinco.

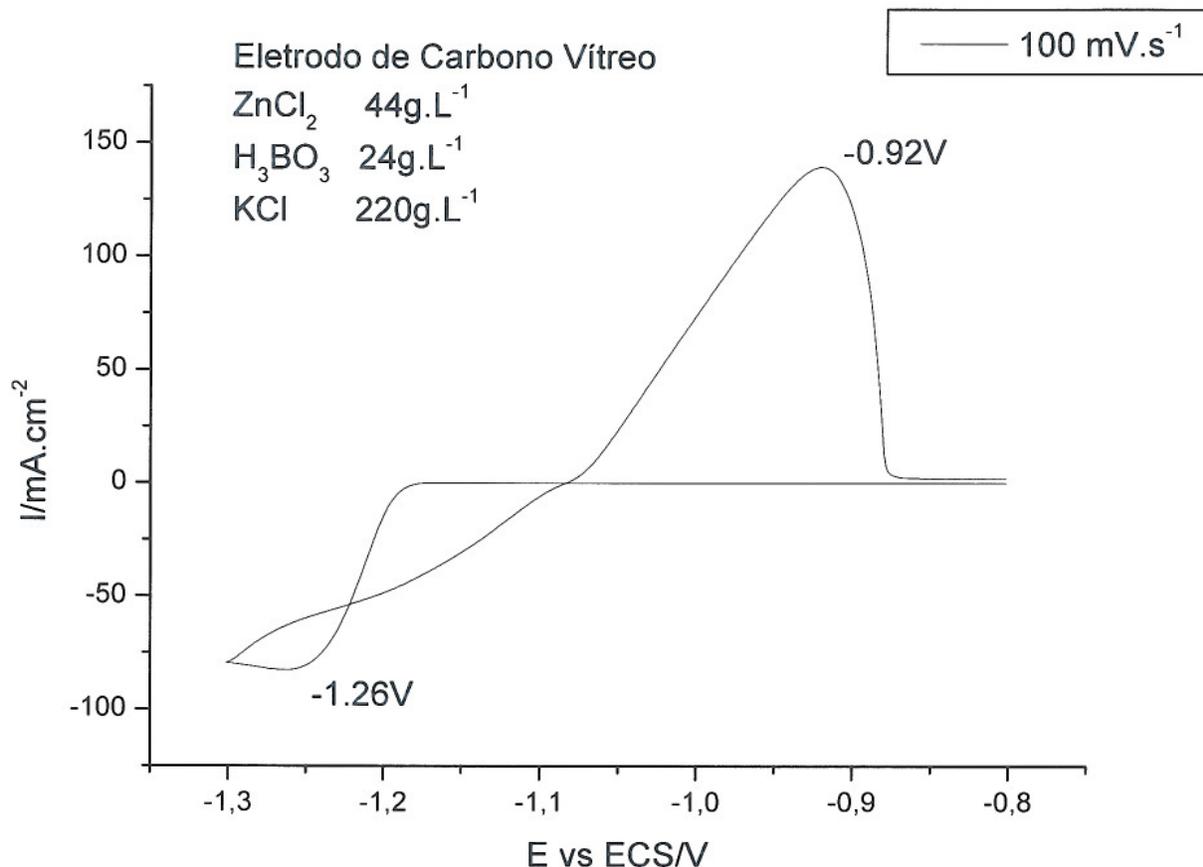


Figura 5.1. Voltamograma cíclico obtido para a redução e oxidação de zinco, registrado a 100 mVs^{-1} , para a solução com a composição acima, sobre eletrodo de carbono vítreo.

Como a segunda parte deste trabalho, de investigação sobre influência de parâmetros operacionais na composição e propriedades da liga, foi feita sobre latão, o voltamograma para a deposição e dissolução de zinco também foi obtido sobre eletrodo de latão. A figura 5.2 mostra os pares I-E obtidos nas mesmas condições daqueles da figura 5.1. Todas as características são as mesmas, exceto para alguns deslocamentos de potenciais. No entanto, existem sinais de que a redução inicia-se em valores menos negativos de potencial. A partir de $-1,1 \text{ V}$ é possível visualizar um pequeno patamar, não muito bem definido. Isto pode ser um indicativo de que, sobre o eletrodo de latão pode haver uma mudança de mecanismo de redução, que pode estar ocorrendo em mais de uma etapa. A reação de redução do zinco apresenta um mecanismo complexo, e a literatura tem relatado vários estudos apontando para isso (St-PIERRE; PIRON, 1992; LANZA; BERTAZZOLI, 2000). Particularmente interessante são os estudos realizados por

Epelboin e seus colaboradores (1975), que propõem um mecanismo de várias etapas envolvendo a participação de espécies como Zn^{2+} , Zn^+ e H^+ , o que faz a reação ser também dependente do pH da solução. São propostos sete equilíbrios simultâneos para a reação de redução do zinco. Porém, este estudo vai além da abrangência proposta para este trabalho.

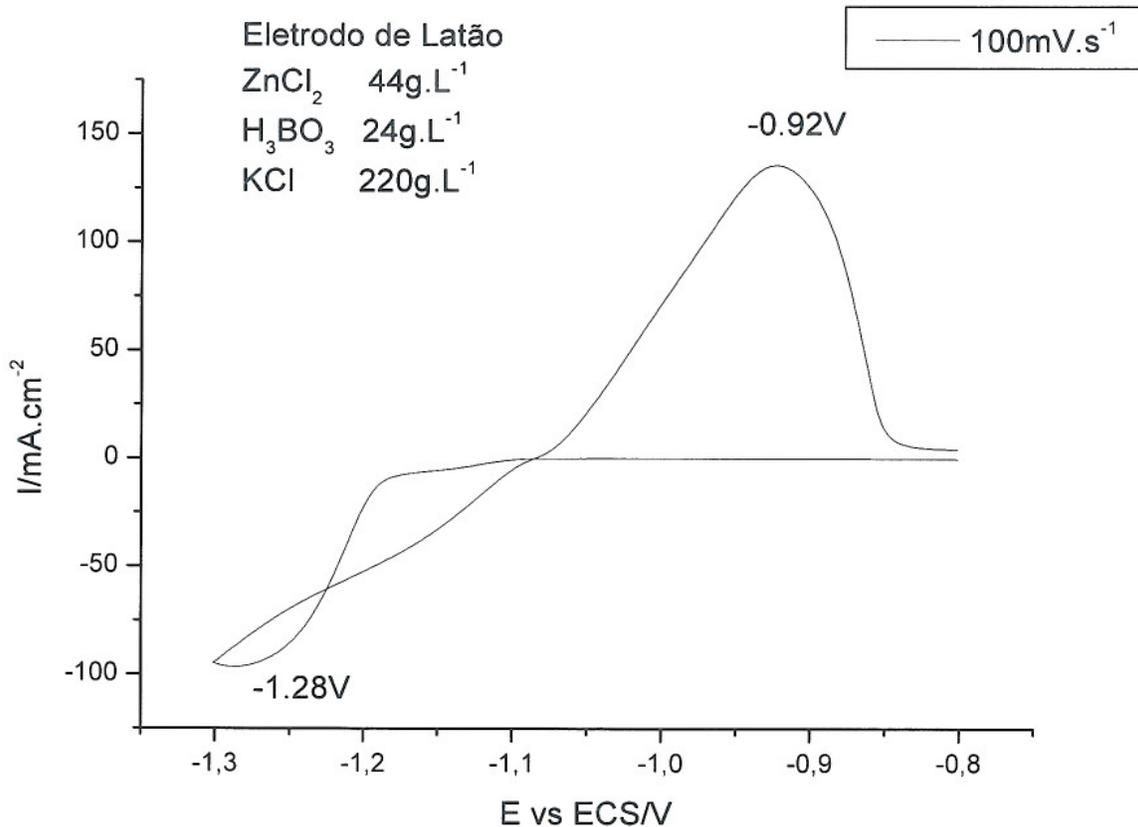


Figura 5.2. Voltamograma cíclico obtido para a redução e oxidação de zinco, registrado a 100 mVs^{-1} , para a solução com a composição acima, sobre eletrodo de latão.

Na seqüência utilizou-se o eletrólito completo para a deposição da liga sobre carbono vítreo e sobre latão. A figura 5.3 mostra o voltamograma obtido, onde o potencial foi varrido de $-0,5\text{ V}$ em relação ao eletrodo de referência de calomelano saturado, até $-1,2\text{ V}$, ECS a uma velocidade de 100 mVs^{-1} . Na varredura direta, observa-se uma primeira onda de redução com pico definido em $-0,71\text{ V}$. Neste experimento tomou-se a precaução de reverter o potencial em $-1,12\text{ V}$ para evitar a redução de uma carga excessiva da liga, para tornar evidentes outros eventos com baixas

correntes de pico. Mesmo revertendo o potencial em $-1,2$ V, ficou evidente que o processo de nucleação e crescimento da liga já havia iniciado neste potencial. Apesar da reversão do potencial, a densidade de corrente aumentou rapidamente devido ao aumento de área provocado pelo processo tridimensional de nucleação. Esta técnica já havia sido utilizada antes, como forma de tornar evidentes no mesmo voltamograma outros processos com cargas pequenas (BERTAZZOLI; PLETCHER, 1993; BERTAZZOLI; SOUSA, 1997).

