

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

Codepósitos de ZnCo - Estudo do processo de sua eletrodeposição por corrente pulsada.

Autor: **Célia Regina Tomachuk dos Santos**
Orientador: **Célia Marina de Alvarenga Freire**
Orientador no exterior: **Romeo Fratesi**
Co-orientador: **Margarita Ballester Ferreira Santos**

02/98

Sa59c

34542/BC

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

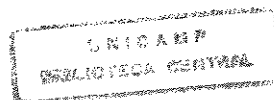
Codepósitos de ZnCo - Estudo do processo de sua eletrodeposição por corrente pulsada.

Autor: Célia Regina Tomachuk dos Santos
Orientador: Célia Marina de Alvarenga Freire
Orientador no exterior: Romeo Fratesi
Co-orientador: Margarita Ballester Ferreira Santos

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

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

Campinas, 1998
S.P. - Brasil



9815442

UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	TI/Unicamp
La. 59c	
V.	
TOR.	34542
PROJ.	395/98
G	☐ 0 ☒ Y
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	30/07/98
N.º CPD	

CM-00113788-1

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

Sa59c

Santos, Célia Regina Tomachuk dos

Codepósitos de ZnCo – estudo do processo de sua eletrodeposição por corrente pulsada. / Célia Regina Tomachuk dos Santos.--Campinas, SP: [s.n.], 1998.

Orientadores: Célia Marina de Alvarenga, Freire, Romeo Fratesi, Margarita Ballester Ferreira Santos.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

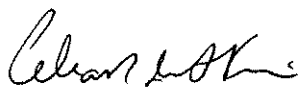
1. Ligas de zinco. 2. Eletrodeposição de ligas (Metalurgia). 3. Revestimento de metal. I. Freire, Célia Marina de Alvarenga. II. Fratesi, Romeo. III. Santos, Margarita Ballester Ferreira. IV. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. V. Título.

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

TESE DE DOUTORADO

**Codepósitos de ZnCo - Estudo do
processo de sua eletrodeposição por
corrente pulsada.**

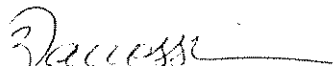
Autor: **Célia Regina Tomachuk dos Santos**
Orientador: **Célia Marina de Alvarenga Freire**
Orientador no exterior: **Romeo Fratesi**
Co-orientador: **Margarita Ballester Ferreira Santos**



Profa. Dra. Célia Marina de Alvarenga Freire, Presidente
UNICAMP/FEM/DEMa



Profa. Dra. Elisabete Jorge Pessine
IPEN/ Departamento Materiais



Profa. Dra. Zehbour Panossian
IPT/ Divisão de Metalurgia



Profa. Dra. Annette Goreinstein
Unicamp/ IFGW



Profa. Maria Clara Filippini Ierardi
UNICAMP/FEM/DEMa

Campinas, 23 de abril de 1998.

Quero dedicar especialmente:

Aos meus pais, irmão e familiares pelo apoio e carinho constantes; em particular ao meu querido Mario pelo companheirismo demonstrado, compartilhando dificuldades e êxitos, em diversos momentos.

À Profa. Margarita do Instituto de Física desta Universidade que me acompanhou de perto, compartilhando não só o desenvolvimento deste trabalho.

À Deus, por tudo o que pude e pelo quanto me permitiu poder.

Agradecimentos

Quero expressar meu reconhecimento pelas contribuições com que pude contar, sem as quais, dificilmente este trabalho teria se concluído. Agradeço:

À Profa. Dra. Célia Marina de Alvarenga Freire por ter-me aceito sob sua orientação; agradeço a atenção e confiança a mim dedicadas.

À Profa. Dra. Margarita Ballester Ferreira Santos do Departamento de Física Aplicada do Instituto de Física da UNICAMP, pela valiosa orientação prestada de modo especial em todas as etapas deste trabalho, pela paciência, amizade, confiança e apoios manifestados concretamente.

Ao Dipartimento di Scienze dei Materiali e della Terra da Università degli Studi di Ancona - Itália, na pessoa do Prof. Dr. Romeo Fratesi pela pronta colaboração, pela disponibilidade, pela hospitalidade, pelo interesse e imprescindível orientação dada em discussões sobre eletrodeposição de ligas; na pessoa da Dra. Gabriella Roventi pela valiosa colaboração, pelas micrografias e principalmente pelas discussões sobre cinética eletroquímica; na pessoa do Prof. Ing. Giacomo Moriconi pela hospitalidade; na pessoa do Sr. Giampaolo Giuliani pela realização das análises de ICP e auxílio experimental; na pessoa do Dr. Paolo Marmorano pelas micrografias realizadas; na pessoa do Dr. Tiziano Bellezze pela sempre presente disponibilidade em ajudar. A eles agradeço também todo carinho, companheirismo, incentivo, amizade e atenção a mim dedicadas.

Ao Sr. Sarchi da Unisida - Europlating di Milano- Itália, pelas informações, sugestões e fornecimentos de reagentes.

Ao pessoal do DEMa da Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP pela valiosa colaboração nesses últimos anos, especialmente à turma do Laboratório de Degradação de Materiais e Desenvolvimento de Revestimentos: Claudinha, Sidney, Sylvia, Marcos e Liana; ao pessoal da secretaria, Daniel e Maria do Carmo e a técnica Rita Buso Jacon pelos trabalhos prestados.

Às secretárias da CPG-UNICAMP, especialmente à Denise, Vera e Carmem que hoje estão em outros setores.

Ao Laboratório de Hidrogênio do Instituto de Física da UNICAMP pela utilização de seus laboratórios.

Ao CNPq pela concessão da bolsa doutorado sandwich no exterior e a CAPES pelo apoio financeiro concedido.

Aos amigos: Gustavo, Ângelo, Amador, Mineiro, João, Zé, Gi, Carla, Fernando, Kenji, Valdir, Francesca, Raffaella, Cris, Estrella, Ayako, Bete, Magali, Ceminha, Jorge, Marli, Tatinha, Sandroca, Vera e Maria pelo carinho, companhia e amizade.

À minha amiga e professora de italiano Maria de Lurdes, pelas aulas, apoio e estímulo.

Ao desenhista e amigo Celso Nicácio pelos desenhos realizados.

À todos com os quais tive oportunidade de conviver e trabalhar desde os tempos do mestrado, e que contribuíram para a minha formação científica e para a elaboração deste trabalho. Meus sinceros agradecimentos.

Célia R. Tomachuk dos Santos

Sumário

Lista de Figuras	<i>i</i>
Lista de Tabelas	<i>iv</i>
Nomenclatura	<i>v</i>
Resumo	<i>viii</i>
<i>Abstract</i>	<i>vix</i>
1. Introdução	1
1.1. Objetivos do trabalho	3
1.2. Justificativa	3
1.3. Referências bibliográficas	7
2. Eletrodeposição de zinco e suas ligas	10
2.1. Eletrodepósitos de zinco	10
2.2. Eletrodepósitos de ligas de zinco	12
2.2.1. Codeposição anômala	13
2.2.2. Eletrodepósitos de ZnNi	15
2.2.3. Eletrodepósitos de ZnFe	16
2.3. Eletrodepósitos de ZnCo	17
2.3.1. Eletrólitos para a eletrodeposição da liga ZnCo	20
2.3.2. Características do processo de eletrodeposição	22
2.3.3. Propriedades mecânicas	23
2.3.4. Resistência à corrosão	25
2.4. Referências bibliográficas	27

3. Técnicas de modulação de corrente aplicadas a eletrodeposição	33
3.1. A dupla camada elétrica	41
3.2. Efeito do transporte de massa	45
3.3. Cinética das reações	48
3.4. Distribuição de corrente	50
3.5. Cristalização	51
3.6. Morfologia	53
3.7. Eletrodeposição por corrente pulsada de revestimento de ligas de zinco	55
3.8. Eletrodeposição por corrente pulsada de revestimentos de liga ZnCo	56
3.9. Referências bibliográficas	56
4. Materiais e Métodos	60
4.1. Célula eletroquímica	60
4.2. Eletrodos de referência	61
4.3. Contra-eletrodo	61
4.4. Eletrodos de trabalho	61
4.5. Eletrólito	62
4.6. Métodos de análise do processo de eletrodeposição	63
4.6.1. Voltametria	64
4.6.2. Curvas de polarização	64
4.6.3. Curvas cronopotenciométricas	66
4.7. Obtenção dos codepósitos	66
4.7.1. Eletrodeposição por corrente contínua	67
4.7.2. Eletrodeposição por corrente pulsada	67
A-) Efeito do tempo "on"	68
B-) Efeito da densidade de corrente catódica	69
C-) Efeito do tempo "off"	69
D-) Densidades de corrente média constante	70
4.8. Caracterização dos codepósitos	70
4.8.1. Análise morfológica	70
4.8.2. Composição dos codepósitos	71
4.8.3. Análise da microestrutura	72

4.8.4. Testes de aderência	73
4.8.5. Medidas de espessura	74
4.8.6. Ensaios de microdureza	75
4.9. Equipamentos utilizados	76
4.10. Referências bibliográficas	77
 5. Resultados e Discussões	 78
5.1. Codeposição anômala	78
5.2. Eletrodeposição por corrente pulsada	89
5.2.1. Efeito do tempo "on"	89
5.2.2. Efeito da variação da densidade de corrente catódica	94
5.2.3. Efeito do tempo "off"	98
5.2.4. Corrente média constante	102
5.2.5. Considerações finais	104
5.3. Comparação das técnicas e dos codepósitos obtidos por corrente contínua e corrente pulsada	 106
5.4. Referências bibliográficas	109
 6. Conclusões e Sugestões para próximos trabalhos	 111
6.1. Conclusões	111
6.2. Sugestões para próximos trabalhos	113
 Referências Bibliográficas	 114
Anexos: A- Diagrama de equilíbrio para o sistema zinco-água	124
B- Diagrama de fases da liga ZnCo	125

Lista de Figuras

2.1-	Porcentagem de cobalto na liga ZnCo eletrodepositada vs. porcentagem de cobalto no banho em várias densidades de corrente	23
2.2-	Variação da microdureza vs. a porcentagem de cobalto no depósito	24
3.1-	Influência da densidade de corrente no teor de níquel	35
3.2-	Representação esquemática de algumas formas de onda aplicadas à eletrodeposição	37
3.3-	Parâmetros da corrente pulsada	38
3.4-	Circuito equivalente de interface metal-eletrólito	42
3.5-	Representação de um pulso de onda quadrada	43
3.6-	Curva transiente potencial-tempo de um pulso simples	43
3.7-	Perfil de concentração das duas camadas de difusão após o pulso de corrente	46
3.8-	Curvas corrente-voltagem para reações com diferentes cinéticas	49
3.9-	Modelo de resistência de uma célula eletroquímica	51
3.10-	Mecanismo de cristalização	52
4.1-	Esquema de extrapolação de Tafel das curvas anódicas e catódica	66
5.1-	Voltametria catódica aplicada para eletrodeposição de cobalto e para eletrodeposição do zinco. $T = 55^{\circ}\text{C}$. $v = 5\text{mV/s}$	79
5.2-	Voltametria catódica aplicada para eletrodeposição do codepósito ZnCo. $\text{Co}_d = 10\%$. $T = 55^{\circ}\text{C}$. $v = 5\text{mV/s}$	79
5.3-	Voltametria catódica aplicada para eletrodeposição do codepósito ZnCo. $\text{Co}_d = 60\%$. $T = 55^{\circ}\text{C}$	80
5.4-	Variação do potencial com a densidade de corrente para codepósitos obtidos galvanostaticamente, em diferentes banhos. $T = 55^{\circ}\text{C}$	81

5.5-	Variação do potencial com a densidade de corrente para codepósitos obtidos galvanostaticamente, em diferentes temperaturas. $Co_b = 30\%$	81
5.6-	Cronopotenciometria para a eletrodeposição do codepósito ZnCo. $Co_b = 30\%$. $T = 55^\circ C$	82
5.7-	Cronopotenciometria para a eletrodeposição do codepósito ZnCo. $Co_b = 60\%$. $T = 55^\circ C$	82
5.8-	Curvas de polarização para codepósitos de ZnCo. $T = 25^\circ C$	83
5.9-	Efeito da densidade de corrente no teor de cobalto depositado em diferentes temperaturas. $Co_b = 30\%$	84
5.10-	Variação do potencial com a densidade de corrente para codepósitos obtidos potencioestaticamente. $T = 55^\circ C$	85
5.11-	Curvas de eficiência de corrente do hidrogênio em função da densidade de corrente. $T = 25^\circ C$	86
5.12-	Varredura catódica à 5mV/s para codepósitos ZnCo. $Co_b = 30\%$. $T = 55^\circ C$. ..	87
5.13-	Extrapolação de Tafel para os íons zinco e cobalto em soluções de seus próprios íons em substrato de aço-carbono. $T = 25^\circ C$ e $55^\circ C$. $v = 0,1 mV/s$.	88
5.14-	Variação da microdureza vs. porcentagem de cobalto no codepósito de ZnCo. $Co_b = 10\%$. $T = 25^\circ C$	91
5.15-	Micrografias dos codepósitos de ZnCo, obtidas por corrente pulsada com $i_c = 250 mA/cm^2$ e $i_m = 40 mA/cm^2$. $T = 25^\circ C$. $Co_b = 10\%$. (aumento 500x) ..	92
5.16-	Difratograma dos eletrodepósitos de ZnCo, obtidos por corrente pulsada, na faixa de 25Hz a 1000 Hz. $Co_b = 10\%$; $T = 25^\circ C$; $i_c = 250 mA/cm^2$ e $i_m = 40 mA/cm^2$	93
5.17-	Difratograma dos eletrodepósitos de ZnCo, obtidos por corrente pulsada, na faixa de 10 Hz a 20 Hz. $Co_b = 10\%$; $T = 25^\circ C$; $i_c = 250 mA/cm^2$ e $i_m = 40 mA/cm^2$	94
5.18-	Porcentagem de cobalto no codepósito de ZnCo vs. densidade de corrente catódica. $Co_b = 10\%$. $T = 25^\circ C$	94
5.19-	Micrografias dos codepósitos de ZnCo, obtidas por corrente pulsada. $Co_b = 10\%$. $T = 25^\circ C$. $i_c = 187 mA/cm^2$. $i_m = 30 mA/cm^2$. (aumento 1500x)	95
5.20-	Porcentagem de cobalto no codepósito de ZnCo vs. densidade de corrente média. $T = 25^\circ C$. Eletrólitos contendo aditivos	95

5.21-	Micrografia do codepósito de ZnCo, obtida por corrente pulsada. T= 25°C. $i_m = 30 \text{ mA/cm}^2$. $\text{Co}_b = 1,5\%$ com aditivo. (aumento 1500x)	96
5.22-	Difratogramas dos codepósitos ZnCo, obtidos por corrente pulsada. $\text{Co}_b = 10\%$. T= 25°C	97
5.23-	Efeito do tempo "off" no teor de cobalto depositado. $\text{Co}_b = 10\%$. T=25°C	99
5.24-	Formas de onda obtidas por corrente pulsada	99
5.25-	Micrografias dos codepósitos de ZnCo, obtidas por corrente pulsada. $\text{Co}_b = 10\%$. T= 25°C. $i_c = 250 \text{ mA/cm}^2$. (aumento 1500x)	100
5.26-	Difratogramas dos codepósitos de ZnCo, obtidos por corrente pulsada. $\text{Co}_b = 10\%$. T= 25°C. $i_c = 250 \text{ mA/cm}^2$	101
5.27-	Esquema de investigação com tempo "on" e densidade de corrente média constantes	102
5.28-	Influência da densidade de corrente catódica na morfologia dos codepósitos ZnCo com 20 μm de espessura obtidos a partir de banho contendo 10% Co à 25°C. $i_m = 20 \text{ mA/cm}^2$. (aumento 1500x)	103
5.29-	Esquema de investigação com $i_c \times t_{on}$ e t_{off} constantes. As áreas sombreadas são equivalentes	104
5.30-	Micrografias dos codepósitos de ZnCo. T= 25°C. $\text{Co}_d = 1,15\%$. (aumento 1500x)	106
5.31-	Micrografias dos codepósitos de ZnCo, obtidas por corrente pulsada. $\text{Co}_d = 0,85\%$. (aumento 1500x)	107
5.32-	Porcentagem de cobalto no codepósito obtido em função da densidade de corrente. T= 25°C. $\text{Co}_b = 2,5\%$ com aditivo	107
5.33-	Micrografia do codepósito de ZnCo, obtida por corrente contínua. $\text{Co}_b = 10\%$ com aditivos. T= 25°C. $i_m = 20 \text{ mA/cm}^2$. (aumento 1500x)	108

.....