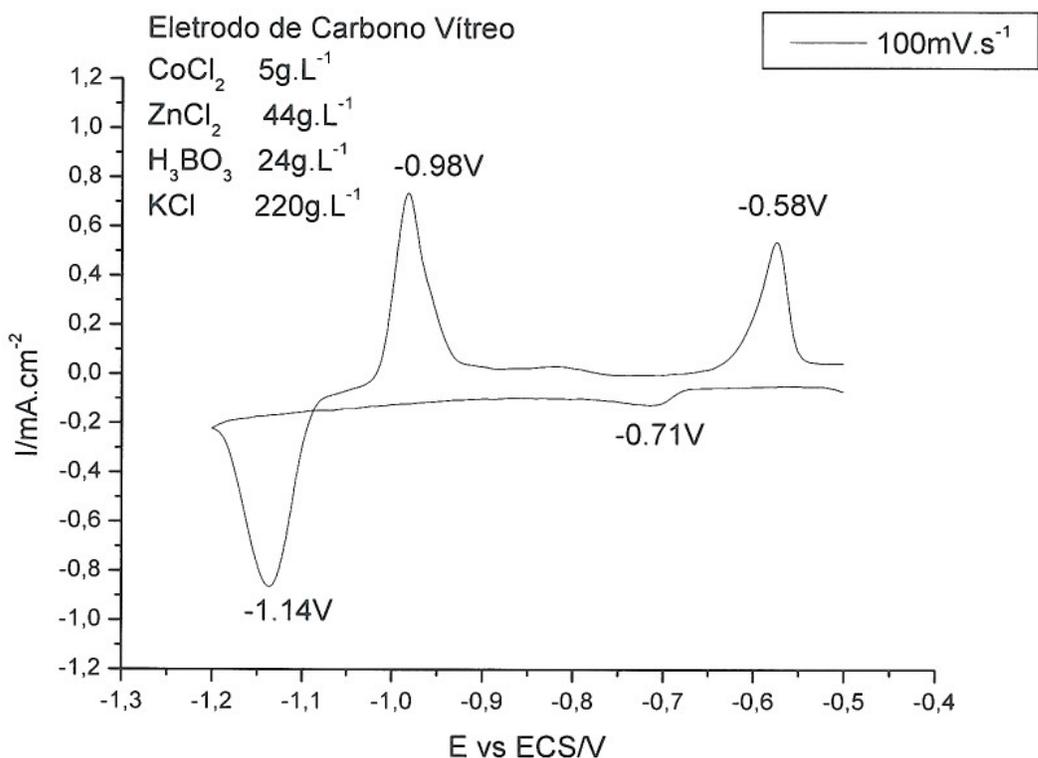


Figura 5.3. Voltamograma cíclico obtido para o eletrólito contendo Zn e Co, registrado a 100 mVs^{-1} . Eletrodo de carbono vítreo.

Ainda na varredura reversa, após o pico de redução a $-1,14$ V, a densidade de corrente começa a diminuir como consequência da redução do sobrepotencial de redução. Após o cruzamento com os valores obtidos na varredura direta, observa-se o primeiro processo de oxidação com potencial de pico em $-0,98$ V. Por comparação com os valores obtidos nas figuras 5.1 e 5.2, esse pico de dissolução pode ser atribuído ao zinco, ou a uma fase rica em zinco. A questão sobre como as ligas se eletro-oxidam ainda permanece controversa na literatura. Apesar

do modelo proposto por Swathirajan (1986) preconizar a dissolução preferencial de um dos elementos da liga, iniciando-se pelo menos nobre, as evidências experimentais parecem apontar para a dissolução simultânea dos elementos, agrupados como uma fase metálica (JOVIC; ZEJNILOVIC, 1988; BERTAZZOLI, et al., 1991). Por isso, é mais provável que o primeiro pico seja devido à dissolução da fase menos nobre e rica em zinco.

Continuando a varredura na direção mais positiva de potencial, um segundo pico de oxidação pode ser observado na figura 5.3, com potencial de pico de $-0,58$ V. Nesse caso, a probabilidade maior é de que esse processo corresponda à oxidação da fase mais nobre, rica em cobalto. A pista para essa atribuição vem da observação da primeira onda de redução na varredura direta, observada em $-0,71$ V. Para elucidar esta questão, foi feita uma nova varredura de potencial entre limites mais restritos. A figura 5.4 mostra o voltamograma obtido para o eletrólito contendo os sais dos dois metais, porém entre os limites de $-0,40$ V a $-0,85$ V. Nela observa-se um patamar de redução a partir de $-0,71$ V, como o observado na figura 5.3. Até onde o potencial foi varrido, o zinco não iniciou ainda o seu processo de redução, que começa a partir de $-1,18$ V (vide figura 5.1). Na varredura reversa, observa-se o mesmo pico de dissolução com potencial de pico a $-0,58$ V, atribuído ao cobalto. A comparação dos dados das figuras 5.3 e 5.4 pode ajudar na interpretação dos fenômenos observados. Como metal mais nobre, o cobalto inicia o seu processo de redução em potenciais mais positivos que o zinco e, devido à sua baixa concentração no eletrólito, a reação torna-se controlada por transporte de massa a partir de $-0,71$ V, e assim permanece durante a deposição da liga de Zn-Co. Assim, na varredura reversa, o segundo pico de oxidação observado na figura 5.3 é relativo à dissolução do cobalto ou de uma fase rica em cobalto.

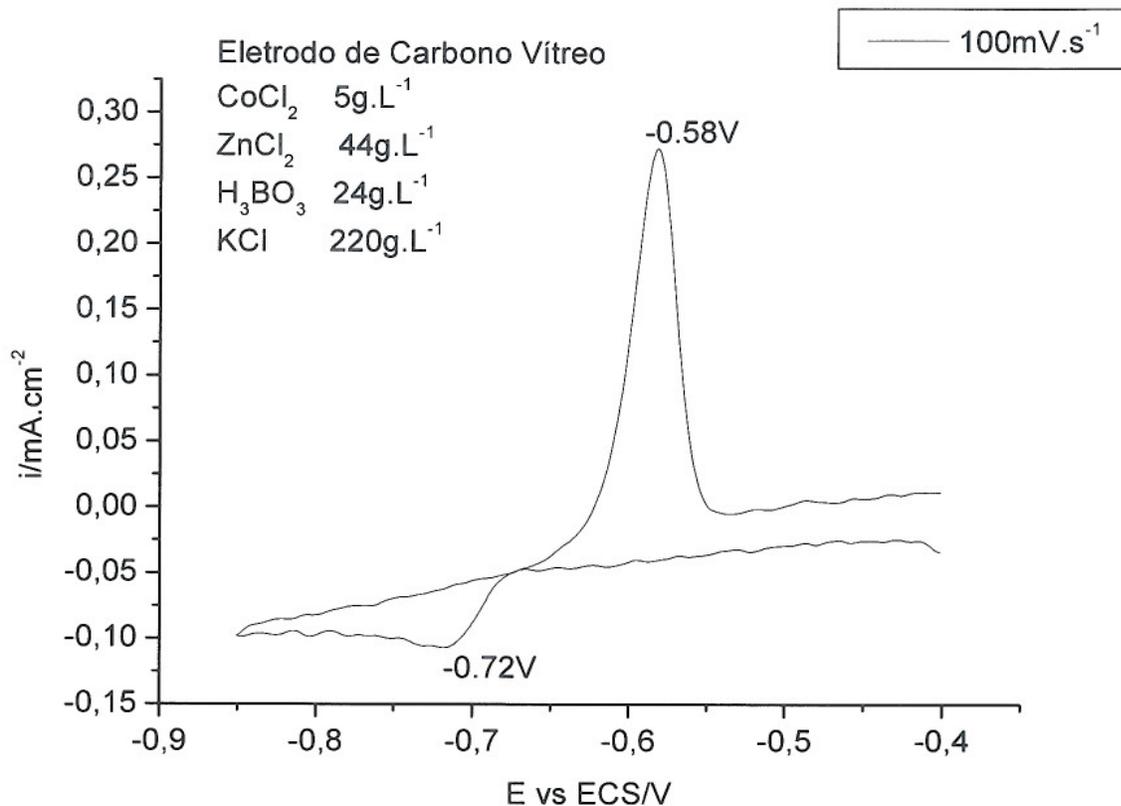


Figura 5.4. Voltamograma cíclico obtido para o eletrólito contendo Zn e Co, registrado a 100 mVs^{-1} , entre limites de potencial de $-0,4 \text{ V}$ a $-0,85 \text{ V}$. Eletrodo de carbono vítreo.