Lista de Tabelas

2.1- Propriedades mecânicas de codepósitos de ZnCo e de zinco puro obtidos a partir de banho ácido 24

2.2- Camadas de ligas de zinco com 8µm - Especificação Ford 26

2.3- Resultados de ensaios de *Kesternish* (ASTM B-605) para ligas de zinco ... 26

2.4- Camadas de ligas de zinco com 8µm - Especificação Chrysler 27

5.1- Densidades de corrente de deposição em circuito aberto para Zn^{++}/Zn e Co^{++}/Co 88

5.2- Composição dos codepósitos de ZnCo 90

5.3- Posições e intensidades das linhas de difração dos codepósitos de ZnCo ... 93

5.4- Posições e intensidades das linhas de difração dos codepósitos de ZnCo. ($Co_b = 10\%$ sem aditivos) 97

5.5- Posições e intensidades das linhas de difração dos codepósitos de ZnCo. ($Co_b = 1,5\%$ com aditivos) 97

5.6- Parâmetros da eletrodeposição em função da composição dos codepósitos de ZnCo. $Co_b = 10\%$. $T=25^{\circ}C$ 98

5.7- Posições e intensidades das linhas de difração dos codepósitos de ZnCo ... 101

5.8- Parâmetros da eletrodeposição em função da composição dos eletrodepósitos de ZnCo. $Co_b = 10\%$. $T=25^{\circ}C$ 102

.....

Nomenclatura

Letras Latinas

Co_b - teor de cobalto no banho	[%]
Co_d - teor de cobalto no depósito	[%]
C_D - capacitância da dupla camada	[Fm ²]
d_{hkl} - distância interplanar	[Å]
F - constante de Faraday	[96540C]
I - corrente total	[A]
I_C - corrente capacitiva	[A]
I_F - corrente faradáica	[A]
i_a - densidade de corrente de pulso anódico ou nulo	[mA/cm ²]
i_c - densidade de corrente catódica	[mA/cm ²]
i_0 - densidade de corrente de troca	[A/cm ²]
i_{co} - densidade de corrente de troca do cobalto	[A/cm ²]
i_{zn} - densidade de corrente de troca do zinco	[A/cm ²]
i_m - densidade de corrente média	[mA/cm ²]
i^* - densidade de corrente de deposição em circuito aberto	[A/cm ²]
m - massa do depósito	[mg, g]
M - massa molecular	[g]
n - constante de ordem de difração	[adimensional]
R_p - resistência de polarização do cátodo	[ohm]
$R_{p'}$ - resistência de polarização do ânodo	[ohm]
R_e - resistência ôhmica do eletrólito	[ohm]
R_s - resistência da solução	[ohm]

S - superfície do revestimento recoberto	[m ²]
s - espessura do revestimento	[μm]
T - temperatura	[K ou °C]
t - tempo	[min, μs, s]
t _c - duração do pulso catódico	[min, μs]
t _a - duração do pulso anódico	[min, μs]
t _{on} - tempo "on" ou tempo de pulso	[min, μs]
t _{off} - tempo "off" ou tempo morto	[min, μs]
z - número de elétrons	[adimensional]

.....

Letras gregas

δ - densidade do material depositado	[kg/m ³]
δ _p - espessura da camada de difusão pulsante	
δ _e - espessura da camada de difusão estacionária	
γ - ciclo de trabalho	[%]
η - eficiência de corrente	[%]
λ - comprimento de onda	[Å]
τ _c - início do patamar faradáico	
τ _d - início do processo de difusão	

.....

Abreviações

- cps - ciclos por segundo
- CRL - composition reference line ou linha de referência
- ECS - eletrodo de calomelano saturado
- EDS - energy dispersive spectroscopy
- HV - número de dureza Vickers
- ICP - Inductively Coupled Plasma Spectroscopy

JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Standards

MEV - microscopia eletrônica de varredura

NHE - eletrodo normal de hidrogênio

P.A. - para análise

PDF - Powder Diffraction File

pH - potencial hidrogeniônico de uma solução

UPD - underpotential deposition

.....

Siglas

ASTM - American Society for Testing and Materials

.....

Resumo

TOMACHUK DOS SANTOS, Célia Regina: "*Codepósitos de ZnCo - Estudo do processo de sua eletrodeposição por corrente pulsada*", Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1998. 125p. Tese (Doutorado).

As ligas de zinco vêm substituindo as camadas de zinco puro em aplicações que requerem alta resistência à corrosão. Particularmente, a liga ZnCo vem ganhando espaço principalmente nas indústrias européias (automobilísticas, eletro-eletrônica e de construção) e mais recentemente nos Estados Unidos por apresentarem propriedades superiores à do zinco puro. Neste trabalho investigou-se a codeposição anômala do zinco e trabalhou-se com o processo de eletrodeposição por corrente pulsada para obtenção de codepósitos de ZnCo a partir de um banho à base de cloretos. Analisou-se a influência dos parâmetros da eletrodeposição sobre a morfologia e qualidade dos depósitos obtidos, visando sua utilização como revestimento anti-corrosivo sobre aço. Posteriormente, os resultados foram comparados com codepósitos de espessuras semelhantes, obtidos por corrente contínua. A técnica de eletrodeposição por corrente pulsada permitiu obter codepósitos com concentração de cobalto na faixa de 0,8% a 1,0%, o que permite serem cromatizados e, também foi possível manter constante o teor de cobalto no depósito numa ampla faixa de densidade de corrente, possibilitando dessa forma ser aplicada em peças mais complexas, com formas irregulares, e com espessuras constantes.

Palavras Chave: liga ZnCo, corrente pulsada, voltametria, morfologia, eletrodeposição de ligas, revestimentos metálicos, ligas de zinco, codeposição anômala.

Abstract

TOMACHUK DOS SANTOS, Célia Regina: "*ZnCo deposits - Study of the plating process by pulsed current*", Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1998. 125p. Tese (Doutorado).

Zinc alloys have been studied as possible substitutes for zinc as corrosion resistant coating. One of these alloys, the ZnCo is well considered in the European automotive industry and more recently in the American one. In the present work the zinc anomalous deposition in the ZnCo alloy is investigated and deposits were obtained by pulsed current in chloride salts bath. It was analyzed the effect of the deposition parameters on the morphology and on the corrosion resistance of the obtained deposits. The results were compared with the ones of the deposits obtained by continuous current. In pulsed current plating the cobalt content of the deposits is constant for wide range of applied current densities, this allows the alloy deposition over complex geometries substrates.

Key Words: zinc-cobalt alloys, pulse plating, voltammetry, morphology, electrodeposition, coatings, zinc alloys, anomalous codeposition.

Capítulo 1

Introdução

O processo de eletrodeposição é, essencialmente, uma reação eletroquímica que ocorre na área catódica da célula eletroquímica. Ele é realizado em condições controladas sob os seguintes aspectos: composição do banho, pH, temperatura, agitação do banho ou do cátodo, potencial e densidade de corrente. Esses dois últimos parâmetros são tais que favorecem a reação catódica de forma que a deposição ocorra preferencialmente à reação de oxidação.

Há três tipos de eletrodeposição de ligas [KARWAS, 1990]:

- **codeposição normal:** é caracterizado por um processo controlado por difusão. Os efeitos das variáveis de deposição sobre a composição do depósito são determinados por alterações na concentração dos íons metálicos na camada de difusão. Ocorre mais freqüentemente em banhos contendo íons metálicos simples, mas também pode ocorrer em banhos contendo complexos. É mais comum em banhos cujos potenciais de eletrodo dos metais são próximos, e com metais que não formam soluções sólidas. Exemplos desse tipo de processo são as eletrodeposições de bronze (Cu-Sn) e latão (Cu-Zn);
- **codeposição induzida:** é quando um dos componentes não consegue ser depositado sozinho e deve ser codepositado com outro metal. Ligas contendo fósforo, boro, molibdênio e germânio são codepositados desta maneira;
- **codeposição anômala:** envolve a formação de uma liga com o componente menos nobre depositado preferencialmente. Esse tipo de codeposição ocorre freqüentemente com metais do oitavo grupo com o zinco. Algumas teorias tem sido propostas para explicar tal fenômeno. Isso será discutido no item 2.2.1.

Os eletrodepósitos podem ser constituídos de metais puros, ligas ou ainda metais misturados ou não-metais. Os codepósitos de metais são obtidos à partir de eletrólitos contendo sais dos componentes metálicos que podem se codepositar independentemente, ou ainda, depositar na forma de liga. Os não-metais são incorporados aos eletrodepósitos utilizando-se soluções nas quais os não-metálicos estão presentes como simples suspensões ou na forma de complexos.

As propriedades das ligas eletrodepositadas são de interesse particular, porque uma liga pode possuir propriedades consideravelmente melhores para uma dada aplicação do que um eletrodepósito de metal puro, de modo a compensar as dificuldades envolvidas na operação do processo de eletrodeposição [TOMACHUK, 1992].

Nos últimos anos tem se notado um interesse, por parte dos pesquisadores, em utilizar a corrente pulsada na eletrodeposição de metais e ligas metálicas. As vantagens apresentadas por essa técnica são [PERGER, 1979]:

- **diminuição da porosidade:** isso é em função ao refinamento do grão. Codepósitos obtidos por corrente pulsada apresentam grãos menores do que os obtidos por corrente contínua, devido aos novos centros de nucleação que são criados a cada novo pulso;
- **melhor aderência:** o máximo de voltagem a cada pulso pode ser várias vezes maior do que o utilizado em corrente contínua. Isso faz com que se rompa o filme passivo que tende a se formar na superfície catódica de alguns metais e facilita a aderência da camada depositada;
- **melhor uniformidade:** em corrente contínua pode ocorrer uma deposição preferencial em determinadas regiões da peça a ser trabalhada. Esse efeito é reduzido utilizando corrente pulsada, e uma melhor uniformidade é conseguida principalmente em peças de superfície irregular;
- **melhora nas propriedades físicas:** aumento da resistividade da superfície, ductibilidade, controle de dureza, resistência à corrosão e ao desgaste;
- **redução da tensão interna:** a nucleação e crescimento do grão na corrente contínua tende a criar imperfeições cristalinas, vazios, etc., isso pode levar a formação de fissuras no depósito. Essas tensões podem ser reduzidas usando aditivos como sacarina, o qual pode muitas vezes gerar problemas. Na corrente pulsada, a codeposição de impurezas e

imperfeições é reduzida e conseqüentemente a tensão interna no depósito é consideravelmente baixa. Isso possibilita, por exemplo, a produção de cromo isento de fissuras [PEARSON, 1989].

1.1. Objetivos do trabalho

Este trabalho, realizado em grande parte no **Departamento de Ciências dos Materiais e da Terra da Faculdade de Engenharia da Universidade de Ancona - Itália**, teve por objetivos:

- a-) estudo da codeposição anômala do zinco em banhos contendo íons cobalto;
- b-) eletrodeposição por corrente pulsada (cobalto no depósito menor que 10%)
 - análise dos parâmetros: tempo "on", tempo "off", densidade de corrente catódica, densidade de corrente média, frequência, ciclo de trabalho;
 - obtenção dos codepósitos;
 - caracterização quanto a composição, morfologia, microestrutura e microdureza;
- c-) comparação dos codepósitos obtidos por corrente contínua e corrente pulsada.

1.2. Justificativa

O uso de zinco eletrodepositado como revestimento de chapas de aço vem de muito tempo e progrediu desde seu primeiro uso em 1866 [VERBERNE, 1985]. Ao lado das suas excelentes propriedades, este revestimento apresenta algumas desvantagens, como por exemplo, a sua baixa resistência à corrosão em ambientes agressivos [JOY, 1986; HIGASHI, 1981], e é desejável que sua resistência seja melhorada.

A competição industrial tem dado grande ênfase ao aspecto qualidade e garantia. Dessa forma a engenharia vem revendo os requisitos de revestimentos protetores e investigando camadas alternativas [SHARPLES, 1989]. O setor onde este fato ocorreu com maior intensidade foi a indústria automobilística [PANOSSIAN, 1997,2]. Nos Estados Unidos e Europa, as montadoras estabeleciam um prazo de garantia de 4 a 7 anos contra a corrosão

perfurante; no entanto, o objetivo era aumentar essa garantia para 10 anos [SHARPLES, 1989]. Atualmente, nos Estados Unidos, as grandes montadoras dão garantia de 10 anos contra corrosão perfurante e 5 anos contra a corrosão cosmética [KANAMARU, 1994].

A corrosão do tipo perfurante geralmente ocorre na parte interna das carrocerias dos automóveis ou em locais onde existe dificuldade de aplicação do revestimento protetor devido ao acesso limitado. Nos locais deste dano, a corrosão desenvolve-se rapidamente. Para aumentar a resistência desse tipo de corrosão, as chapas de aço eram revestidas em um dos lados, destinado a parte interna, com tinta rica em zinco. No entanto, durante a conformação, a tinta era danificada, portanto é necessário o desenvolvimento de revestimentos metálicos de sacrifício que ofereça os longos períodos de garantia almejados.

A corrosão do tipo cosmética (*cosmetic corrosion* ou *scrab corrosion*) inicia-se na parte externa das carrocerias dos automóveis, geralmente em regiões onde a pintura foi danificada podendo se tornar perfurante porém, sua característica é a aparência. Esse tipo de corrosão dificilmente leva à perfuração, visto que, reparos são realizados por parte do usuário. No entanto, ela é problemática pois pode ocorrer em locais onde a pintura é danificada, inclusive durante o transporte dos veículos das montadoras até as revendedoras [PANOSSIAN, 1997,2].

Além da resistência à corrosão, mais quatro requisitos são de extrema importância para as chapas destinadas à confecção de carrocerias de automóveis: conformabilidade, soldabilidade, propiciar aderência de tintas, aceitar processo de fosfatização e aspecto decorativo.

Na década de 80, surgiram na Europa, no Japão e nos Estados Unidos, os chamados revestimentos de nova geração, constituídos basicamente de ligas de zinco com metais do oitavo grupo, tais como: ZnNi, ZnCo e ZnFe. É necessário lembrar à semelhança dos revestimentos de zinco, a grande maioria das ligas de zinco são também cromatizadas. Esses sistemas de ligas oferecem propriedades superiores no que diz respeito à resistência mecânica e propriedades elétricas, além de um custo adequado [SHARPLES, 1990], quando comparada com o zinco puro.

O termo cromatização é conhecido também como bicromatização ou passivação. Todos são sinônimos. O termo cromatização aplica-se ao tratamento químico e/ou eletroquímico para metais e revestimentos metálicos efetuado em soluções contendo compostos de cromo hexavalente. Como resultado deste tratamento, tem-se a formação sobre a superfície metálica de uma camada de conversão constituída de compostos de cromo trivalente, de cromo hexavalente e de íons do metal que está sendo cromatizado. Revestimento de conversão é aquele que converte o metal em um composto metálico que se deposita sobre a superfície do próprio metal. Portanto, durante a cromatização o metal é atacado transformando-se em um íon metálico. Este íon combina com os produtos presentes no meio formando um produto sólido que se deposita sobre o metal, de modo que a camada de cromatização aplicada sobre o zinco terá algum composto de zinco. Essas camadas de cromatização aplicadas sobre o zinco apresentam diferentes colorações, sendo as mais comuns as seguintes: incolor, azul, amarela e preta. A obtenção de uma ou outra coloração depende da qualidade da camada de zinco, da composição do banho e das condições de operação [PANOSSIAN, 1997, 1].

Uma outra questão relativa ao desenvolvimento tecnológico das camadas de zinco eletrodepositadas relaciona-se à substituição de revestimentos de cádmio, largamente utilizado na indústria aeronáutica e eletro-eletrônica, devido às questões ecológicas, tóxicas e mesmo econômicas a nível mundial [HSU, 1984].

A indústria automobilística decidiu a cerca de 10 anos atrás aumentar a qualidade e a resistência à corrosão de seus veículos devido as pressões do mercado e exigências dos usuários [DUPRAT, 1997]. Para tanto atuou em três pontos:

- qualidade: aderência, resistência mecânica e resistência à corrosão;
- proteção do meio ambiente: redução da poluição (metais pesados e cianetos no processamento);
- redução dos custos de produção: maior produtividade e redução dos custos da matéria-prima.

São exemplos de aplicação de camadas de zinco [DUPRAT, 1997]:

Liga ZnFe: Volvo, Scania, Peugeot

Liga ZnCo: Rolls-Royce, Renault

Liga ZnNi 7%: Ford

Liga ZnNi 12%: Volkswagen

Liga SnZn: Mazda, Mitsubishi, Toyota

Devido ao menor custo em relação à liga ZnNi e maior facilidade de obtenção em relação à liga ZnFe, a liga ZnCo está sendo considerada mais promissora para substituição dos revestimentos de zinco.

As indústrias automobilísticas européias, tem realizados muitos trabalhos sobre eletrodeposição de ZnCo com banhos à base de cloretos com o objetivo de obter codepósito de zinco com teor de cobalto entre 0,8% a 1,0%, para assim poder ser cromatizada e render propriedades mecânicas, físicas e principalmente de resistência à corrosão melhores.

No entanto, encontra-se dificuldades em manter constantes a porcentagem de cobalto nos eletrodepósitos quando se usa a corrente contínua e por isso há a necessidade de desenvolver novos procedimentos no processo de eletrodeposição, sendo uma das alternativas o uso da corrente pulsada.

A utilização do processo de eletrodeposição por corrente pulsada vem sendo ampliada como técnica de deposição de metais e ligas [DEVARAJ, 1990], porém, poucos trabalhos são encontrados sobre a aplicação desta técnica na obtenção de revestimentos de zinco e suas ligas.

Na eletrodeposição por corrente contínua somente um parâmetro pode ser variado que é a densidade de corrente ou potencial [DEVARAJ, 1990; PUIPPE, 1986]. Nos métodos de pulso existem quatro variáveis importantes: densidade de corrente de pulso catódico, densidade de corrente de pulso anódico ou nulo, duração do pulso catódico e duração do pulso anódico ou nulo [PUIPPE, 1986]. Desta maneira, uma variedade de situações de transporte de massa podem ser criadas, do mesmo modo que um grande número de condições de cristalização e de fenômenos de adsorção podem ocorrer na superfície catódica durante os períodos anódicos e catódicos, interferindo portanto, nas propriedades finais dos codepósitos.

Tem-se observado que a eletrodeposição por corrente pulsada têm efeitos benéficos sobre as propriedades dos eletrodepósitos [PUIPPE, 1986; CHIN, 1992; CHENÈ, 1989]. Normalmente a eletrodeposição por corrente pulsada fornece codepósitos de granulação mais fina [DEVARAJ, 1990; CHIN, 1992] comparativamente àqueles obtidos por corrente contínua. Isso se deve a uma maior velocidade de nucleação levando à formação de grãos menores. A eficiência de corrente pode tanto aumentar como diminuir com o pulso dependendo da natureza das reações eletroquímicas. Outros efeitos benéficos incluem a redução da porosidade, baixo nível de inclusões, melhoria nas propriedades mecânicas e físicas [CHIN, 1992; CHENÈ, 1989].

Deve-se destacar o fato de que a técnica de eletrodeposição por corrente pulsada possibilita a modificação da estrutura e morfologia das camadas dos codepósitos, afetando, de alguma maneira, parâmetros como velocidade de nucleação, reações de adsorção-dessorção, recristalização e transporte de massa [BERCOT, 1992, 1 e 2].

Nos processos de eletrodeposição por corrente pulsada é possível obter, também, metais ou ligas amorfas. Nestes casos a eletrodeposição, utilizando densidades de corrente muito altas, leva a uma concentração bastante elevada de átomos adsorvidos na interface durante o pulso, de forma que não há tempo de ordená-los em retículo cristalino, resultando num efeito similar a uma têmpera.

Os materiais nanocristalinos, que sendo produzidos por eletrodeposição têm apresentado melhora em propriedades de resistência à corrosão pela eliminação da corrosão localizada, foi estudado por Choo [CHOO, 1995] a partir do processo de eletrodeposição por corrente pulsada.

1.3. Referências Bibliográficas

BERCOT, P., et al. Nickel deposits obtained by pulse plating. In: INTERFINISH' 92 INTERNATIONAL CONGRESS FOR SURFACE FINISHING, 1992, São Paulo. *Anais*. São Paulo: ABTS, 1992. v.1, p.301-312.

- BERCOT, P., JACQUET, A., PAGETTI, J. Gold-iron deposits obtained by pulse plating. In: INTERFINISH' 92 INTERNATIONAL CONGRESS FOR SURFACE FINISHING, 1992, São Paulo. *Anais*. São Paulo: ABTS, 1992. v.1, p.205-214.
- CHENÈ, O., LANDOLT, D. The influence of mass transport on the deposit morphology and the current efficiency in pulse plating of copper. *Journal of the Applied Electrochemistry*, v. 19, p. 188-194, 1989.
- CHIN, D.T., BALAMURUGAN, D. An experimental study of metal distribution in pulse plating, *Electrochimica Acta*, v.37, n.11, p-1927-1934, 1992.
- CHOO, R.T.C., et al. Mass transfer and electrocrystallization analyses of nanocrystalline nickel production by pulse plating. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 25, p. 384-403, 1995.
- DEVARAJ, G., GURUVIAH, S., SESHARDI, S.K. Pulse plating. *Materials Chemistry and Physics*, v. 25, p. 439-461, 1990.
- DUPRAT, J.J. Requirements evolution in zinc and zinc alloys coatings. In: INTERFINISH' 97 LATINO AMERICANO, 1997, São Paulo. *Anais*. São Paulo: ABTS, 1997.
- HIGASHI, K., FUKUSHIMA, H., URAKAWA, T. Mechanism of the electrodeposition of zinc alloys containing a small amount of cobalt, *Journal Electrochemical Society*, v.128, n. 10, p.2081-2085, 1981.
- HSU, G.F. Zinc-nickel alloy plating: an alternative to cadmium. *Plating and Surface Finishing*, v.71, p.52-55, 1984.
- JOY, M. *Galvano-Organo-Traitements de Surface*, v. 55, n. 566, p.352-353, 1986.
- KANAMARU, T., et al. Properties of iron-zinc alloy-electroplates galvanized steel sheet. *Nippon Steel Technical Report*, n.63, p.23-26, 1994, in PANOSSIAN, 1997.
- KARWAS, C.P. *Refinement and Alteration of Electrode Surfaces: Electrodeposition of Nickel and Cobalt Based Alloys*. Clarkson University, 1990. 220p. Thesis.
- PANOSSIAN, Z. Pós-tratamento do revestimento de zinco: Parte I. *Tratamento de Superfície*, n.83, p. 19-27, 1997.
- PANOSSIAN, Z. Revestimentos alternativos para o zinco. In: INTERFINISH' 97 LATINO AMERICANO, 1997, São Paulo. *Anais*. São Paulo: ABTS, 1997.
- PEARSON, T. *Plating and Surface Finishing*, v.76, n.11, p. 64-69, 1989.
- PERGER, G., ROBINSON, P.M. Pulse plating-retrospects and prospects. *Metal Finishing*, v.77, p.17-19, 1979.

-
- PUIPPE, J.C., LEAMAN, F. *Theory and Practice of Pulse Plating*, Orlando: AESF Publication, 1986. 247p.
- SHARPLES, T.E. Electroplated zinc cobalt: a cost effective, high performance alloy coating to meet future corrosion requirements. In: VI ENCONTRO BRASILEIRO DE TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE, 1989, São Paulo. *Anais*. São Paulo: ABTS, 1989, v.1, p.65-78.
- SHARPLES, T.E. Zn-Co: Fighting corrosion in the 90' s. *Products Finishing*, v.54, p.38-44, 1990.
- TOMACHUK SANTOS, C. R. *Estudo do processo de eletrodeposição e caracterização da liga SnNi com o uso de eletrólito de pirofosfato*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1992. 92p. Dissertação (Mestrado).
- VERBERNE, W.M.J.C. Zinc-cobalt alloy electrodeposition. In: ANNUAL TECHNICAL CONFERENCE, 1985, Bournemouth. *Anais*. Bournemouth, 1985. v.1, p.49-62.

Capítulo 2

Eletrodeposição de zinco e suas ligas

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

2.1. Eletrodepósitos de zinco

O zinco é um metal pouco nobre, entretanto econômico, que vem sendo utilizado há mais de 140 anos como revestimento de sacrifício. As primeiras patentes datam de 1840 e dizem respeito aos banhos cianídricos de ouro, cobre e zinco [BERTAZZOLI, 1987]. As razões pelas quais se optava por este tipo de banho se deve ao baixo custo e elevado rendimento frente a outros banhos ou mesmo, outros revestimentos.

Atualmente os dois principais processos para revestimentos à base de zinco são: imersão a quente e eletrodeposição [RIEDEL, 1988].

A imersão a quente é um processo onde a chapa é mergulhada em um banho de zinco fundido a 420°C. Ao ser retirada, é imersa em água para assim cessar a reação de formação da camada intermediária ZnFe que acontece na interface substrato/revestimento. Externamente tem-se um revestimento de zinco puro. Este processo é também chamado de galvanização.

Na eletrodeposição, o zinco está presente na forma de íons. Deposita-se na superfície do metal, que no caso funciona como cátodo de uma pilha galvânica. Outros processos também são utilizados, tais como: aspersão térmica (metalização) [FREIRE, 1990], sherardização e revestimento por tinta rica em zinco [BRESCIANI, 1986].

A galvanização produz revestimentos relativamente espessos, caracterizados pelas chamadas “flores de zinco” e não são apropriados para muitas operações de conformação e acabamento final. Os revestimentos eletrodepositados, por outro lado, são relativamente finos, com superfície lisa e brilhante a qual pode ser posteriormente pintada e conformada [ABIBSI, 1988].

O principal uso do revestimento de zinco, no entanto, não é o caráter decorativo, mas sim a sua inerente propriedade protetiva à corrosão. Quando a camada de zinco entra em contato com a atmosfera o processo de corrosão é inibido pela formação de camadas protetoras, composta de óxido de zinco, hidróxido de zinco, carbonato de zinco, além de sulfatos e cloretos (cuja formação depende do tipo de atmosfera). Esta camada costuma ser uniforme e aderente [BERTAZZOLI, 1987].

Historicamente, os revestimentos de zinco eletrodepositados têm sido largamente utilizados pelas indústrias automobilísticas por apresentarem as seguintes propriedades [SHARPLES, 1988; LAY, 1990]:

- proteção do substrato (aço) oferecida pelo zinco é excelente porque é do tipo proteção de sacrifício, portanto a camada deste metal torna-se anódica em relação ao metal base, significando que enquanto houver zinco no revestimento, a base estará protegida contra a corrosão;
- excelente razão custo/proteção, resultando em um revestimento de baixo custo e que proporciona alto grau de proteção anti-corrosiva;
- os eletrodepósitos obtidos aceitam vários processos de cromatização que atuam na melhoria das propriedades de resistência à corrosão, oferecendo, ainda, coloração ao depósito;
- eletrodepósitos densos, de granulação fina, com excelente ductibilidade, permitindo às partes serem trabalhadas após a deposição;

- distribuição da cobertura (espessura) é relativamente uniforme. Comercialmente utilizam-se camadas de zinco eletrodepositadas com espessura de 12 μ m a 20 μ m para peças utilizadas externamente e a sua durabilidade depende do tipo de atmosfera: rural, urbana, industrial ou marítima;
- as camadas são aderentes a vários substratos ferrosos com diferentes configurações;
- os eletrodepósitos de zinco são, ainda, efetivos como camadas para aplicação de tinta.

Para a eletrodeposição de zinco podem ser empregados eletrólitos cianídricos, alcalinos sem cianeto e ácidos. Esse último tem a vantagem de não ser poluente e possui excelente eficiência catódica.

Até a década de 70, a maioria das eletrodeposições eram obtidas através de banhos à base de cianetos. Atualmente, está ocorrendo uma substituição dos banhos de eletrodeposição de zinco à base de cianetos por banhos à base de cloretos e sulfatos, devido ao seu desempenho e menor toxicidade [NATORSKY, 1992].

A resistência à corrosão do zinco puro não é muito satisfatória sob muitas circunstâncias corrosivas, particularmente em uma atmosfera muito úmida [JOY, 1986; ABIBSI, 1988] e a temperaturas superiores a 110°C [KAUTEK, 1994]. Conseqüentemente, nos últimos 20 anos, muitas indústrias, especialmente automobilística e de construção, começaram a procurar um processo alternativo. O resultado foi um desenvolvimento de sistemas de ligas de zinco com metais do oitavo grupo, tais como: ZnNi, ZnCo, ZnFe e ultimamente se inclui combinações de ligas Zn-Co-Cr e Zn-Fe-Mn [KALANTARY, 1994]. Esses sistemas de ligas apresentam propriedades superiores no que diz respeito a resistência à corrosão, resistência mecânica e propriedades elétricas, além de custo adequado [SHARPLES, 1990]. Esforços, também, foram feitos com o objetivo de melhorar as características dos revestimentos de zinco através de pós-tratamentos mais eficientes [PANOSSIAN, 1997].

2.2. Eletrodepósitos de ligas de zinco

Nos últimos anos, muitos trabalhos de pesquisas tem sido desenvolvidos com a finalidade de aumentar as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão de revestimentos de ligas de

zinco para proteção de aço, especialmente devido às novas exigências do período de garantia das indústrias automobilísticas [SHARPLES, 1988; LAY, 1990; WATANABE, 1982; SHIBUYA, 1980; NOUMI, 1982; KURIMOTO, 1983; TOWNSEND, 1991,2]. Uma outra questão relativa ao desenvolvimento tecnológico de camadas de ligas de zinco relaciona-se à substituição do cádmio devido a sua elevada toxicidade [HSU, 1984; BATES, 1994]. Os produtos revestidos com cádmio estão proibidos na Europa, desde junho de 1995, em equipamentos e máquinas para produção de tecidos e vestuários, em materiais para construção de residências, equipamentos e produtos relacionados à agricultura e veículos. Aplicações nas indústrias: aeroespacial, nuclear, de contatos elétricos, *offshore*, mineração e dispositivos de segurança também serão proibidas mas somente quando se identificar um material adequado para substituir o cádmio [BATES, 1994].

2.2.1. Codeposição anômala

As camadas de ligas de zinco que vem sendo desenvolvidas são: ZnNi, ZnCo e ZnFe. A eletrodeposição das ligas de zinco com metais do oitavo grupo é geralmente do tipo anômala segundo a classificação de Brenner [BRENNER, 1963]: no cátodo se reduz preferencialmente o metal menos nobre, neste caso o zinco. Existem no entanto condições experimentais (densidade de corrente muito baixa, altas temperaturas, etc.), nas quais a codeposição se torna normal, com um aumento notável do conteúdo do metal mais nobre (Ni, Co e Fe) [FRATESI, 1997]; este aumento cria graves problemas para aplicação industrial do processo. Sobre o mecanismo que determina a codeposição anômala, os pesquisadores não estão de acordo.