Considerando que nos experimentos feitos para a segunda parte deste trabalho, utilizou-se uma célula de Hull, com catodo de latão, um novo voltamograma foi feito com o eletrólito contendo os dois metais, para a observação de eventuais deslocamentos de potencial observados para os fenômenos principais. A figura 5.5 mostra os resultados desse experimento onde o potencial foi varrido de $-0,3 \text{ V}$ até $-1,45 \text{ V}$, sem a preocupação de restringir o potencial, propiciando a deposição de uma quantidade maior da liga. É interessante observar que, a reação de deposição da liga torna-se controlada por transporte de massa a partir de $-1,34 \text{ V}$ sobre o eletrodo de latão enquanto que, sobre ela mesma, esse evento ocorre em $-1,20 \text{ V}$, portanto, a um sobrepotencial menor.

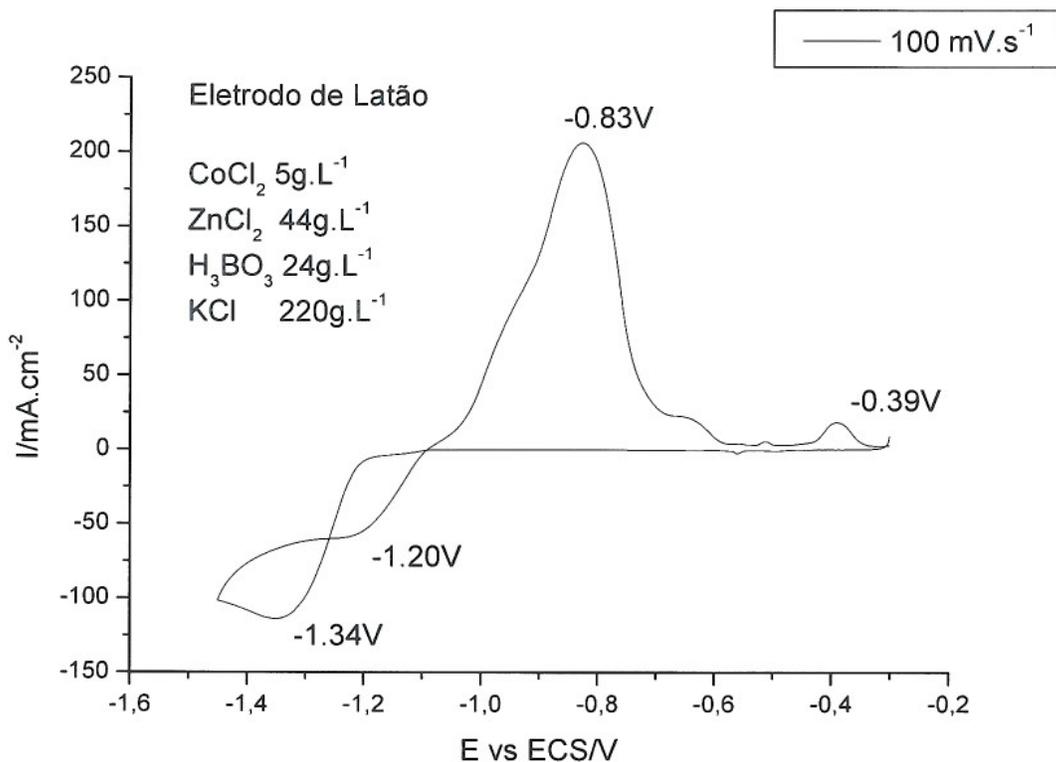


Figura 5.5. Voltamograma cíclico obtido para o eletrólito contendo Zn e Co, registrado a 100 mVs⁻¹, entre limites de potencial de -0,30 V a -1,45 V. Eletrodo de latão.

Na varredura reversa, os picos de dissolução estão deslocados para valores mais positivos, sendo os principais, relativos às fases ricas em zinco e em cobalto, nos potenciais de -0,83 V e de -0,39 V, respectivamente. A diferença nas cargas dos picos de dissolução deve-se à extensão do potencial para valores mais negativos na varredura direta. Essa ação favorece muito a deposição do zinco já que, como visto na figura 5.4, a redução do cobalto está sujeita a um valor constante de corrente limite, proporcional à baixa concentração do cobalto em comparação com a do zinco. Isto explica a pequena carga de dissolução da fase rica em cobalto, que deve corresponder a 1% da carga total, como se verá mais adiante. Os picos de dissolução apresentam também alguns “ombros”, ou picos sobrepostos aos picos principais. A extensão do potencial com a deposição de uma carga maior da liga pode dar origem a fases de composição distintas, ou mesmo com orientações cristalográficas diferentes, originando processos de oxidação em potenciais próximos (BERTAZZOLI; SOUSA, 1997; FLEISCHMANN; SARABY-RENTJES, 1984)

5.2. Influência dos Parâmetros de Eletrodeposição na Composição Final da Liga Zn-Co

Nesta segunda parte do estudo, foi dada seqüência ao estudo do processo de deposição da liga Zn-Co utilizando uma Célula de Hull. A vantagem do uso da Célula de Hull consiste em permitir a observação do comportamento da liga depositada em diferentes densidades de corrente. Este artifício reproduz o comportamento obtido em uma linha de produção onde, considerando as geometrias diversas, as peças estão sujeitas a densidades de corrente diferentes em toda a sua extensão. Conforme explicado no capítulo anterior, variou-se a relação $[Zn]/[Co]$ de 5,75:1 a 23:1 para observar o efeito das variações de concentração dos íons metálicos na porcentagem de cobalto na liga. A tabela 5.1 mostra os resultados obtidos através destes experimentos. As três primeiras linhas da tabela 5.1 mostram os resultados obtidos mantendo-se constante a concentração de zinco. É possível notar que, para teores crescentes de cobalto no banho, a quantidade deste metal no depósito aumenta. O mesmo efeito é observado quando a densidade de corrente aumenta. Por outro lado, ao manter a concentração de cobalto fixa, e variando a concentração de zinco, observa-se que a porcentagem de cobalto na liga diminui com o aumento do zinco no banho, para todas as densidades de corrente. Estes efeitos podem ser vistos mais claramente nos gráficos das figuras 5.6 e 5.7. Na figura 5.6 o teor de cobalto aumenta com a corrente e com a concentração de cobalto no banho.

Tabela 5.1. Composições utilizadas nos ensaios e teor de cobalto resultante na liga para as regiões de alta, média e baixa densidade de

AMOSTRA	corrente.				% Co na liga depositada		
	[Zn(II)]/g.L ⁻¹	[Co(II)]/g.L ⁻¹	[Zn(II)]/[Co(II)]	BAIXA	MÉDIA	ALTA	
01	46,0	2,0	23,00	0,55	0,60	0,64	
02	46,0	5,0	9,20	0,92	0,95	1,22	
03	46,0	8,0	5,75	1,10	1,78	2,17	
04	30,0	5,0	6,00	1,52	1,50	1,59	
05	42,0	5,0	8,40	1,10	1,00	1,10	
06	55,0	5,0	11,00	0,97	0,49	ND*	