Dahms e Croll [DAHMS, 1965] estudaram a eletrodeposição anômala da liga FeNi com eletrodo rotatório e concluíram que a deposição do níquel é impedida, devido à formação de hidróxido ferroso na superfície do eletrodo, causada pelo aumento do pH local provocado pela evolução de hidrogênio. Mindowicz [MINDOWICZ, 1965], Yunus [YUNUS, 1965] e Higashi [HIGASHI, 1981], propuseram o mesmo mecanismo de formação de hidróxido (*hydroxide suppression mechanism*) para explicar a codeposição anômala da liga ZnCo em banho de sulfatos. A codeposição de cobalto é impedida devido à formação de um filme de hidróxido que oferece resistência para transportar os íons Co^{++} . Ao contrário, hidróxido de cobalto não é formado porque o pH não alcança um valor crítico para sua precipitação. Nos últimos anos a teoria de Dahms e Croll foi confirmada por Hall [HALL, 1983], Fukushima [FUKUSHIMA,

1986] e Grigoryan [GRIGORYAN, 1989] para eletrodeposição da liga ZnNi, ao mesmo tempo, porém, outros autores propuseram explicações diversas.

Nicol e Philip [NICOL, 1976] estudaram a eletrodeposição do sistema Ni-Fe e sugeriram que a *underpotential deposition* (UPD) de um metal menos nobre na superfície catódica deprime a codeposição de um metal mais nobre. O termo *underpotential deposition* é usado aqui para denotar uma codeposição de uma espécie metálica em substrato diverso em região de potencial mais positiva que o potencial de equilíbrio.

Swathirajan [SWATHIRAJAN, 1987] concluiu que a inibição da codeposição do níquel, na eletrodeposição da liga ZnNi, é devido a uma sub-monocamada de zinco depositado em *underpotential*. Essa codeposição é causada principalmente por dois fatores: o efeito do potencial de eletrodo na deposição da fase α e γ da liga ZnNi a partir de um mesmo eletrólito e, a influência do zinco depositado em *underpotential* na polarização para eletrodeposição do níquel.

Felloni [FELLONI, 1987] e Fratesi [FRATESI, 1989 e 1992], apesar de diferentes condições de banho, enfatizaram a importância dos parâmetros cinéticos na reação catódica da codeposição anômala das ligas ZnNi [FELLONI, 1987; FRATESI, 1992] e ZnCo [FRATESI, 1989]. Os metais do grupo do ferro são geralmente caracterizados por baixa densidade de corrente de troca e mostra inércia eletroquímica [PIONTELLI, 1974], ao contrário, o zinco apresenta alta densidade de corrente de troca. Estudando a eletrodeposição da liga ZnNi [FELLONI, 1987] a partir de um banho contendo NH_4Cl , nenhum aumento na corrente parcial da redução de hidrogênio foi observada a valores de potenciais a partir do qual se inicia a codeposição anômala; esse fato, mais a formação do complexo de zinco amoniacal, excluem a precipitação do hidróxido de zinco na superfície do eletrodo. Esses resultados são confirmados por Mathias e colaboradores [MATHIAS, 1987 e 1990], que usando banho Roehl (pH 1,6) obteve codepósito anômalo de ZnNi, embora a corrente de hidrogênio não é bastante alta para aumentar o pH interfacial acima do pH da solução, como é necessário para formação do hidróxido de zinco. Esses autores [MATHIAS, 1987 e 1990] calcularam que a densidade de corrente de troca do zinco é quatro ordens de grandeza superior à do níquel e atribuem a codeposição anômala à cinética intrinsecamente lenta do níquel.

Gómes e Vallés [GÓMES, 1995] estudaram os efeitos da variação do pH (pH 2 a 5) e da agitação do banho na eletr deposição da liga ZnCo, utilizando um banho à base de cloretos. Mostraram que a composição da liga depende das condições de deposição estudadas: pH alto e tempo de deposição longo favorece a codeposição normal enquanto que a agitação favorece a codeposição anômala. O esgotamento do íon zinco próximo ao eletrodo é um fator essencial na transição da codeposição anômala para normal.

Yan e colaboradores [YAN, 1997] estudaram a eletr deposição da liga ZnCo em banho de sulfato ácido e propuseram *hydroxide oscillation model*. Nesse modelo, o conceito de eletr deposição da liga ZnCo a partir de uma camada de hidróxido de zinco intermediária ainda é mantido, mas enfatiza que a formação da camada de hidróxido é transiente ao invés de constante, como foi assumido anteriormente por Higashi [HIGASHI, 1981]. Eles consideram que a um potencial crítico o processo de eletr deposição se dá num meio que muda ciclicamente, formando e decompondo a camada de hidróxido de zinco próximo à superfície catódica, a qual produz laminações de Zn-ZnO no codepósito. Descobriram que o cobalto enriquece a interface Zn-ZnO. Tal modelo é sustentado por evidências obtidas nas medidas eletroquímicas e observações de microscópio eletrônico de transmissão (TEM).

2.2.2. Eletr depósitos de ZnNi

Os revestimentos que até hoje apresentam bom desempenho e sobre os quais existem numerosas publicações são aqueles das ligas ZnNi (8% a 15% Ni) que podem ser depositados tanto em banho ácido como em banho alcalino [NATORKY, 1992]. Vem sendo usados cromatizados, com espessura de (3-6) μm , com ou sem verniz e em relação ao zinco convencional apresenta uma dureza significativamente maior e melhor resistência à corrosão principalmente depois do tratamento térmico, o que confere propriedades adequadas para utilização em componentes dos motores dos automóveis [FEDRIZZI, 1992].

Os revestimentos de ZnNi tem mostrado um bom comportamento em um amplo intervalo de composição e de microestrutura, seja ao teste de corrosão perfurante [ARIMURA, 1992], seja em teste de corrosão cosmética [SHASTRY, 1989]. Esses são os dois tipos principais de corrosão que atingem as carrocerias dos carros [TOWNSEND, 1991,1].

A resistência à corrosão da liga ZnNi, parece depender principalmente da quantidade de níquel contido [FELLONI, 1987], pois aumenta com o aumento do teor de níquel. Para aproximadamente 12% a 16% de níquel no codepósito a resistência à corrosão alcança um máximo. Com esta composição, a taxa de corrosão da liga será aproximadamente cinco vezes menor do que a taxa de corrosão do zinco puro [WATSON, 1988; AMARAL, 1992]. Teores acima de 16% de níquel tornam a liga gradativamente mais nobre do que o aço e o revestimento passa a se comportar como revestimento nobre. No que diz respeito ao mecanismo com o qual ocorre a corrosão, a maior parte dos pesquisadores estão de acordo com àquele proposto por Lambert [LAMBERT, 1983]: as ligas ZnNi são menos ativas que o zinco puro entretanto, exercendo ainda uma proteção galvânica que vem assegurada no início através da dissolução preferencial do zinco, que determina o enriquecimento em níquel da camada e o aumento de potencial [SHORT, 1989]. Este tipo de dissolução produz tensões que provocam a formação de trincas, no interior das quais se tem precipitação de produtos de corrosão por aumento de pH devido à região catódica de redução de hidrogênio. As trincas ficam preenchidas pelos produtos de corrosão e o revestimento se torna um composto, formado de camada de liga e de produtos de corrosão, que atua na diminuição da velocidade de corrosão como efeito barreira [LAMBERT, 1983; GIRIDHAR, 1992].

As camadas de zinco e as ligas de zinco eletrodepositadas sofrem, normalmente, um tratamento posterior chamado cromatização, que tem como objetivo reduzir a rápida formação do produto de corrosão branca, que é a corrosão apresentada pelo zinco e também a corrosão vermelha, que é a corrosão do aço que na maior parte das vezes é utilizado como substrato [ABIBSI, 1988].

As ligas ZnNi contendo mais de 25% de níquel e as ligas ZnCo com teor superior a 1% de cobalto não correspondem ao tratamento de cromatização.

2.2.3. Eletrodepósitos de ZnFe

Revestimentos de ZnFe são utilizados há muito tempo, visto que os revestimentos de zinco obtidos por imersão a quente são constituídos por camadas intermediárias de ZnFe e por uma camada externa de zinco puro. A eletrodeposição da liga ZnFe é conhecida há anos, porém a sua aplicação vem aumentando nos últimos anos [PANOSSIAN, 1997]. Os

revestimentos de ZnFe (0,3% a 0,9% Fe) são codepositadas a partir de banhos alcalinos sem cianetos, compostos basicamente de hidróxido de sódio, zinco-ferro num sistema complexante para solubilizar o ferro e os aditivos necessários para a obtenção de um eletrodepósito uniforme e brilhante [NATORSKY, 1992] utilizando os mesmos aparatos do zinco convencional. As ligas ZnFe podem ser cromatizadas nas cores azul, amarelo e preto. São estudadas também ligas de ZnFe com teores de ferro mais altos (8% a 25%), produzidos a partir de banhos ácidos [VAN OOIJ, 1990]. A morfologia e a microestrutura das ligas de ZnFe de diversas composições (0,5% a 27%) foram estudadas por Kondo [KONDO, 1988, 1 e 2]. Eletrodepósitos de ZnFe apresentam as seguintes características: possuem boa soldabilidade, excelente resistência à corrosão e aços para estampagem profunda podem ser revestidos sem perda de propriedades [ADANIYA, 1981].

Para Pye as vantagens da liga de ZnFe são: excelente desempenho à corrosão branca, revestimento de baixo custo e com uniformidade de espessura; enquanto que as desvantagens são: que o desempenho depende da camada de cromatização; baixo desempenho com alumínio; não pode ser depositado em todos os tipos de ferro fundido ou aço e requer um controle operacional cuidadoso [PYE, 1997].

Outro dado importante é que as ligas de ZnFe e ZnCo apresentam boa resistência a combustíveis à base de metanol, apresentando inclusive resultados comparáveis ao do aço inoxidável, a um custo menor [PAGOTTO, 1994]. Algumas aplicações dos revestimentos de liga ZnFe incluem componentes do sistema de combustível, componentes de chassis, etc.

2.3. Eletrodepósitos de ZnCo

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

O primeiro processo de eletrodeposição da liga ZnCo é citado por Brenner [BRENNER, 1963] como da autoria de Kochergin e Pobemskii, que em 1958 utilizaram eletrólitos à base de sulfato e à base de amoníaco. Porém, estudos acadêmicos sobre a eletrodeposição dessa liga começaram a surgir na década de 70, e mostraram que a adição de

até 1% de cobalto ao zinco aumenta a resistência à corrosão sem comprometer a proteção galvânica. Adições de teores acima de 1% não proporcionam ação benéfica [SHARPLES, 1989; PANOSSIAN, 1997].

O processo de eletrodeposição da liga ZnCo é do tipo anômalo, onde o metal menos nobre deposita-se preferencialmente. Neste caso específico, tem-se a deposição preferencial do zinco que é o elemento menos nobre, em detrimento do elemento mais nobre, no caso cobalto.

Alguns autores acreditam que a liga ZnCo é a mais promissora para a substituição do zinco na indústria automobilística, pois com teores de 0,6% a 1,0% se consegue revestimentos superiores ao zinco puro e comparáveis ao ZnNi [SHARPLES, 1989]. A aceitação da liga ZnCo no mercado é refletida pelo número crescente de especificações dos usuários, tais como: Bosch, Renault, Volvo, Rolls Royce, Ford, General Motors, Karwax, Nissan [CROTTY, 1996].

O sucesso comercial dos revestimentos de ZnCo deve-se aos seguintes fatores [LAY, 1990; SHARPLES, 1989; PUSHPAVANAM, 1986; VAN OOIJ, 1990]:

- atua como revestimento de sacrifício;
- compatibilidade com as instalações existentes para deposição de zinco à partir de banhos ácidos à bases de cloretos;
- capaz de operar em tambores e gancheiras;
- facilidade de operação e de controle do processo;
- custo mais compatível. A liga ZnCo tem um custo cerca de 1,2 a 1,5 vezes superior ao zinco puro, enquanto que o custo da liga ZnNi é cerca de 2,5 a 3,5 vezes superior ao do zinco puro;
- facilidade de cromatização, muito superiores à das ligas ZnNi. As ligas ZnCo podem ser facilmente cromatizadas podendo-se obter, à semelhança do zinco, colorações diversas;
- eletrodepósitos brilhantes e uniformes. A espessura requerida para muitas aplicações é de (5-8) μm ;
- eletrólitos de ZnCo operam sem agentes complexantes, que podem intervir no tratamento de efluentes;

- dependendo da aplicação, a liga ZnCo pode ser um substituto econômico do cádmio;
- a eficiência da corrente na liga eletrodepositada está próxima a 100% e é constante para toda porcentagem de cobalto no depósito;
- alta resistência à corrosão. Fornece resistência à corrosão branca de 500 horas em confronto com as 140 horas de revestimentos de zinco puro e tem uma resistência à corrosão vermelha de 1,5 a 2,5 vezes maior que do que os revestimentos de zinco puro;
- tem alto poder de cobertura mesmo em peças complexas, ou seja, de formas irregulares;
- boa soldabilidade.

Os ensaios para verificação de desempenho dos revestimentos de ZnCo são realizados tendo como base comparativa os revestimentos de ZnNi e os de zinco puro. Os resultados obtidos, permitem concluir que [SIERGERT, 1987; PANOSSIAN, 1997]:

- os revestimentos de ZnNi são superiores aos de ZnCo em meios clorados. Portanto, em regiões marítimas e em países com invernos rigorosos que utilizam sal para derreter o gelo, o revestimento de ZnNi é preferido;
- em atmosferas industriais contaminadas com SO₂, os revestimentos de ZnCo mostraram-se superiores aos de ZnNi;
- em condições de abrasão ou de solicitação mecânica, os revestimentos de ZnCo são indiscutivelmente superiores aos de ZnNi, independentemente do tipo de ambiente. Por apresentarem maior dureza e serem mais dúcteis a liga ZnCo vem sendo utilizada em componentes móveis de veículos;
- é necessário 0,5% a 1,0% de cobalto no depósito para conseguir a mesma proteção da liga ZnNi com teores de 13% a 15% de níquel;
- a concentração de níquel no depósito depende fortemente da densidade de corrente aplicada e de outros parâmetros do processo, enquanto que a concentração de cobalto no depósito é modificada muito levemente com a densidade de corrente, com isso o revestimento de ZnCo resulta muito mais constante.

Giridhar e Van Ooij [GIRIDHAR, 1992], estudaram a eletrodeposição de ligas binárias de ZnNi e ZnCo em banhos ácidos e caracterizaram com o objetivo de desenvolver sistemas de revestimentos de dupla camada aplicável em lâmina de aço, principalmente em “cintas de aço”

de pneus radiais. Observaram que revestimentos de dupla camada, o NiZn (aproximadamente 80% em peso de Ni) sobre ZnCo (aproximadamente 1% em peso de Co), exibem propriedades adequadas para aplicação em “cintas de aço” em pneus radiais. A adesão intercamadas entre as duas camadas de ligas e a adesão da subcamada de ZnCo ao aço são suficientemente altas. A camada de liga no revestimento consiste em fase η (camada inferior ZnCo) e fase α (camada superior Ni-Zn). O revestimento é suficientemente dúctil e suporta severa deformação à frio. Excelente adesão de revestimento ao composto de borracha natural é obtida quando o composto contém pequenas quantidades de um promotor de adesão de cobalto.

2.3.1. Eletrólitos para a eletrodeposição da liga ZnCo

Três tipos de banhos de eletrodeposição de zinco são comumente utilizados em revestimentos de componentes. No entanto, nem todos são considerados adequados para depositar ligas de zinco, particularmente quando o metal codepositado é o cobalto [VERBERNE, 1985].

Banho alcalino, à partir de soluções cianídricas, é praticamente impossível já que o cobalto forma um complexo cianídrico estável, o que impossibilita a codeposição do cobalto [SHEARS, 1989; DUPRAT, 1997].