ND = não detectado

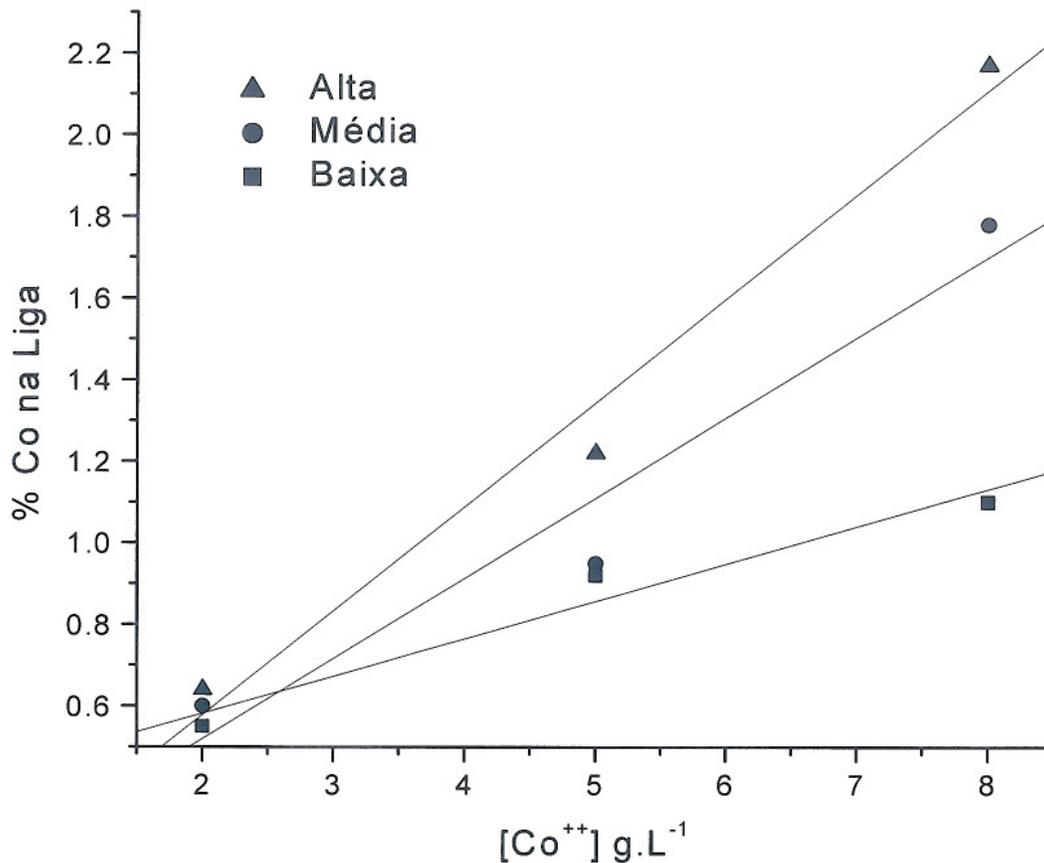


Figura 5.6. Variação do teor de cobalto na liga Zn-Co com a concentração de Co(II) no banho e com a densidade de corrente aplicada. [Zn(II)] = 46 g.L⁻¹.

Nota-se também, na figura 5.6, uma boa estabilidade deste eletrólito pois na concentração de 5 g.L⁻¹ de Co(II) no banho, o teor de cobalto na liga situa-se entre 0,9% e 1,2% na região de média. Neste caso pode-se considerar a região de média densidade de corrente como representativa dos teores de cobalto na liga, visto que as regiões de baixa e alta densidade de corrente são exceções no corpo da peça. Porém, se considerarmos as regiões de baixa e média densidades de corrente, o teor de cobalto na liga está dentro da faixa de variação prevista para este eletrólito (ENTHONE-OMI, 1999), e os benefícios de resistência a corrosão também podem ser estendidos para as regiões de baixa densidade de corrente.

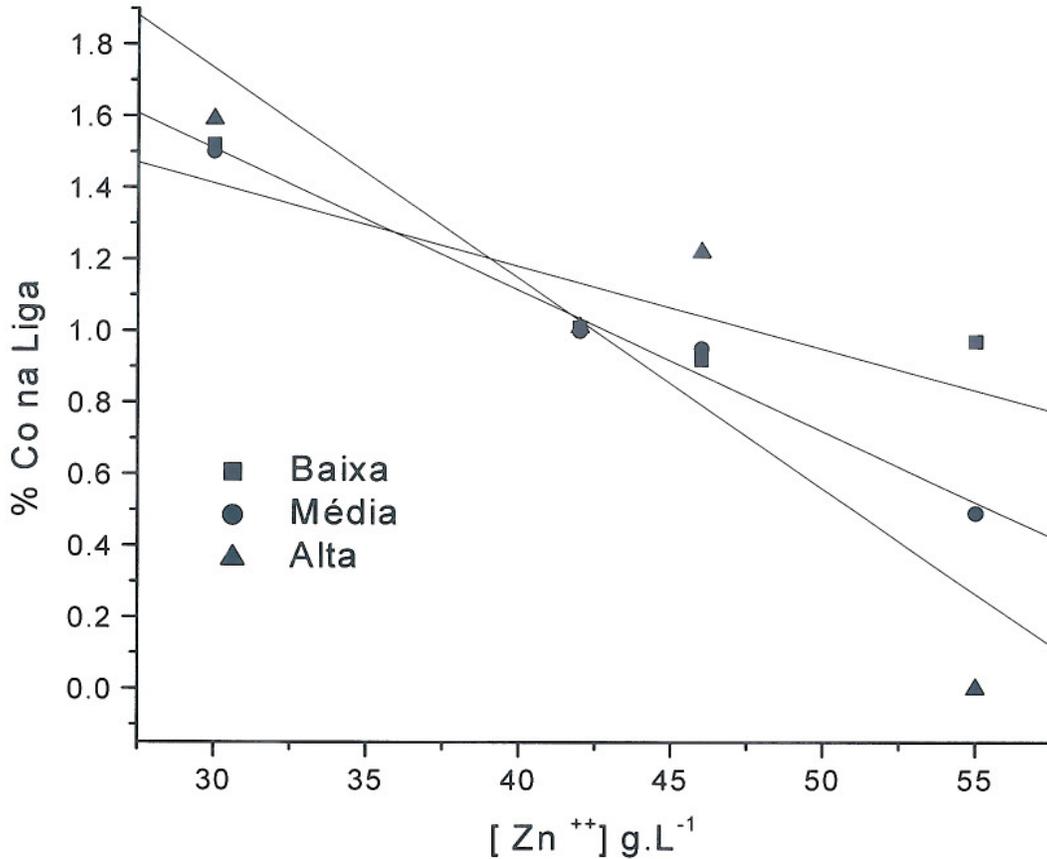


Figura 5.7. Variação do teor de cobalto na liga Zn-Co com a concentração de Zn(II) no banho e com a densidade de corrente aplicada. $[Co(II)] = 5 \text{ g.L}^{-1}$.

A figura 5.7 mostra a dependência entre a quantidade de cobalto na liga e a concentração de Zn(II) no banho. Neste gráfico observa-se que a porcentagem de cobalto na liga diminui à medida que a concentração de zinco cresce no eletrólito. Porém, a deposição preferencial do zinco é mais acentuada nas regiões de alta densidade de corrente. Para concentrações extremas de 55 g.L^{-1} de zinco no eletrólito, nenhum cobalto foi detectado na camada. É interessante observar que, no gráfico da figura 5.7, as retas se cruzam em torno de um mesmo valor para as três regiões de corrente. Este ponto parece ser o ponto ótimo de funcionamento do banho, onde as concentrações de zinco e cobalto são 42 g.L^{-1} e 5 g.L^{-1} , respectivamente. Nestas condições, onde a relação $[Zn]/[Co]$ é 8,4/1, a concentração de cobalto na liga varia de 1,1 a 1,3, conforme previsto pelo fornecedor do banho (ENTHONE-OMI, 1999).

5.3. Estudo da Deposição Anômala da Liga Zn-Co

Na eletrodeposição de ligas, ao se depositar dois ou mais metais, o metal mais nobre tende a se depositar preferencialmente. A deposição anômala é caracterizada pelo fato do metal menos nobre depositar-se preferencialmente, conforme tem sido relatado na literatura para as ligas de Zn-Ni (SILVA; BERTAZZOLI, 1994; MIRANDA, et al., 1996; MIRANDA, et al., 1997), Fe-Co (BERTAZZOLI; PLETCHER, 1993), Zn-Co (MACHADO, et al., 2000) e Zn-Fe (DIAZ, et al., 2002)

Para as composições usadas neste trabalho, a relação $[Zn(II)]/[Co(II)]$ na solução difere da relação $[Zn]/[Co]$ na liga, exibindo comportamento anômalo. Para acompanhar a anomalia do processo de deposição de uma liga em função da composição do eletrólito é possível definir uma razão de seletividade como: (PHAN, N, et al., 1991)

$$r = \frac{[Zn]_{LIGA} / [Co]_{LIGA}}{[Zn(II)]_{SOL} / [Co(II)]_{SOL}} \quad 5.1$$

O valor de r dá uma indicação do quão anômala é a deposição. Quanto maior o valor de r , menor a porcentagem de cobalto na liga em relação à sua concentração no eletrólito e, mais acentuado o comportamento anômalo. Com os valores da tabela 5.1, foi possível montar a tabela 5.2 onde os valores de $[Zn(II)]/[Co(II)]$ foram ordenados em ordem crescente, apenas para a região de média densidade de corrente.

A análise da tabela 5.2 revela que a anomalia cresce à medida que a relação $[Zn(II)]/[Co(II)]$ também aumenta, ou seja, quanto menor a concentração de cobalto em relação à do zinco, mais cobalto é encontrado na liga. Até o ponto onde a concentração de zinco fica tão maior que a de cobalto ($[Zn(II)]/[Co(II)] = 23$), que a anomalia apesar de alta ($r = 7,2$), diminui em relação aos outros valores.

A faixa recomendada para o funcionamento deste banho é $7 \leq [Zn(II)]/[Co(II)] \leq 11,5$ (ENTHONE-OMI, 1999). Dentro desta faixa, o valor de r varia bastante, evidenciando a sensibilidade do processo à relação $[Zn(II)]/[Co(II)]$. Tomando os valores centrais de 44 gL^{-1} de Zn(II) e 5 g.L^{-1} , o valor de $[Zn(II)]/[Co(II)]$ fica em 8,8, que é um valor central na tabela 5.2, representado pelas amostras 2 e 5 na tabela 5.1. Isto significa que, para esta liga Zn-Co, e nas

condições recomendadas pelo fornecedor, a deposição é altamente anômala com $11,3 \leq r \leq 11,7$, ou $r = 11,5 \pm 0,2$.