Banho alcalino isento de cianeto necessitam de complexantes para manter os íons cobalto em solução, o que pode ter um efeito danoso no tratamento de efluentes [DUPRAT, 1997]. Codepósitos obtidos com esse banho, oferecem boa resistência à corrosão quando cromatizado nas cores preta ou amarela. Suas propriedades são similares às dos codepósitos da liga ZnFe. Conforme Natorky [NATORSKY, 1992], os codepósitos obtidos com esse banho apresentam bom desempenho para corrosão branca, distribuição uniforme da corrente inclusive sob substrato de alumínio e grãos extremamente finos.

Banho ácido à base de sulfatos apresenta baixo poder de penetração, não podendo ser empregados para eletrodeposição em peças complexas [VERBERNE, 1985; SIEGERT, 1987]. As formulações ácidas à base de cloretos aparecem, então, como forma conveniente da eletrodeposição da liga ZnCo, cuja eficiência está em torno de 97%, de forma que se minimiza

o risco de danificação por hidrogênio [KALANTARY, 1994; SHEARS, 1989; VERBERNE, 1985 e 1986; HADLEY, 1983; FRATESI, 1989; SARD, 1987].

A composição típica do eletrólito ácido à base de cloretos utilizado para a codeposição da liga ZnCo utiliza sais de cobalto e zinco na forma de cloretos, tamponados com ácido bórico e cloreto de potássio como sal condutor que favorecerá a distribuição de corrente na superfície complexa e influenciará na codeposição do cobalto. Os aditivos são essenciais no conjunto para obter a composição da liga requerida e uniforme [VERBERNE, 1985; SHEARS, 1989]. O cobalto sozinho age como refinador de grão e trabalha em conjunto com os aditivos [SHEARS, 1989].

Hadley e Verberne [HADLEY, 1983], estudaram os efeitos dos diferentes aditivos orgânicos na eletrodeposição da liga ZnCo em banho ácido à base de cloretos, em condições para obter ligas de 0,1% a 1% de cobalto.

Karwas e Hepel [KARWAS, 1989 e 1990], investigaram a influência do ácido bórico sobre a morfologia e composição da liga ZnCo em banho à base de sulfatos utilizando eletrodo de disco rotatório de platina e concluíram que o efeito do ácido bórico na morfologia dos codepósitos de ZnCo é similar ao da liga ZnNi, ou seja, o ácido bórico afeta a nucleação e a taxa de crescimento, possivelmente por adsorção, resultando em um aumento na densidade de nucleação, produzindo desse modo codepósitos com grãos mais finos e com alto teor de zinco. Hoare [HOARE, 1986] em seus trabalhos afirma que o ácido bórico forma complexo com níquel mas o mesmo não pode ser confirmado por Karwas pois a concentração de cobalto no seu banho era 1,5 vezes maior que o teor de ácido bórico. Porém eles afirmam que o ácido bórico inibe a taxa de crescimento dos núcleos maiores e impede que ocorra o processo de nucleação secundária. A eficiência da corrente para a eletrodeposição do processo é realçada na presença de ácido bórico. Esses efeitos são atribuídos à interação adsortiva do ácido bórico com a superfície do eletrodo.

Novos aditivos tem sido pesquisados para melhorar as características dos eletrodepósitos, tais como: uniformidade, aparência e boas propriedades físicas [SHARPLES, 1990].

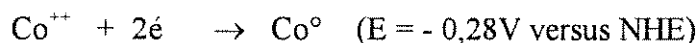
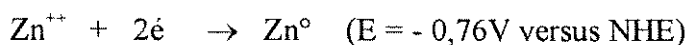
O processo de eletrodeposição da liga ZnCo baseado em eletrólitos ácidos à base de cloretos já se encontra em operação comercial por mais de nove anos e tem grande aceitação em muitos países da Europa e mais recentemente tem ganho espaço nos Estados Unidos [LAY, 1990].

Composições de banhos que não aquelas baseadas em cloretos são propostas por alguns pesquisadores. Kume [KUME, 1990] propõe banho à base de zincato, obtendo eletrodepósitos brilhantes e com resistência à corrosão muito superior aos eletrodepósitos convencionais de zinco. Grunwald [GRUNWALD, 1987 e 1990], Ramamurthy [RAMAMURTHY, 1985], Anicai [ANICAI, 1992] e Kirolova [KIROLOVA, 1997] estudaram depósitos obtidos a partir de sulfatos dos metais de revestimentos.

Wang e Keefe [WANG, 1994] estudaram os efeitos de vários aditivos (antimônio, germânio e arsênio) na composição e estrutura da liga ZnCo eletrodepositada a partir de um banho à base de sulfatos. Os resultados mostram que a composição e estrutura da liga ZnCo depositada pode ser drasticamente modificada por antimônio e para uma menor extensão por germânio e arsênio.

2.3.2. Características do processo de eletrodeposição

Na eletrodeposição da liga ZnCo, o cobalto é o elemento mais nobre e seria esperado que sua deposição ocorresse preferencialmente:



Entretanto, na realidade ocorre um mecanismo de eletrodeposição mais complexo, resultando em um comportamento reverso. Brenner [BRENNER, 1963] refere-se a esse fenômeno como codeposição anômala. A sua hipótese é baseada na adsorção, sobre a superfície catódica, de um “agente de adição” supostamente um óxido ou hidróxido que dificulta a codeposição do metal mais nobre. Este fenômeno, de codeposição anômala, foi explorado em item anterior (2.2.1).

A Figura 2.1, mostra a porcentagem de cobalto no depósito em função da composição do banho. Por CRL (*composition reference line*) entende-se a linha de referência onde os valores x e y são plotados com valores iguais. Assim, se não houvessem diferenças entre a composição do banho e do depósito, a curva obtida seria idêntica a CRL. Quando a curva do depósito encontra-se acima da CRL significa que o metal em questão é preferencialmente depositado. Desta forma, no processo de codeposição normal, o metal mais nobre do sistema deposita-se preferencialmente, e a curva referente à sua composição no depósito encontra-se acima da CRL ou linha de referência.

Na Figura 2.1, as curvas inclinam-se todas para baixo da CRL, o que indica que as ligas depositadas contêm menos cobalto do que o banho onde foram obtidas tratando-se portanto de uma codeposição anômala, concordando com a definição de Brenner [BRENNER, 1963].

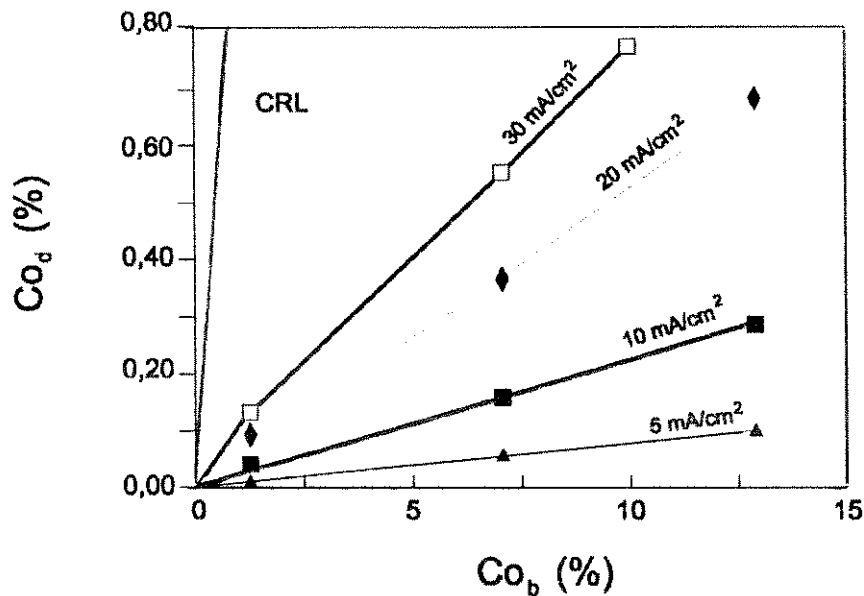


Figura 2.1: Porcentagem de cobalto na liga ZnCo eletrodepositada vs. porcentagem de cobalto no banho em várias densidades de corrente [FRATESI, 1989].

2.3.3. Propriedades mecânicas

Revestimentos de ZnCo (0,8% de Co) obtidos a partir de um banho ácido combinado com aditivos exibe propriedades mecânicas similares ou superiores ao revestimento de zinco puro como mostra a Tabela 2.1.

A Tabela 2.1 mostra que a liga ZnCo (0,8% de Co) exibe maior dureza do que o zinco convencional. Isso poderá resultar em uma melhor resistência ao desgaste e portanto uma vida útil maior à componentes laminados.

Tabela 2.1: Propriedades mecânicas de codepósitos de ZnCo e de zinco puro obtidos a partir de banho ácido [VERBERNE, 1985].

	ZnCo (0,8% Co)	Zn ácido
tensão interna	(50-60) N/mm ²	(50-200) N/mm ²
ductibilidade	(10-14)% alongamento	(5-10)% alongamento
dureza	200 HV	105 HV

A Figura 2.2 apresenta os resultados de microdureza obtidos por Fratesi [FRATESI, 1989], podendo observar que com o aumentado teor de cobalto no depósito há um aumento na microdureza. Esse aumento é mais acentuado com pequenas quantidades de cobalto no depósito (abaixo de 2%). Na mesma Figura são apresentados valores de microdureza obtidos em condições experimentais diferentes [KNAAK, 1985; SHERING, 1987]. Conforme Fratesi o aumento da microdureza está relacionado com a diminuição no tamanho do grão cristalino e no aumento de deslocamento cristalino ou imperfeições.

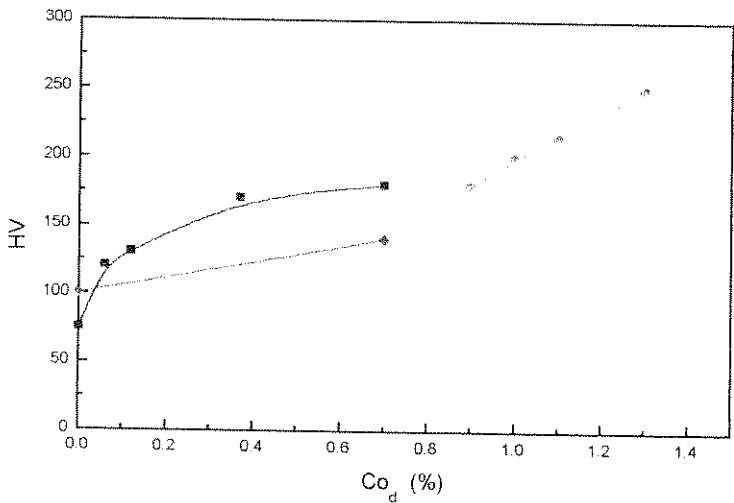


Figura 2.2: Variação da microdureza vs. a porcentagem de cobalto no depósito.
■ [FRATESI, 1989]; ● [KNAAK, 1985]; ◆ [SHERING, 1987]

2.3.4. Resistência à corrosão

A resistência à corrosão depende da composição, estrutura, morfologia e da uniformidade da liga [LAY, 1990; SHEARS, 1989]. Portanto é essencial estabelecer as variáveis: densidade de corrente, manter o teor de cobalto no banho, temperatura, pH e o tipo de agitação empregada para controlar a codeposição do cobalto [VERBERNE, 1985; SHARPLES, 1991; GRUNWALD, 1987]. Outro fator importante é a escolha da cromatização cujo papel é melhorar a resistência à corrosão e a aparência do codepósito. Os codepósitos de ZnCo podem ser cromatizados nas cores azul, amarelo e preto. As cores obtidas estão relacionadas tanto à espessura quanto à composição do filme.

Ariga e Kanda [ARIGA, 1980] estudaram a resistência à corrosão de revestimentos de zinco obtido a partir de banhos de eletrodeposição de zinco contendo ions cobalto e molibdênio em solução à base de cloretos. Eles encontraram que a corrente de corrosão inicial da liga ZnCo é maior do que a do zinco puro porque a ação do cobalto como cátodo facilita a reação catódica. A corrente de corrosão diminui com o decorrer do tempo de imersão porque o cloreto básico de cobalto formado, durante o processo de corrosão, age como efeito inibidor na reação catódica.

Adaniya e colaboradores [ADANIYA, 1981] concluíram que a diminuição na taxa de corrosão para camadas de zinco contendo 0,3% de cobalto e 0,06% de cromo comparados com zinco puro em ensaios de névoa salina é atribuído ao fato que, durante o estado inicial de corrosão, o zinco se dissolve rapidamente enquanto que o cobalto e o cromo se dissolvem mais lentamente. A dissolução preferencial do zinco no curso do estado inicial de corrosão leva a uma eficiência melhor do efeito barreira, o qual reduz a taxa de corrosão. Isso foi confirmado por Short e colaboradores [SHORT, 1989] para liga ZnCo contendo 1% a 10% de cobalto no depósito.

A resistência à corrosão oferecida pelo codepósito ZnCo é substancialmente superior (três vezes maior) quando comparada com codepósitos de zinco puro [SARD, 1987; SHEARS, 1989; SIEGERT, 1987] e pode ser aumentada com diversos tipos de cromatização [JOY, 1986; SHORT, 1989; SHEARS, 1989; NIKOLOVA, 1991]. Bons resultados foram

obtidos em ensaios feitos em laboratórios de aceleração de vida útil do material (névoa salina e *Kesternish*) [SARD, 1987; SHEARS, 1989; NATORSKY, 1992; CROTTY, 1996].

Fratesi e colaboradores [FRATESI, 1994, 1 e 2], investigaram o comportamento da resistência à corrosão de revestimentos de zinco comercial e em ligas de ZnCo, com e sem tratamento de cromatização, utilizando ensaios de névoa salina e ensaios eletroquímicos em meio clorado. Concluíram que em valores de pH próximo ao neutro, os revestimentos de ZnCo cromatizado apresentaram uma melhor resistência à corrosão frente aos revestimentos de zinco cromatizado. Essa característica é devido à formação de uma camada protetiva de cromatização na liga ZnCo a qual aumenta tanto a sobrevoltagem anódica como a catódica. A valores de pH baixo (pH 3) a resistência à corrosão do zinco cromatizado e da liga ZnCo decresce. Isso é atribuído a uma despolarização da reação catódica (evolução de hidrogênio) e a destruição rápida da camada de cromatização.

Crotty em seu trabalho [CROTTY, 1996], apresenta dados comparativos de resistência à corrosão das diferentes ligas de zinco utilizadas em indústrias automobilísticas. Esses dados estão resumidos nas Tabelas 2.2, 2.3 e 2.4.