Tabela 5.2. Razão de seletividade, r , em função da relação entre as concentrações de Zn(II) e Co(II) no banho para deposição da liga Zn-Co.

[Zn(II)]/[Co(II)]	r
5,75	9,6
6	10,9
8,4	11,7
9,2	11,3
11	18,5
23	7,2

Considerando ainda as amostras 2 e 5 da tabela 5.1, com $11,3 \leq r \leq 11,7$, que representam os limites da relação [Zn(II)]/[Co(II)] recomendada pelo fornecedor do eletrólito, pode-se observar que o banho para deposição da liga Zn-Co é estável em relação à densidade de corrente. Dentro desta faixa o teor de cobalto na liga não sofre alterações significativas para as regiões de baixa, média e alta densidade de corrente. Isto significa uma garantia de resistência à corrosão da liga, já que a porcentagem de cobalto na liga, independente da densidade de corrente, é $(1,03 \pm 0,13)\%$ e $(1,07 \pm 0,04)\%$ para as amostras 2 e 5, respectivamente.

Examinando ainda a tabela 5.1, pode-se observar que, com exceção da amostra 3, com a menor relação [Zn(II)]/[Co(II)] ($r=5,75$), o eletrólito é pouco sensível à densidade de corrente, mantendo um valor constante de Co na liga.

5.4. Influência da Concentração de Cobalto no Banho Sobre a Resistência à Corrosão da Liga Zn-Co

Numa nova série de experimentos, novas amostras foram obtidas, desta vez, retiradas da linha de produção, com o objetivo de acompanhar a influência das oscilações da composição do cobalto na resistência a corrosão. O teor de zinco do banho foi mantido praticamente constante, ou seja, $(46,2 \pm 0,8) \text{ g.L}^{-1}$. Além disso, as demais condições de

processamento foram avaliadas como ideais, de modo a não mascarar a análise a ser realizada quando da variação da concentração de cobalto. Após processamento, as amostras obtidas com diferentes concentrações de cobalto no banho foram submetidas ao ensaio acelerado de corrosão em câmara de névoa salina (ASTM, 1989). Neste experimento, foi possível obter um número de amostras com teores mais variados e representativos da concentração de Co(II) no banho. A figura 5.8 mostra os resultados deste ensaio onde os primeiros pontos de corrosão vermelha apareceram após tempos de ensaio de 552 horas a 720 horas. O eixo horizontal da figura 5.8 mostra o tempo necessário para o aparecimento da corrosão vermelha e, nos eixos verticais, o lado esquerdo representa a porcentagem de cobalto na liga obtido pela correspondente concentração de cobalto no banho, cujos valores estão no lado direito da figura. Observa-se que, para 0,63 % a 0,82 % de cobalto na liga (ou 3,3 g.L⁻¹ a 4,3 g.L⁻¹ de Co(II) no banho) o tempo de resistência à corrosão na câmara de Névoa Salina permanece inalterado em 552 horas. A seguir, a resistência à corrosão aumenta até 720 horas para 0,86 % de Co na liga (4,6 g.L⁻¹ de Co(II) no banho) e, após estes valores começa a diminuir. É importante ressaltar que, embora a resistência à corrosão aumente, passando por um máximo e diminuindo a seguir, todos os valores estão muito acima das 400 horas previstas para esta liga (ENTHONE-OMI, 1999), independente do teor de cobalto na liga.

O ponto de maior resistência à corrosão corresponde à [Zn(II)] = 46 g.L⁻¹ e [Co(II)] = 4,6 g.L⁻¹, ou seja, [Zn(II)]/[Co(II)] = 10. Considerando que a porcentagem em massa de cobalto na liga, resultante dessas condições, é 0,86%, então $r = 11,5$. Estes resultados comprovam os resultados obtidos na célula de Hull e mostrados na tabela 5.1.

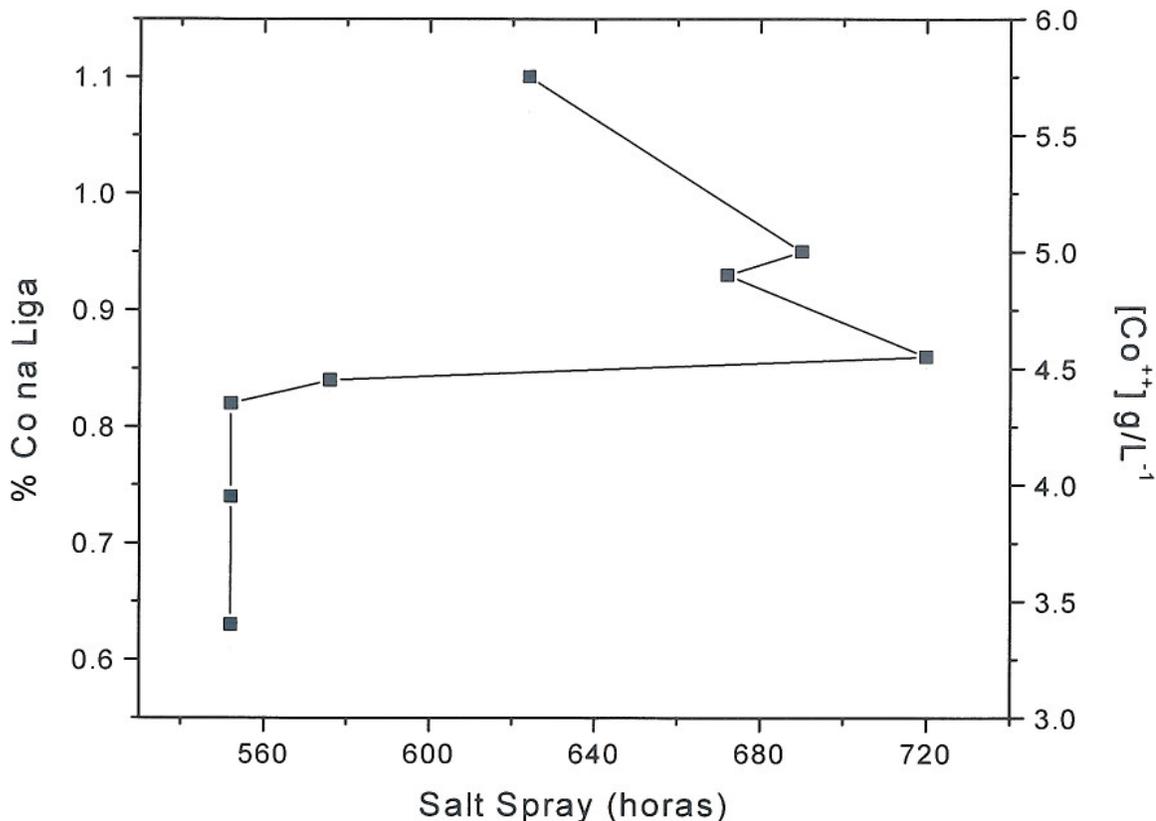


Figura 5.8. Tempo necessário ao aparecimento de corrosão vermelha na liga de Zn-Co em função da porcentagem de Co na liga e da concentração de cobalto no banho.

Embora amostras com teores de cobalto maiores que 1,1% não tenham sido ensaiadas, é possível que para teores maiores de cobalto a resistência à corrosão seja menor, contrariando a literatura Short et al. (1991). A figura 5.8 mostra esta tendência. O zinco é um revestimento de sacrifício, ou anódico em relação aos substratos ferrosos. As ligas de zinco seguem este comportamento para pequenos teores de elemento de liga que, quando aumentam podem provocar uma inversão de polaridade e tornar a camada de liga mais nobre que o substrato, como já foi observado para as ligas de Zn-Ni (SILVA e BERTAZZOLI, 1994). Neste caso, a resistência à corrosão em câmara de névoa salina só dependerá da porosidade do revestimento.

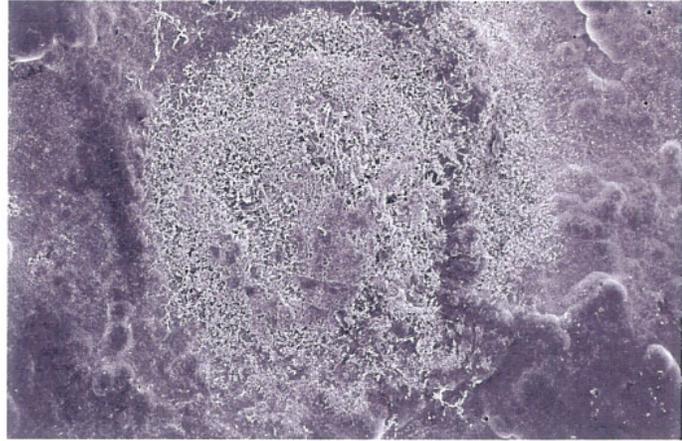
Comparando os resultados obtidos nos itens 5.3 e 5.4 a relação $[Zn(II)]/[Co(II)]$ pode ser um dos critérios para controle do banho, até porque o procedimento analítico para as determinações das concentrações são feitas por titrimetria. Pelos resultados obtidos em

Célula de Hull, $[Zn(II)]/[Co(II)]$ pode variar de 8,4 a 9,2 (amostras 2 e 5), com teor de cobalto na liga em torno de 1 %. Observando os resultados dos ensaios acelerados de corrosão conclui-se que é possível estender essa faixa para 8,4 a 10, o que significa um teor ótimo de Co na liga, que pode variar de 0,85 % a 1 %.