Tabela 2.2: Camadas de ligas de zinco com 8 μ m - Especificação Ford

Especificação	Liga (% peso)	Corrosão vermelha (horas, ASTM B117)
ZnNi alcalino	4 - 8	768
ZnNi ácido	6 - 12	768
ZnCo	0,3 - 1,0	480

Tabela 2.3: Resultados de ensaios de *Kesternish* (ASTM B-605) para ligas de zinco

Liga	Desempenho
ZnCo	melhor que o zinco
ZnFe	igual ao zinco
ZnNi	igual ao zinco

Tabela 2.4: Camadas de ligas de zinco com 8µm - Especificação Chrysler

Liga	Cromatização	Corrosão branca (h)		Corrosão vermelha (h)	
		gancheira	tambor	gancheira	tambor
ZnNi alcalino	amarela	300	240	1000+	1000
ZnNi alcalino	preta	240	140	1000+	1000
ZnNi ácido	amarela	400	300	1000+	1000+
ZnNi ácido	preta	240	140	1000	1000
ZnCo	amarela	200	140	480	400
ZnCo	preta	200	140	400	300
ZnFe	preta	240	140	1000	400

2.4. Referências bibliográficas

- ABIBSI, A. *Electrodeposition of Corrosion Resistant Zinc Alloy Coatings*. Birgmingham: University of Aston, 1988. Thesis.
- ADANIYA, T., et. al. Development of corrosion- resistant electrogalvanized steel. *Plating and Surface Finishing*, v.68, p. 96-99, 1981.
- AMARAL, C.A., WOJCIECHOVSKI, A.J. Zinco-níquel uma alternativa para alta resistência à corrosão. *Tratamento de superficie*, n. 25, p.25-30, 1992, in PANOSSIAN, 1997.
- ANICAL, L., SITEAVU, M., GRUNWALD, E. Corrosion behaviour of zinc and zinc alloy depositions. *Corrosion Prevention & Control*, v.39, n.4, p. 89-93, 1992.
- ARIGA,K., KANDA, K. *Tetsu to Hagane*, v.66, p. 797, 1980.
- ARIMURA, M., IWAI, M., SAKAI, H. *R&D Res. Dev. Kobe Steel Ltd.*, v. 42, p. 89, 1992.
- BATES, J.A. Comparison of alkaline Zn-Ni as a replacement coating for cadmium, *Plating and Surface Finishing*, v.81, p. 36-40, 1994.
- BERTAZZOLI, R. *Tratamentos Superficiais dos Metais*. Apostila da pós-graduação, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1987.
- BRENNER, A. *Electrodeposition of Alloys*, New York: Academic Press, 1963. v.1 e v.2.
- BRESCIANI-FILHO, E. *Seleção de Materiais*. Campinas: Editora da Unicamp, 1986. 326p.
- CROTTY, D. Zinc alloy plating for the automotive industry. *Metal Finishing*, v. 94, n. 9, p. 54-58, 1996.
- DAHMS, H., CROLL, M. The anomalous codeposition of Iron-Nickel alloys. *Journal Electrochemical Society*, v.112, n.8, p.771-775, 1965.

- DUPRAT, J.J. Requirements evolution in zinc and zinc alloys coatings. In: INTERFINISH' 97 LATINO AMERICANO, 1997, São Paulo. *Anais*. São Paulo: ABTS, 1997.
- FEDRIZZI, L., et. al. Field and laboratory corrosion tests on zinc-nickel alloy coatings. *Surface and Coatings Technology*, v. 53, p. 171-176, 1992.
- FELLONI, L., et al. Electrodeposition of Zinc-Nickel alloys from chloride solution. *Journal of Applied Electrochemistry*, v.17, p. 574-582, 1987.
- FRATESI, R. et al. Zinc-cobalt electrodeposition from chloride baths. *Journal of Applied Electrochemistry*, v.27, p. 1088-1094, 1997.
- FRATESI, R., ROVENTI, G. Electrodeposition of zinc-nickel alloys coatings from a chloride bath containing NH_4Cl . *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 22, p. 657-662, 1992.
- FRATESI, R., ROVENTI, G. Electrodeposition of zinc alloys in chloride baths containing cobalt ions. *Materials Chemistry and Physics*, v. 23, p. 529-540, 1989.
- FRATESI, R., ROVENTI, G. Rivestimenti protettivi di leghe Zn-Ni e Zn-Co. *AIFM Galvano Técnica e Nuove Finiture*, p. 209-216, 1994.
- FRATESI, R., ROVENTI, G. Caratteristiche morfologiche, strutturali e di resistenza alla corrosione di leghe Zn-Ni, Zn-Co e Zn-Fe. In: II CONVEGNO NAZIONALE SUI MATERIALI PER INGEGNERIA, 1994, Trento. *Anais*. Trento: AIMAT, 1994. v.2, p.831-838.
- FREIRE, C.M.A. *Estudo da Estrutura dos Depósitos Galvanizados por Método Eletroquímico*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1990. Tese (Doutorado).
- FUKUSHIMA, H., et al. Deposition behavior of zinc from sulfuric acid baths containing cobalt. *Metallurgical Review of MMIJ*, v.3, n.1, p. 34-47, 1986.
- GIRIDHAR, J., VAN OOIJ, W.J. Study of Zn-Ni and Zn-Co coatings electrodeposited on steel strips. I. Alloy electrodeposition and adhesion of coatings to natural rubber compounds. *Surface and Coatings Technology*, v.52, p. 17-30, 1992.
- GIRIDHAR, J., VANOOIJ, W.J. *Surface and Coatings Technology*, v.53, p. 35, 1992.
- GÓMES, E., VALLÉS, E. Electrodeposition of zinc + cobalt alloys: inhibitory effect of zinc with convection and pH of solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 397, p. 177-184, 1995.
- GRIGORYAN, N.S., et al. *Protection of Metals*, v.25, p.232, 1989.
- GRUNWALD, E., et. al. *Galvanotechik*, v.78, n.6, p. 1610-1614, 1987.

- GRUNWALD, E., et. al. *Materials Chemistry and Physics*, v.25, p. 439, 1990.
- HADLEY, J., VERBERNE, W. Patent GB 160223A, UK, 1983.
- HALL, D.E. Electrodeposited zinc-nickel alloy coatings - A review. *Plating and Surface Finishing*, v. 70, p.59-65, 1983.
- HIGASHI, K., FUKUSHIMA, H., URAKAWA, T. Mechanism of the electrodeposition of zinc alloys containing a small amount of cobalt. *Journal Electrochemical Society*, v. 128, n. 10, p. 2081-2085, 1981.
- HOARE, J. *Journal Electrochemical Society*, v.133, p. 2491, 1986, in KARWAS, 1989.
- HSU, G.F. Zinc-nickel alloy plating: an alternative to cadmium. *Plating and Surface Finishing*, v. 71, p. 52-55, 1984.
- JOY, M. *Galvano-Organo-Traitements de Surface*, v. 55, n.566, p. 352-353, 1986.
- KALANTARY, M.R. Zinc alloy electrodeposition for corrosion protection. *Plating and Surface Finishing*, v. 81, p. 80-88, 1994.
- KARWAS, C., HEPPEL, T. Morphology and composition of electrodeposited cobalt-zinc alloys and the influence of boric acid. *Journal Electrochemical Society*, v.136, n.6, p. 1672-1678, 1989.
- KARWAS, C.P. *Refinement and Alteration of Electrode Surfaces: Electrodeposition of Nickel and Cobalt Based Alloys*. Clarkson University, 1990. 220p. Thesis.
- KAUTEK, W., SAHRE, M., PAATSCH, W. Transition metal effects in the corrosion protection of electroplated zinc alloy coatings. *Electrochimica Acta*, v.39, n.8/9, p. 1151-1157, 1994.
- KIROLOVA, I., IVANOV, I., RASHKOV, St. Electrodeposition of Zn-Co alloy coatings from sulfate-chloride electrolytes. *Journal of Applied Electrochemistry*, v.27, p. 1380-1384, 1997.
- KNAAK, E., HOEHLER, H., HADLEY, I. *MetallOberfläche*, v.39, p.139, 1985, in FRATESI, 1989.
- KONDO, K., HINOTANI, S., OHMORI, Y. Crystal structure and morphology of electrodeposited zinc-iron binary alloys. *Journal of Applied Electrochemistry*, v.18, p. 154-161, 1988.
- KONDO, K. *Tetsu to Hagane* (Journal Iron Steel Inst. Japan), v.74, p.2300, 1988.
- KUME, M. Electrodeposition of Zn-Co alloys from zincate type baths. In: CONFERENCE ASIA PACIFIC INTERFINISH' 90, 1990, Singapore. *Anais*. Singapore, 1990.

- KURIMOTO, T., et al. *SAE Technical Paper n°831837*, Detroit, Michigan, 1983.
- LAMBERT, M.R., HART, R.G. Corrosion Mechanism of Zn-Ni alloy electrodeposited coatings. *SAE Technical Paper n. 831817*, Detroit, Michigan, p. 81-87, 1983.
- LAY, D.E., ECKLES, W.E. The fundamentals of zinc/cobalt. *Plating and Surface Finishing*, v.77, p.10-14, 1990.
- MATHIAS, M.F., CHAPMAN, T.W. The composition of electrodeposited zinc-nickel alloy coatings. *Journal Electrochemical Society*, v. 134, n.6, p. 1408-1415, 1987.
- MATHIAS, M.F., CHAPMAN, T.W. A zinc-nickel alloy electrodeposition kinetics model from thickness and composition measurements on the rotating disk electrode. *Journal Electrochemical Society*, v. 137, n.1, p. 102-110, 1990.
- MINDOWICZ, J., CAPEL-BOUTE, C., DECROLY, C. Inhibition effect of zinc on the cathodic deposition of cobalt - II. Potentiodynamic and intensiodynamic curves in chloride solutions. *Electrochimica Acta*, v. 10, p. 901-904, 1965.
- NATORSKY, T.J. Zinc and zinc alloy plating in the 90's. *Metal Finishing*, v. 90, p. 15, 1992.
- NICOL, M.J., PHILIP, H.I. Underpotential deposition and its relation to the anomalous deposition of metals in alloys. *Journal Electroanalytical Chemistry*, v.70, p. 233-237, 1976.
- NIKOLOVA, G., et. al. *Galvanotechnick*, v. 82, p. 2321, 1991.
- NOUMI, N. et al. *SAE Technical Paper n°820332*, Detroit, Michigan, p.22-26, 1982.
- PAGOTTO-JUNIOR, S.O. *Estudo do Processo de Eletrodeposição da liga Zn-Fe*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1994. 94p. Dissertação (Mestrado).
- PANOSSIAN, Z. Revestimentos alternativos para o zinco. In: INTERFINISH' 97 LATINO AMERICANO, 1997, São Paulo. *Anais*. São Paulo: ABTS, 1997.
- PIONTELLI, R. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions* (edited by M. Pourbaix) Texas: NACE, 1974, in FRATESI, 1989.
- PUSHPAVAM, M., et. al. Corrosion Behaviour of Electrodeposited zinc-nickel alloys. *Journal of Applied Electrochemistry*, v.21, p. 642-645, 1991.
- PYE, M. Zinc alloy electrodeposits the advantages and disadvantages. In: INTERFINISH' 97 LATINO AMERICANO, 1997, São Paulo. *Anais*. São Paulo: ABTS, 1997.
- RAMAMURTHY, A.C., KLINE, G.A. Corrosion studies of zinc and zinc-cobalt alloy electrodeposits. In: 4th ASIAN PACIFIC CORROSION CONTROL CONFERENCE, 1985, Tóquio. *Anais*. Tóquio, 1985. v.2, p.947-954.

- RIEDEL. Protección contra la corrosión mediante recubrimientos de aleaciones de cinc depositados electrolíticamente. *Pinturas y Acabados Industriales*, v. 30 n. 162, p. 13-16, 1988.
- SARD, R. Advances in functional zinc and zinc alloys coatings. *Plating and Surface Finishing*, v. 74, n.2, p. 30-34, 1987.
- SHARPLES, T.E. Electroplated zinc cobalt: a cost effective, high performance alloy coating to meet future corrosion requirements. In: VI ENCONTRO BRASILEIRO DE TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE, 1989, São Paulo. *Anais*. São Paulo: ABTS, 1989. v.1. p. 65-78.
- SHARPLES, T.E. Zinc/zinc alloys plating. *Products Finishing*, v. 52, n. 7, p. 50-56, 1988.
- SHARPLES, T.E. Zn-Co: Fighting Corrosion in the 90's. *Products Finishing*, v.54, n.6, p.38-44, 1990.
- SHASTRY, C.R., TOWNSEND, H.E. *Corrosion*, v.45, p. 103, 1989.
- SHEARS, A.P. Zinc-cobalt deposits from an acid chloride electrolyte. *Transaction of the Institute of Metal Finishing*, v.67, p. 67-69, 1989.
- SHERING, A.G. In: 3rd NATIONAL CONGRESS OF GALVANOTECHNICK, Milano, 1987. *Anais*. Milano, Italy, 1987, in FRATESI, 1989.
- SHIBUYA, A., et al. *Tetsu to Hagame*, v.66, p. 771, 1980.
- SHORT, N.R., ABIBSI, A., DENNIS, J.K. *Trans. Inst.*, v.67, p. 73, 1989.
- SIEGERT, W. *Metalloberfläche*, v.41, n.6, p. 259-262, 1987.
- SWATHIRAJAM, S. Potentiodynamic and galvanostatic stripping methods for characterization of alloys electrodeposition process and product. *Journal Electrochemical Society*, v.221, p. 211-228, 1987.
- TOWNSEND, H.E. Coated steel sheets for corrosion-resistant automobiles. *Metal Plating*, v.89, p. 60-65, 1991.
- TOWNSEND, H.E. *Mater. Perform.*, v. 30, p. 60, 1991.
- VAN OOIJ, W.J., SABAYTA, A. *Corrosion*, v.46, p. 162, 1990.
- VERBERNE, W.M.J.C. Zinc-cobalt alloy electrodeposition. In: ANNUAL TECHNICAL CONFERENCE AND EXHIBITION, 1985, Bournemouth. *Anais*. Bournemouth: Institute of Metal Finishing, 1985. v.1, p.49-62.
- VERBERNE, W. *Trans. Inst. Metal Finishing.*, v.64, p. 30, 1986.
- WANG, H.M., KEEFE, T.J. Effect of additives on anomalous deposition in zinc-cobalt alloy electrogalvanizing. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 24, p. 900-905, 1994.

- WATANABE, T. et al. *SAE Technical Paper n° 820424*, Detroit, Michigan, 1982.
- WATSON, S.A. Zinc-nickel alloy electroplated steel coil and other precoated coil for use by the automotive industry: a review of literature published 1983 to 1987. *NiDi Technical Series n. 13001*, England: NiDi, 1988. 40p, in PANOSSIAN, 1997.
- YAN, H, et. al. A model for nanolaminated growth patterns in Zn and Zn-Co electrodeposits. *Journal Electrochemical Society*, v. 143, n.5, p. 1577-1583, 1997.
- YUNUS, M., CAPEL-BOUTE, C., DECROLY, C. Inhibition effect of zinc on the cathodic deposition of cobalt - I. Electrochemical and structural observations in sulphate solutions. *Electrochimica Acta*, v. 10, p.885-900, 1965.

Capítulo 3

Técnicas de modulação de corrente aplicadas à eletrodeposição

A idéia de substituir a corrente contínua, tradicionalmente utilizada no processo de eletrodeposição, por uma função cíclica não é nova. O interesse surgiu após 1837, quando A. de La Rive investigou a influência da aplicação de formas de corrente modulada sobre reações eletroquímicas e observou o aumento da taxa de dissolução anódica dos metais [PUIPPE, 1986,2]. Segundo Puippe e colaboradores [PUIPPE, 1979], a primeira aplicação de corrente modulada ao processo de eletrodeposição foi realizada em 1893, na Alemanha, por A. Cohen que obteve depósitos aderentes de zinco, rendendo-lhe a primeira patente nessa área. Já Perger e Robinson [PERGER, 1979] apresentaram, como primeiro trabalho registrado, a patente americana obtida por J.E. Walcott, em 1862.

No entanto, apesar desses estudos pioneiros, ainda é possível considerar como "evolução recente", as técnicas de modulação de corrente aplicadas à eletrodeposição, uma vez que estas técnicas tem sido raramente utilizadas, apesar de suas grandes potencialidades. Somente nos últimos anos foi possível constatar um crescente interesse pela otimização do processo de eletrodeposição de metais e ligas [DEVARAJ, 1990] e da qualidade dos codepósitos, através de técnicas de aplicação de diversas formas de corrente pulsada [PUIPPE, 1986,1].

A principal vantagem da eletrodeposição utilizando formas moduladas de corrente é que possibilita a obtenção de codepósitos com propriedades melhores quando comparados àqueles obtidos por corrente contínua, causando mudanças significativas na morfologia dos mesmos [IBL, 1978; PAVLOVIC, 1978; PUIPPE, 1980,2; CHIN, 1982; CHENÈ, 1989; KONDO, 1990; ALFANTAZI, 1996; KONDO, 1995], tornando esta técnica de alto interesse industrial

[OLSON, 1981]. A diminuição no tamanho dos cristais tem sido observada [PUIPPE, 1986,2; DEVARAJ, 1990] levando a uma estrutura de grãos mais finos e mais compacta, reduzindo a porosidade do codepósito [DEVARAJ, 1996; POPOV, 1976].