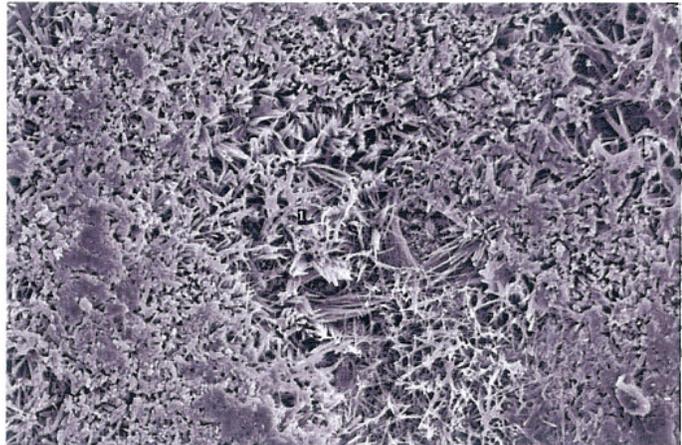
5.5. Resistência à corrosão da liga cromatizada (Cr^{3+})

Nessa etapa, foram selecionadas cinco amostras retiradas da linha de produção quando esta operava dentro das condições ótimas recomendadas pelo fornecedor do processo, ou seja, 45 g.L^{-1} de Zn(II) como cloreto, 5 g.L^{-1} de Co(II), $(23-25) \text{ g.L}^{-1}$ de ácido bórico e 220 g.L^{-1} de cloreto de potássio, com pH 5. Estas amostras foram lavadas e em seguida imersas na solução cromatizante trivalente durante 40 segundos para a cromatização do revestimento, cujo aspecto final era da cor negra. As amostras foram inseridas na câmara de ensaio acelerado de corrosão, de acordo com o procedimento adotado no item anterior. Os ensaios foram interrompidos após pouco mais de 1000 horas de ensaio sem que houvesse qualquer sinal de corrosão vermelha. Apenas uma das amostras apresentou manchas brancas superficiais que foram investigadas no microscópio eletrônico de varredura. A figura 5.9 mostra uma seqüência de aumentos evidenciando que a mancha tratava-se de cristalitos compostos principalmente de zinco, cromo e silicatos, provavelmente uma forma hidratada de cromato de zinco formado durante o processo de cromatização. No entanto, é possível observar na fotografia de maior aumento que o revestimento continua intacto, apesar da micro-fissuração observada.

200X



500X



2000X

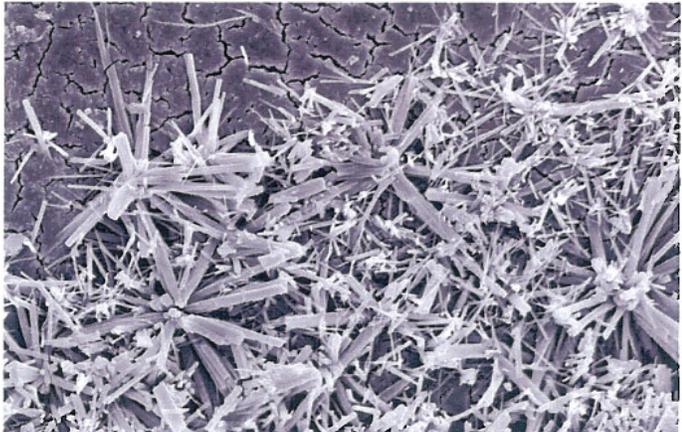


Figura 5.9. Foto-micrografias obtidas por MEV do revestimento de Zn-Co cromatizado em solução de Cr(III) após pouco mais de 1000 horas em câmara de névoa salina.

5.6. Influência dos Demais Parâmetros de Processamento no Resultado Final do Revestimento

Para finalizar, foram realizadas análises em 4 peças obtidas fora das condições ideais de processamento, objetivando verificar o impacto na qualidade final do revestimento. As amostras analisadas não foram obtidas sob condições simuladas e sim retiradas de uma linha automática durante operação de rotina.

Os parâmetros referentes ao eletrólito (concentração dos componentes, pH, temperatura da solução) foram monitorados de modo a garantir as condições recomendadas pelo fabricante dos produtos/processos utilizados na linha de tratamento. Entretanto, ao se observar outros aspectos importantes à operação como a manutenção geral da linha, revestimento das gancheiras utilizadas, limpeza das águas de lavagem, sistema de agitação de soluções, entre outros, foram constatados desvios significativos, sendo alvo das análises, de modo que se pudesse verificar o comportamento do revestimento de zinco-cobalto frente a essas condições adversas de processamento.

Os desvios mais recorrentes foram registrados, mapeados e as peças produzidas foram submetidas ao ensaio de corrosão acelerada em névoa salina, como ilustrado nas figuras a seguir.

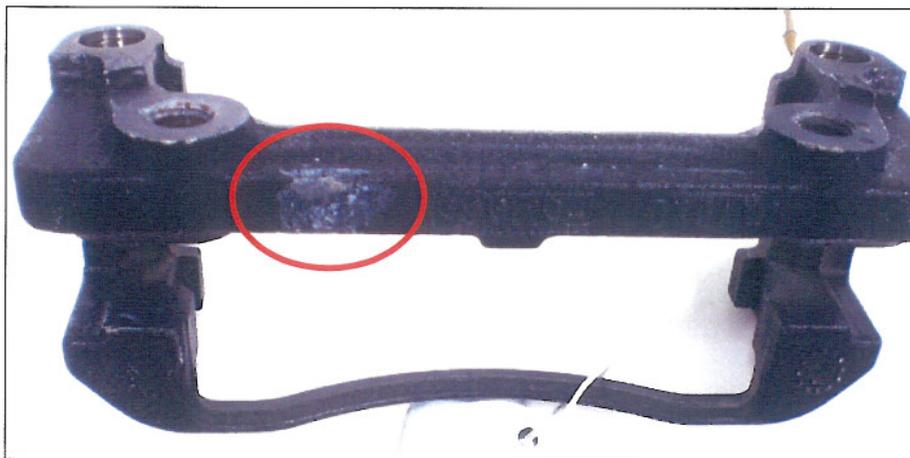


Figura 5.10. Peça nº 1 antes do ensaio de corrosão acelerada em névoa salina.



Figura 5.11. Peça nº 1 após 48 horas de ensaio de corrosão acelerada em névoa salina.



Figura 5.12. Peça nº 1 após 504 horas de ensaio de corrosão acelerada em névoa salina.



Figura 5.13. Gancheira danificada que causou o respingo sobre a peça nº 1.



Figura 5.14. Peça nº 2 antes do ensaio de corrosão acelerada em névoa salina.



Figura 5.15. Peça nº 2 após 48 horas de ensaio de corrosão acelerada em névoa salina.

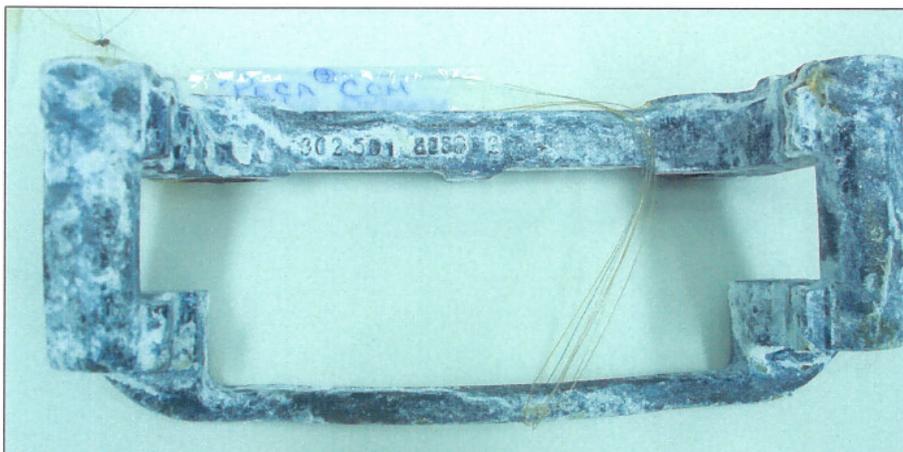


Figura 5.16. Peça nº 2 após 504 horas de ensaio de corrosão acelerada em névoa salina

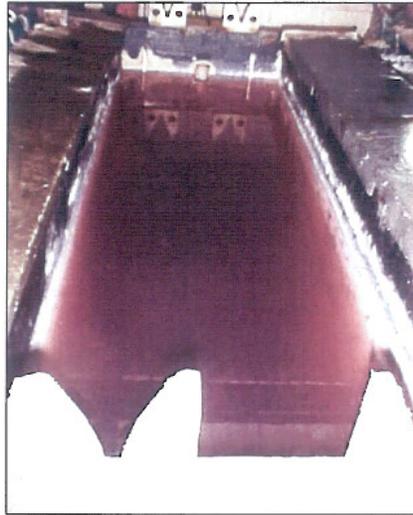


Figura 5.17. Tanque com água de lavagem saturada, causando defeitos na cromatização.