Técnicas de eletrodeposição por corrente pulsada também fornecem um importante papel na anodização, ligas amorfas, deposição de semicondutores e deposição de compósitos [DEVARAJ, 1990].

As vantagens da eletrodeposição por corrente pulsada são numerosas tais como [PERGER, 1979; DEVARAJ, 1992]:

- melhor uniformidade de espessura e nivelamento das camadas obtidas;
- aumento da velocidade de deposição;
- emprego de alta densidade de corrente;
- melhor distribuição de corrente;
- alta pureza;
- redução drástica das tensões internas;
- redução de microfraturas e microporosidade;
- melhoria da aderência do eletrodepósito;
- melhora nas propriedades físico-químicas: ductibilidade, dureza, resistência ao desgaste e à corrosão;
- diminuição do risco de danificação por hidrogênio;
- baixo nível de impurezas no depósito, que faz prolongar a vida do banho eletrolítico.

Perrone [PERRONE, 1982] utilizou a técnica de eletrodeposição por corrente pulsada para obtenção de camadas de ouro, observando uma melhora na porosidade, na uniformidade da espessura e um aumento na velocidade de deposição. Tai-Ping [TAI-PING, 1979] e Devaraj [DEVARAJ, 1996] estudaram os efeitos desta técnica sobre a estrutura e dureza de codepósitos de níquel obtidos a partir de banho Watt's sem aditivos observando que as camadas obtidas possuíam granulação mais fina e maior dureza quando comparadas às camadas obtidas por eletrodeposição por corrente contínua. A redução na tensão interna de codepósitos de níquel também pode ser observada [PUIPPE, 1986,2; PEARSON, 1991; KIM, 1989]. Pearson [PEARSON, 1989] também estudou a influência da eletrodeposição por

corrente pulsada sobre depósitos de cromo, e pode observar a redução da tensão do depósito, permitindo a obtenção de revestimentos de cromo livres de fissuras. Os metais depositados por corrente pulsada, também, apresentam menor quantidade de hidrogênio adsorvido comparativamente àqueles obtidos por corrente contínua [PUIPPE, 1986,2; PERGER, 1979]. Perger [PERGER, 1979] em seu trabalho relata a influência do uso de corrente pulsada sobre outras propriedades do codepósito. Segundo o autor uma melhora na aderência do codepósito pode ser obtida, especialmente para aqueles materiais que formam camada passiva sobre sua superfície como por exemplo o aço inoxidável; observa-se também uma melhor distribuição de corrente, diminuindo-se a formação das regiões de alta densidade de corrente que provocam a “queima” do depósito; melhora-se, ainda o poder de penetração do banho e a formação de filmes de óxidos sobre o ânodo.

Nenov [NENOV, 1984] estudou a eletrodeposição da liga Zn-Ni a partir de eletrólitos à base de cloreto contendo amoníaco. Nesse trabalho foi observado um aumento no conteúdo de níquel na liga pela utilização de corrente pulsada (Figura 3.1), e uma estrutura de grãos mais fina constituída de fase γ . A estrutura da liga, de uma forma geral, é distinta daquela obtida por processo de corrente contínua. Devaraj [DEVARAJ, 1988] observou que as propriedades de dureza e de resistência à corrosão foram melhoradas pela utilização de corrente pulsada em eletrólitos à base de sulfato-cloreto a frequência de pulso de 100 Hz.

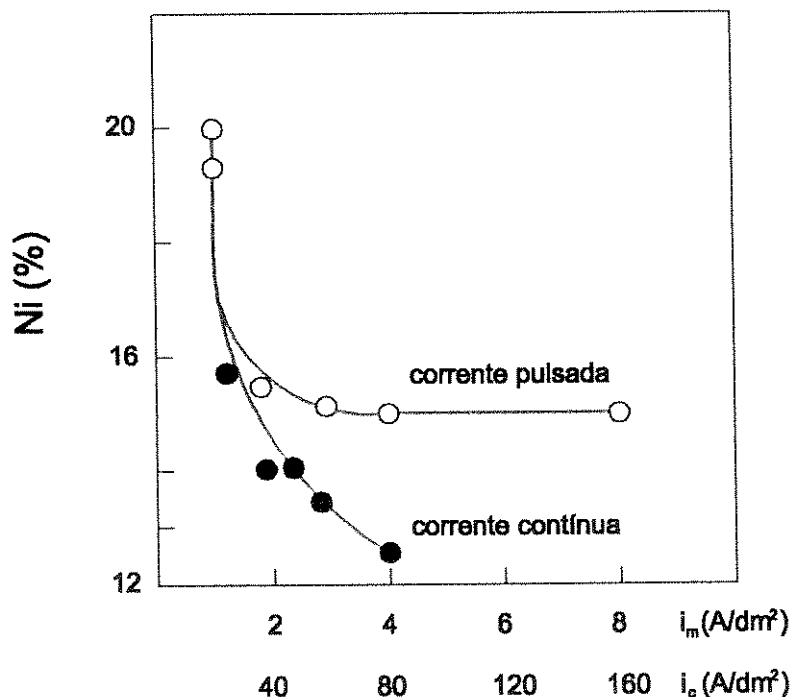


Figura 3.1: Influência da densidade de corrente no teor de níquel [PUIPPE, 1986,2].

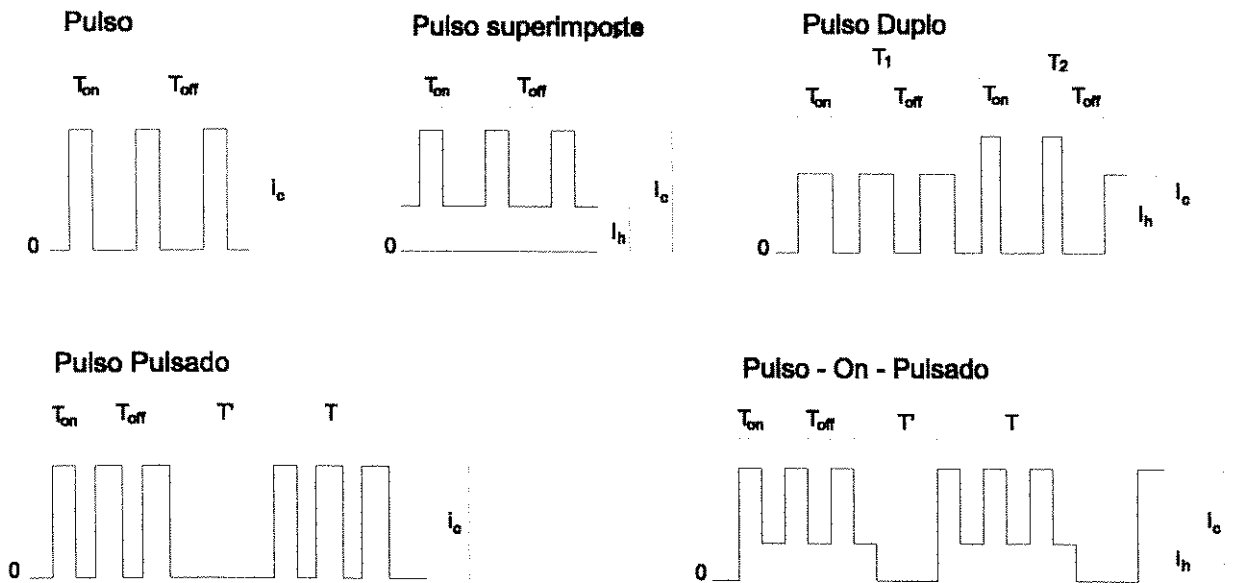
● corrente contínua; ○ $t_{on} = 0,25$ ms, $t_{off} = 4,75$ ms e $\gamma = 0,05$

Numa eletrólise, ao contrário do que ocorre num processo químico, a taxa de reação de um sistema pode ser controlada através da aplicação de uma determinada densidade de corrente ou através do potencial de eletrodo. As evoluções no campo da eletrônica tem ampliado as vantagens dos processos eletrolíticos ao permitir que essa corrente ou potencial seja aplicada como função do tempo [PUIPPE, 1986,2; PEARSON, 1991]. Existe um grande número de formas moduladas de corrente que podem ser utilizadas no processo de eletrodeposição, além de inúmeras combinações de amplitudes, comprimento e frequência de onda, de maneira a se obter uma dada densidade de corrente média. As formas de onda para corrente aplicada pode ser dividida em dois grupos: pulsos unipolares onde todos os pulsos estão na mesma direção, e pulsos bipolares onde se misturam pulsos anódicos e catódicos. Algumas formas típicas de onda são: séries de pulsos catódicos, sempre na forma de onda quadrada, distanciadas de intervalos a circuito aberto, ou seja, seguido de um período sem passagem de corrente (corrente pulsada simples); pulsos na forma de onda quadrada alternadamente, catódico e anódico, com amplitude catódica maior que aquela anódica (corrente pulsada reversa); e de corrente alternada senoidal superposta a um valor de corrente contínua (corrente alternada assimétrica), além de composições destas [PUIPPE, 1986,2]. A Figura 3.2 ilustra algumas formas de onda.

Na eletrodeposição por corrente contínua, apenas um parâmetro elétrico é variável (densidade de corrente ou potencial) [PUIPPE, 1986,2; DEVARAJ, 1990; PEARSON, 1991], ao passo que na eletrodeposição por corrente pulsada, quatro parâmetros podem ser variados de forma independente [PERGER, 1979]: densidade de corrente de pulso catódico (i_c), densidade de corrente de pulso anódico ou nulo (i_a), duração do pulso catódico (t_c ou t_{on}), duração do pulso anódico ou nulo (t_a ou t_{off}). A soma dos tempos “on” e “off” constituem um período.

Na eletrodeposição por corrente pulsada simples três parâmetros podem ser variados independentemente (Figura 3.3): duração do pulso catódico (t_{on}), duração do pulso nulo (t_{off}) e densidade de corrente catódica (i_c).

UNIPOLAR



BIPOLAR

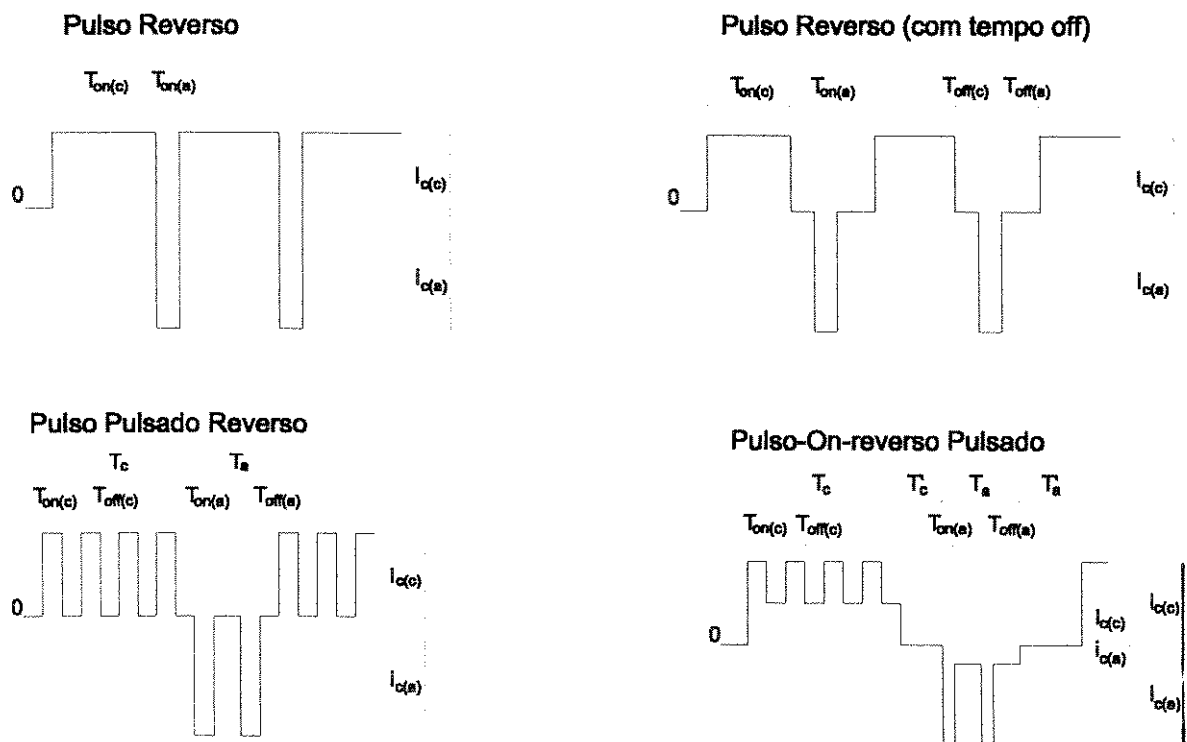


Figura 3.2: Representação esquemática de algumas formas de onda aplicadas à eletrodeposição [PUIPPE, 1986,2]

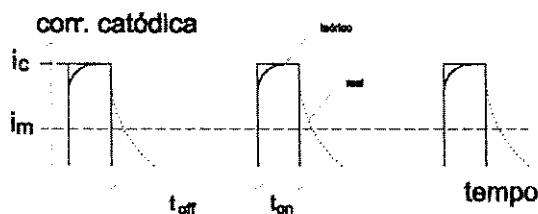


Figura 3.3: Parâmetros da corrente pulsada [PERRONE, 1982].

O tempo de pulso catódico ou tempo "on" é o tempo durante o qual se aplica o pulso retangular. Nesse período há formação da camada cristalina, pela qual o tempo "on" influenciará a estrutura e a rugosidade do eletrodepósito. Aumentando o tempo "on", em consequência, aumenta a relação entre o metal depositado e as substâncias adsorvidas e o seu valor deverá ser fruto de um certo compromisso: aumentando demais corre o risco de simular a corrente contínua, enquanto que restringindo as substâncias adsorvidas podem inibir a nucleação [OLSON, 1981; PERRONE, 1982].

A segunda variável é o considerado tempo de pulso nulo ou tempo "off", ou seja, o intervalo sem passagem de corrente entre dois pulsos consecutivos. Tal denominação poderia ser julgada paradoxal pois na realidade é um período de tempo ativo, durante o qual há relaxamento da camada pulsante e regeneração da interface: a concentração de cátions na dupla camada diminui e há desativação dos centros de crescimentos. A duração do tempo "off" não pode ser curta senão simula corrente contínua e nem extensa a ponto de tornar os efeitos de cada período independentes e separados [OLSON, 1981].

A terceira variável é a intensidade de corrente catódica ou intensidade de corrente de pulso, ou seja, é a intensidade máxima de corrente aplicada durante o tempo de pulso. Esse parâmetro assume, geralmente, valores muito altos, mas que não são possíveis com os valores exercidos em corrente contínua.

A relação entre o tempo "on" e tempo "off" é definido como ciclo de trabalho (*duty cycle*), o qual pode ser calculado por:

$$\gamma = \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}} \times 100 \quad (3.1)$$

onde: γ = ciclo de trabalho

t_{on} = duração do pulso de corrente catódica

t_{off} = duração do pulso de corrente zero

O ciclo de trabalho pode variar de 1% a 100% sendo que 100% corresponde a corrente contínua convencional por causa que não existe o tempo "off"; e os tempos *on* e *off* podem variar de microsegundos a milissegundos.

Os valores do ciclo de trabalho não podem ser elevados, pois conforme isso acontece aproxima-se das condições de eletrodeposição por corrente contínua. Para se afastar desse comportamento deve-se trabalhar com o menor ciclo de trabalho possível, o qual é limitado pela capacidade dos retificadores. Valores da ordem de 33% a 50% são valores para uso prático. No caso de eletrodeposição de metais preciosos o ciclo de trabalho varia de 10% a 40% [QI-XIA, 1989] e para os metais base como níquel e cobre trabalha-se com ciclo de trabalho igual ou superior a 50%. Os retificadores mais comuns trabalham na faixa de 20 V a 30 V [REPORT, 1987].