Figura 5.18. Peça nº 3 antes do ensaio de corrosão acelerada em névoa salina.



Figura 5.19. Peça nº 3 após 48 horas de ensaio de corrosão acelerada em névoa salina.



Figura 5.20. Peça nº 3 após 504 horas de ensaio de corrosão acelerada em névoa salina.



Figura 5.21. Calha de proteção do barramento anódico danificada, causando respingos na Peça nº 3



Figura 5.22. Peça nº 4 antes do ensaio de corrosão acelerada em névoa salina.

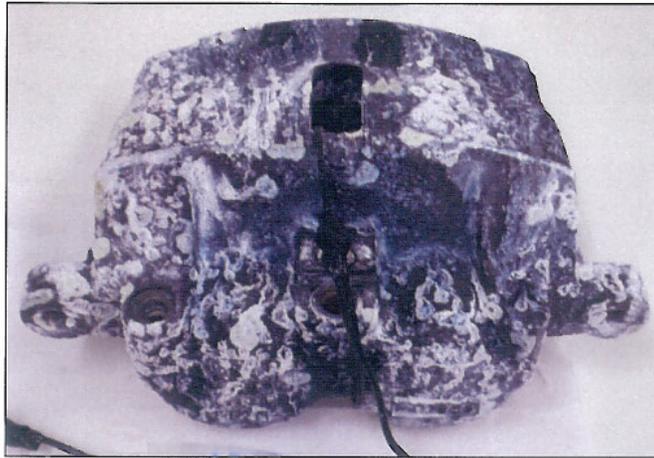


Figura 5.23. Peça nº 4 após 96 horas de ensaio de corrosão acelerada em névoa salina.

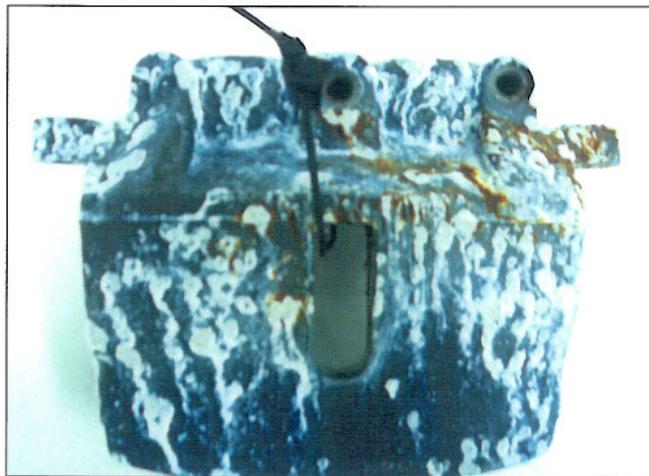


Figura 5.24. Peça nº 4 após 216 horas de ensaio de corrosão acelerada em névoa salina.



Figura 5.25. Falha no contato elétrico da gancheira, causando baixa penetração na peça analisada (camada abaixo do recomendado).

5.6.1. Relação de Causa e Efeito

Conhecendo-se as condições de processamento em que as amostras foram obtidas e associando essas informações aos resultados dos ensaios acelerados de corrosão em câmara de névoa salina, foi possível estabelecer relações de causa e efeito para cada um desses casos.

AMOSTRA Nº 1:

O defeito foi detectado por meio da presença de uma mancha branca na superfície da peça (Figura 5.10), provocada por respingos de produtos químicos da própria linha de tratamento, atacando a camada cromatizada.

A causa desses respingos está relacionada à presença de pequenos furos no revestimento da gancheira (Figura 5.13), possibilitando a entrada e arraste de produtos químicos constituintes do processo. Quando na estufa (última etapa do processo) ocorre, pelo aumento da temperatura, a expansão do volume e expulsão do líquido retido, atingindo as peças posicionadas abaixo dos furos.

O resultado do ensaio acelerado de corrosão em câmara de névoa salina evidencia o ataque à camada cromatizada, com aparecimento precoce de corrosão branca com 48 horas (Figura 5.11). Mostra ainda o bom comportamento do revestimento de Zn-Co, totalizando 504 horas de ensaio sem ocorrência de corrosão vermelha (Figura 5.12).

AMOSTRA Nº 2:

O defeito foi detectado por meio da ocorrência de descoloração da cromatização negra, principalmente na extremidade da peça (Figura 5.14).

A causa da irregularidade na coloração da camada cromatizada foi a saturação da água de lavagem usada após a cromatização (Figura 5.17). Não havia renovação/troca adequada, fato agravado pelo alto tempo de residência das peças nesse estágio (1,5 minuto).

O resultado do ensaio acelerado de corrosão em câmara de névoa salina prova que a saturação da água de lavagem representa queda na performance contra a corrosão, especialmente considerando o pH de trabalho do cromatizante, que é fortemente ácido. Houve aparecimento precoce de corrosão branca com 48 horas (Figura 5.15). Também nesse caso houve bom comportamento do revestimento de Zn-Co, totalizando 504 horas de ensaio sem ocorrência de corrosão vermelha (Figura 5.16).

AMOSTRA Nº 3:

Assim como na amostra nº 1, o defeito foi detectado por meio da presença de uma mancha branca na superfície da peça (Figura 5.18), provocada por respingos de produtos químicos da própria linha de tratamento, atacando a camada cromatizada.

Embora o efeito seja semelhante ao visto na amostra nº 1, a causa é diferente. Dessa vez, a causa foi detectada nas calhas de proteção dos barramentos catódicos. Uma vez danificada, há a possibilidade de gotejamento de produtos químicos sobre as peças que estão abaixo, nas gancheiras (Figura 5.21).

O ensaio acelerado de corrosão em câmara de névoa salina reproduziu o que já havia sido observado com a amostra nº 1, ou seja, aparecimento precoce de corrosão branca com 48 horas (Figura 5.19) e bom desempenho do revestimento de Zn-Co, totalizando 504 horas de teste sem ocorrência de Corrosão Vermelha (Figura 5.20).

AMOSTRA Nº 4:

O defeito foi detectado por meio da diferença de coloração provocada pela baixa penetração da camada de Zn-Co, especialmente nas áreas de baixa e média densidade de corrente (Figura 5.22), obtendo-se uma camada média menor que o planejado.

A causa da baixa penetração do revestimento de Zn-Co está relacionada à falha de contato elétrico. O pino de fixação da gancheira estava deformado, não permitindo o perfeito encaixe da peça (Figura 5.25)

O ensaio acelerado de corrosão em câmara de névoa salina mostra razoável resistência contra corrosão branca, que foi observada após 96 horas (Figura 5.23). Entretanto, mostra um baixo rendimento quanto à corrosão vermelha, que foi registrada com 216 horas de exposição à névoa salina (Figura 5.24), comprovando que o mal contato causado pela deformação de um simples pino de gancheira pode comprometer a qualidade do revestimento.

Conclusões

1. Os ensaios voltamétricos possibilitaram a identificação dos potenciais de deposição dos constituintes e da liga Zn-Co, evidenciando o processo de deposição do cobalto controlado por transporte de massa.

2. O processo para deposição da liga Zn-Co, escolhido para este estudo, apresenta boa estabilidade e baixa sensibilidade às variações de concentração que podem ocorrer no cotidiano de uma linha de produção. Os ensaios em célula de Hull mostraram que variações deliberadas de 2 g.L⁻¹ a 8 g.L⁻¹ de Co(II) no banho produzem depósitos com 0,6% a 1,6% de Co na liga. Na faixa recomendada de trabalho de (4-6) g.L⁻¹, obtém-se 0,9% a 1,2%.

3. O processo observado é bastante estável em relação às diferentes densidades de corrente de deposição que aparecem nas várias regiões de uma peça com geometria pouco uniforme. No entanto, o valor de “r” varia significativamente com a relação Zn(II)/[Co(II)] no banho. Trabalhando com Zn(II)/[Co(II)] = 8,8, r fica em torno 11, enquanto a porcentagem de cobalto na liga fica em torno de 1,0%, garantindo boa resistência à corrosão para toda a peça.

4. Os ensaios acelerados de corrosão em câmara de névoa salina mostraram que, mesmo nas condições mais improváveis de funcionamento, onde o teor de cobalto pode cair para 0,6%, a camada resiste a mais de 500 horas de ensaio. Tempo de ensaio de 720 horas foi obtido quando [Zn(II)] = 46 g.L⁻¹ e [Co(II)] = 4,6 g.L⁻¹, ou seja, [Zn(II)]/[Co(II)] = 10. Considerando que a porcentagem em massa de cobalto na liga, resultante dessas condições foi 0,86%, então r= 11,5. Este fator de seletividade coincide com aquele obtido nos experimentos em célula de Hull.

5. Os ensaios acelerados de corrosão mostraram também que a camada de liga depositada nas condições ótimas e cromatizada em solução contendo Cr(III) resiste a mais de 1000 horas de ensaio sem o aparecimento de corrosão vermelha.

6. A relação $[Zn(II)]/[Co(II)]$ pode ser um dos critérios para controle do banho, até porque o procedimento analítico para as determinações das concentrações é simples e rápido. Pelos resultados obtidos em célula de Hull, $[Zn(II)]/[Co(II)]$ pode variar de 8,4 a 9,2 (amostras 2 e 5), produzindo um teor de cobalto na liga em torno de 1%. Observando os resultados dos ensaios acelerados de corrosão conclui-se que é possível estender essa faixa para 8,4 a 10, o que significa um teor ótimo de Co na liga variando de 0,85% a 1%.

7. Através dos ensaios acelerados de corrosão em câmara de névoa salina foi possível observar que o revestimento de Zn-Co é robusto e apresenta boa performance contra corrosão no metal base. Isso foi evidenciado através das análises em peças que apresentaram corrosão branca precocemente (48 horas) e, apesar disso, permaneceram por mais de 500 horas sem apresentar corrosão no metal base, principal objetivo do revestimento estudado.

8. As análises realizadas em peças obtidas sob condições adversas de processamento mostraram que até mesmo os equipamentos e etapas do processo considerados triviais também devem ser observados criticamente de modo a evitar prejuízo ou risco à qualidade do revestimento obtido.

9. Apesar dos bons resultados demonstrados nesse trabalho, os processos de eletrodeposição de ligas de zinco são mais caros quando comparados ao processo de eletrodeposição de zinco puro. Assim, como sugestão ao final do trabalho, fica indicada a possibilidade de utilização do processo de zincagem (zinco puro) e cromatização trivalente com posterior selagem. Os sistemas de pós-tratamento (cromatização + selante) desenvolvidos recentemente já são capazes de obter resultados equivalentes aos obtidos antes com depósitos de zinco ligas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADANIYA, T., HARA, T., SAGIYAMA, M., HOMA, T., WATANABE, T., *Plating and Surface Finishing*, **08**, pg. 35, 1985.
- American Standard Testing for Metals, ASTM, B117, 1989.
- BARD, A. J., FAULKNER, L. R., *Electrochemical Methods- Fundamentals and Applications*, J. Wiley & sons, NY, 1980.
- BERTAZZOLI, R., PLETCHER, D., *Electrochimica Acta*, **38**, nº5, pg. 671-676, 1993.
- BERTAZZOLI, R., SANTOS, M. B., BRESCIANI, E., *Electrochimica Acta*, **36**, pg. 1501, 1991
- BERTAZZOLI, R., SOUSA, M. F. B., *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **8**, pg. 357, 1997.
- BRENNER, A., *Deposition of Alloys*, Academic Press, NY, 1963.
- CARLOS, I. A., D'ÁLKAINÉ, C. V., *Anais do 6º. Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica*, São Paulo, Brasil, pg. 338, 1988.
- CERNE, J. L., MACHADO, S. A. S., AVACA, L. A., *Anais do 11º. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais- CBECIMAT*, Águas de São Pedro- SP, **01**, pg. 363, 1994.
- CROTTY, D., GRIFFIN, R., *Plating and Surface Finishing*, pg 57, abril 1997.
- DIAZ, S. L., MIRANDA, F. J. F., BARCIA, O. E., MATTOS, O. R., *Electrochimica Acta*, **47**, pg. 4091, 2002.
- ENTHONE-OMI, Zincrolyte CLZ Co, *Boletim Técnico*, 1999.
- EPELBOIN, I., KSOURI, M., WIART, R., *Faraday Symposium of the Chemical Society*, **12**, pg. 115, 1978.
- EPELBOIN, I., KSOURI, M., WIART, R., *ibid.*, **122**, pg. 1206, 1975
- EPELBOIN, I., KSOURI, M., WIART, R., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **65**, pg. 373, 1975.
- FAJARDO, R. A. A., DEGREGZ, M., WINAND, R., *Oberflache surface*, **8**, pg. 43, 1989.

- FARADAY, M., *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, **124**, pg. 77, 1834.
- FLEISCHMANN, M., SARABY-RENTJES, A., *ibid*, **29**, pg. 69, 1984.
- FRATESI, R., ROVENTI, G., MAJA, M., PENAZI, M., *Journal of Applied Electrochemistry*, **10**, pg. 765, 1980.
- GEDULD, H., *Metal Progress*, **21**, pg. 166, 1988
- GREEF, R., PEAT, R., PETER, L., PLETCHER, D., ROBINSON, J., *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Ellis-Horwood, Chichester, 1990.
- JOVIC, V. D., ZEJNILOVIC, R. M., DESPIC, A. R., STEVANOVIC, J. S., *Journal of Applied Electrochemistry*, **18**, pg. 511, 1988.
- KALANTARY, M. R., *ibid.*, **06**, pg 80, 1994
- KUME, M., *Metal Finishing*, **01**, pg. 14, 1990.
- LANZA, M. R. V., BERTAZZOLI, R., *Journal of Applied Electrochemistry*, **30**, pg. 61, 2000.
- LEVICH, J. G., *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice Hall, NY, 1962.
- LIN, Y., SELMAN, J. R., *Journal of the Electrochemical Society*, **140**, pg. 1299, 1993.
- LOAR, G. W., ROMER, K. R., AOE, T. J., *ibid.* **03**, pg. 27, 1991.
- MACHADO, C. H., FERNANDES, N. M., BERTAZZOLI, R., *Anais do X Encontro da Associação Brasileira de Tratamentos de Superfícies-EBRATS*, São Paulo-SP, Anais em CD ROM, trabalho EBR012, 2000.
- MACHADO, C. H., FERNANDES, N. M., BERTAZZOLI, X Encontro da Associação Brasileira de Tratamentos de Superfícies- EBRATS, CD ROM EBR012, São Paulo-SP, 2000.
- MADORE, C., WEST, A. C., MATLOSZ, M., LANDOLT, D., *Electrochimica Acta*, **37**, pg. 69, 1992.
- MATLOSZ, M., CRETON, C., CLERC, C., LANDOLT, D., *Journal of the Electrochemical Society*, **134**, pg. 3015, 1987.
- MIRANDA, F. J. F., BARCIA, O. E., MATTOS, O. R., WIART, R., *Electrochimica Acta*, **41**, pg. 1041, 1996.

- MIRANDA, F. J. F., BARCIA, O. E., MATTOS, O. R., WIART, R., *Journal of the Electrochemical Society*, **144**, pg. 3441, 1997.
- NATORSKY, T. J., *Metal Finishing*, **03**, pg. 55, 1992.
- NATORSKY, T. J., *Plating and Surface Finishing*, **04**, pg. 15, 1992.
- PHAN, N. H., SCHWARTS, M., NOBE, K., *Journal of Applied Electrochemistry*, **21**, pg. 672, 1991.
- PLETCHER, D., *A First Course in Electrode Process*, Electrochemical Consultancy, Southampton, 1991.
- PRITZKER, M. D., FAHIDY, T. Z., *ibid.*, **136**, pg. 2238, 1989.
- SCHANTZ, H., *US Patent* 3.558.442, 1947.
- SILVA, R. A. e BERTAZZOLI, R., *Anais do 11º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais*, **01**, pg. 359, 1994.
- SHARPLES, T. E., *Plating and Surface Finishing*, pg 2, março 1990.
- SHORT, N. R., ABIBSI, A., DENNIS, J. K., *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, **67**, pg. 145, 1991.
- SMART, D., WAKE, S. J., *Corrosion*, **50**, pg. 344, 1994.
- St-PIERRE, J., PIRON, D. L., *Journal of the Electrochemical Society*, **139**, pg.105, 1992.
- SWATHIRAJAN, S. J., *Journal of the Electrochemical Society*, **133**, pg. 671, 1986.
- VERBERNE, W. J. C., HADLEY, *US Patent*, 4.439.283, 1984, citado em VERBERNE, W. J. C., *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, **64**, pg. 30, 1986.
- WEST, J. M., *Electrodeposition and Corrosion Processes*, Van Nostrand, NY, 1970.
- ZHANG, X. G., *Corrosion and Electrochemistry of Zinc*, Kluwer, NY, 1998.