A densidade de corrente média (i_m) define a velocidade de eletrodeposição do metal e é equivalente a densidade de corrente aplicada na deposição por corrente contínua [PEARSON, 1991; CHEH, 1971]. Observa-se também como a corrente média, expressa em função de três parâmetros principais, depende do ciclo de trabalho.

$$i_m = \frac{i_c \times t_{on}}{t_{on} + t_{off}} \quad \text{ou} \quad i_m = \frac{i_c}{\gamma} \quad (3.2)$$

onde: i_m = densidade de corrente média

i_c = densidade de corrente catódica

t_{on} = duração do pulso de corrente catódica

t_{off} = duração do pulso de corrente zero

Na eletrodeposição por corrente pulsada reversa, ou seja, com inversão de corrente catódica para corrente anódica durante uma fração muito curta do período total, são quatro os parâmetros que podem ser variados independentemente: tempo catódico (t_c), tempo anódico (t_a), densidade de corrente catódica (i_c), densidade de corrente anódica (i_a) [PEARSON, 1991].

A densidade de corrente média (i_m), nesse caso, é calculada através da seguinte relação:

$$i_m = \frac{i_c \times t_c - i_a \times t_a}{t_c + t_a} \quad (3.3)$$

onde: i_m = densidade de corrente média

t_c e t_a = duração dos pulsos catódicos e anódicos, respectivamente

i_c e i_a = densidade de corrente de pulso catódico e anódico, respectivamente

Dessa maneira, uma variedade de situações de transporte de massa podem ser criadas, do mesmo modo que um grande número de condições de cristalização e de fenômenos de adsorção e dessorção podem ocorrer na superfície catódica durante os períodos anódicos e catódicos, interferindo portanto, nas propriedades finais dos codepósitos [PERGER, 1979; PUIPPE, 1980,2].

A técnica de eletrodeposição por corrente pulsada reversa tem como principal objetivo a remoção de metal de áreas preferenciais de deposição que aparecem durante a parte catódica do ciclo. Nesse caso é possível retardar o desenvolvimento da formação de dendritas ou mesmo melhorar a uniformidade na espessura de camadas sobre peças de formato complexo. Alterações na estrutura do depósito, principalmente sobre o tamanho de grão, também podem ser obtidas devido à nucleação forçada que ocorre a cada novo pulso catódico. Deve ser ressaltado que o pulso reverso normalmente é aplicado quando os depósitos são facilmente solubilizados no eletrólito, pois de outra forma poderá ocorrer a passivação da superfície.

Para obter bons resultados com a técnica de pulso reverso, a densidade de corrente anódica deve ser ajustada independentemente da densidade de corrente catódica, de forma que se aumente a velocidade de dissolução dos picos através da aplicação de densidades de

corrente anódica bastante elevadas mas de duração bem curta. Deve-se observar que o balanço final de cargas sobre o período total deve permanecer catódico [PUIPPE, 1986,2].

Tang [TANG, 1995] estudando a codeposição de níquel através do processo de eletrodeposição por corrente pulsada observou que a utilização do pulso reverso proporcionava camadas de níquel com melhores propriedades de resistência à corrosão para muitos meios corrosivos. As propriedades da liga Ni-Mo foram estudadas por Chassaing [CHASSAING, 1995] que verificou que a composição da liga eletrodepositada dependia dos parâmetros de pulso especialmente da duração dos pulsos anódicos. Grimmitt [GRIMMETT, 1990] avaliou a influência da eletrodeposição por pulso reverso sobre a codeposição de ligas Fe-Ni; em seu trabalho verificou um decréscimo no processo de codeposição anômala da liga quando se aplicou baixas densidades de corrente, sendo que o tempo de corrente anódica e a frequência de pulso também têm influência no comportamento da codeposição anômala do depósito.

Para o processo de eletrodeposição por corrente pulsada deve ser levado em conta a natureza fundamental do fenômeno eletroquímico, de forma que nem todo o recurso eletrônico pode ser usado. Existem dois fatores limitantes no que se refere à definição dos parâmetros elétricos: o carregamento e descarregamento da dupla camada na interface metal-solução e as considerações de transporte de massa [PUIPPE, 1986, 1 e 2]. Portanto, a seleção da densidade de corrente deve levar em conta esses fatores.

3.1. A dupla camada elétrica

A interface metal-eletrólito pode ser representada por um sistema elétrico equivalente [PUIPPE, 1986,2], consistindo de uma resistência de polarização em paralelo com um capacitor correspondendo à dupla camada, com uma distância entre “placas” na ordem de alguns Ângstrons e portanto com elevada capacitância (Figura 3.4).

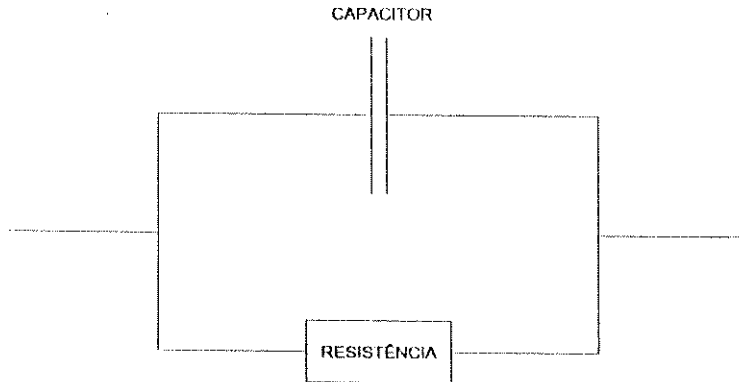


Figura 3.4: Circuito equivalente de interface metal-eletrólito [PUIPPE, 1986,2].

De acordo com Vincent [VINCENT, 1990] as reações na interface metal-solução podem ser comparadas a um capacitor cujo potencial (V) é representado pela expressão:

$$V = I (R_s + t / C_D) \quad (3.4)$$

onde: I é a corrente total (em Ampère), R_s é a resistência da solução em 1cm^2 de amostra (ohm), t é o tempo (segundos) e C_D é a capacitância da dupla camada (Fm^2).

Quando o pulso galvanostático é aplicado a esse sistema, a corrente (I) decompõe-se em duas partes: uma capacitiva (I_C), que corresponde ao carregamento da dupla camada e outra faradáica (I_F) que corresponde ao transporte de carga durante a eletrocristalização, de forma que:

$$I = I_C + I_F \quad (3.5)$$

No início do pulso, a componente faradáica é pequena e a corrente imposta contribui essencialmente ao carregamento da dupla camada. Entretanto, o carregamento da dupla camada requer um certo tempo, tempo este necessário para que o potencial catódico alcance o valor correspondente à corrente de pulso, isto é, até a corrente faradáica tornar-se igual a corrente total fornecida. A Figura 3.5 representa um pulso de onda quadrada e a Figura 3.6 representa os fenômenos associados a um pulso de deposição. O tempo τ_c define o início do patamar faradáico correspondendo o fim do carregamento da dupla camada e τ_d marca o início do processo de difusão.

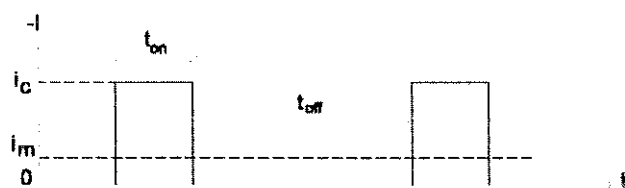


Figura 3.5: Representação de um pulso de onda quadrada [VINCENT, 1990].

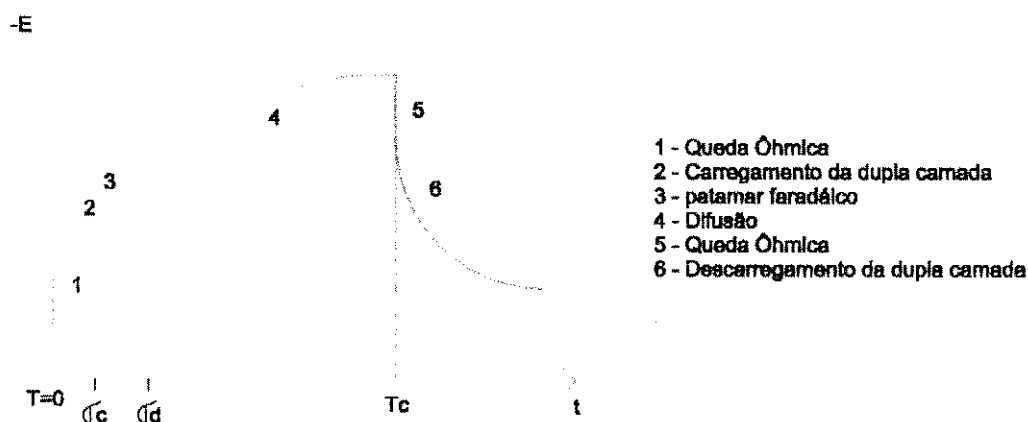


Figura 3.6: Curva transiente potencial-tempo de um pulso simples [VINCENT, 1990].

O tempo de carregamento da dupla camada elétrica depende da densidade de corrente e de outros parâmetros físico-químicos do sistema em estudo. Se a duração do pulso é próxima ao tempo de carregamento da dupla camada, o pulso de corrente é altamente distorcido. Efeitos similares são observados no fim do pulso. A dupla camada deve ser descarregada, necessitando de um tempo para que isto ocorra, antes que o potencial decresça para um valor correspondente à corrente zero. Se este tempo de descarga é maior do que o período entre os dois pulsos, a dupla camada não é completamente descarregada e a corrente faradáica nunca decresce até zero.

Segundo Perger [PERGER, 1979], o processo de eletrodeposição por corrente pulsada induz um sobrepotencial catódico e uma fina camada de difusão catódica. Segundo o autor, a consequência direta é o enriquecimento de íons metálicos na região próxima ao cátodo e uma baixa concentração de impurezas. No período de corrente "on" ocorre a deposição de metal

sobre o cátodo e a camada de difusão fica empobrecida em íons metálicos, e uma camada de íons não-metálicos permanece nessa região. Durante o período de corrente "off" as impurezas que foram adsorvidas sobre a superfície sofrem um processo de dessorção voltando à solução. Devido a isso, obtêm-se um codepósito com baixo conteúdo de impurezas e baixa concentração de hidrogênio, reduzindo dessa forma a tendência do revestimento sofrer danificação por hidrogênio.

Puippe e Ibl [PUIPPE, 1980,1] apresentaram uma equação matemática simples que permite checar, para uma dada densidade de corrente catódica, se os tempos "on" e "off" selecionados para a eletrodeposição por corrente pulsada são razoáveis e se estão de acordo com as limitações causadas pelo carregamento e descarregamento da dupla camada. De acordo com os autores, o tempo de carga (t_c) e o tempo de descarga (t_d) da dupla camada podem ser calculados por:

$$t_c = 17 / i_c \quad (3.6)$$

$$t_d = 120 / i_c \quad (3.7)$$

onde t_c e t_d são o tempo em microsegundos (μs) e i_c é a densidade de corrente catódica em A/cm^2 . Se os tempos de carga e descarga são muito pequenos quando comparados com a duração dos tempos "on" e "off" respectivamente, a corrente faradáica será igual à corrente total suprida pela fonte e nenhum "amortecimento" irá ocorrer.

Portanto, na escolha dos parâmetros de aplicação de correntes moduladas deve-se estar atento a dois fatores: o período catódico (t_c) deve ser maior do que o tempo de carregamento da dupla camada, e o período (anódico ou nulo), entre dois pulsos catódicos, deve ser maior que o tempo de descarregamento da dupla camada. No caso em que a duração dos pulsos catódicos e nulos (ou anódicos) são menores do que o tempo de carga e descarga da dupla camada, respectivamente, o sistema se comporta como em corrente contínua [PUIPPE, 1986,1]. Fuvelle [FUVELLE, 1980] comprovou este fato quando observou que a altas frequências de pulso, as características físicas de um depósito eram semelhantes às obtidas em corrente contínua.

3.2. Efeito do transporte de massa

O modelo de eletrodeposição de metais em corrente contínua prevê a obtenção de um estado estacionário onde a cinética do processo é controlada. A diferença substancial, com o uso de corrente pulsada, está no fato que não se alcança este estado estacionário porque a cada pulso se renova a camada de crescimento do filme: o modelo relativo comporta, portanto, numa periódica carga e descarga da dupla camada.

Segundo Puippe [PUIPPE, 1986,2] e Fuvelle [FUVELLE, 1980], durante o tempo de pulso há a formação de duas camadas de difusão catódica ao invés de uma como ocorre em corrente contínua. A primeira camada de difusão, conhecida como camada de difusão pulsante, está localizada imediatamente junto ao cátodo, depende do fluxo instantâneo de massa, estabelecendo-se e relaxando-se ao ritmo da frequência dos pulsos. Se a duração dos pulsos é curta, a camada de difusão não tem tempo de se expandir até a região de convecção onde ocorre transporte de massa. Portanto, o metal depositado durante o pulso deve ser transportado da solução à camada de difusão pulsante por mecanismo de difusão, o que significa que há um gradiente de concentração através do eletrólito. A espessura dessa camada de difusão está relacionada à densidade de corrente catódica [QI-XIA, 1989]. Embora a concentração de íons metálicos na superfície do cátodo flutue, a espessura da camada de difusão pulsante atinge um valor limite governado pelo coeficiente de difusão dos íons metálicos [QI-XIA, 1989]. Já a segunda camada é adjacente à primeira e é limitada pelas condições hidrodinâmicas do sistema. É através desta camada que os cátions são supridos em direção ao cátodo durante o período de corrente nula, permitindo a reposição de íons na camada de difusão pulsante por mecanismo de difusão e convecção. Esta camada de difusão externa é essencialmente estacionária e é igual àquela que se tem em eletrodeposição por corrente contínua.

As duas camadas de difusão, representadas na Figura 3.7, estão relacionadas a dois tipos de limitação. A falta de cátions na camada de difusão pulsante limita a densidade de corrente catódica, e a falta de cátions na camada de difusão externa limita a densidade de corrente média que é a carga total aplicada durante o pulso. Como o gradiente de concentração na camada de difusão pulsante pode ser muito alto, aumentando com pulsos de duração muito curta, a densidade de corrente catódica pode atingir valores extremamente altos, como por

exemplo, até 10.000 vezes os valores de corrente contínua, sem diminuição da eficiência da corrente devido à evolução de hidrogênio. Existe uma relação quantitativa entre a duração máxima de um pulso e a densidade de corrente catódica. Essa duração máxima de pulso é chamada tempo de transição [PUIPPE, 1986,2], representa a máxima taxa de deposição sem que haja diminuição na eficiência de corrente e corresponde à densidade de corrente de pulso limite. Assim, a primeira limitação devido a efeitos de transporte de massa na eletrodeposição por corrente pulsada é que a duração do pulso não deve exceder o tempo de transição, enquanto que a segunda limitação é que a densidade de corrente média máxima não pode exceder a densidade de corrente limite do processo de eletrodeposição por corrente contínua. Este último está diretamente relacionado com a camada de difusão estacionária. Cheh [CHEH, 1971,1 e 2], em seus trabalhos, demonstrou que a densidade de corrente média limite em sistema a corrente pulsada não pode exceder a densidade de corrente limite correspondente à densidade de corrente limite num sistema a corrente contínua, nas mesmas condições operacionais. Afirmou também que a densidade de corrente prática, que é abaixo da densidade de corrente limite de difusão, muitas vezes pode ser aumentada na eletrodeposição por corrente pulsada quando comparada com a corrente contínua, mantendo porém constante a qualidade do revestimento. Esse aumento, no entanto, é modesto e não representa uma vantagem importante na técnica de corrente pulsada, a qual consiste numa melhoria das propriedades do depósito, que por sua vez estão relacionadas com a estrutura dos mesmos.

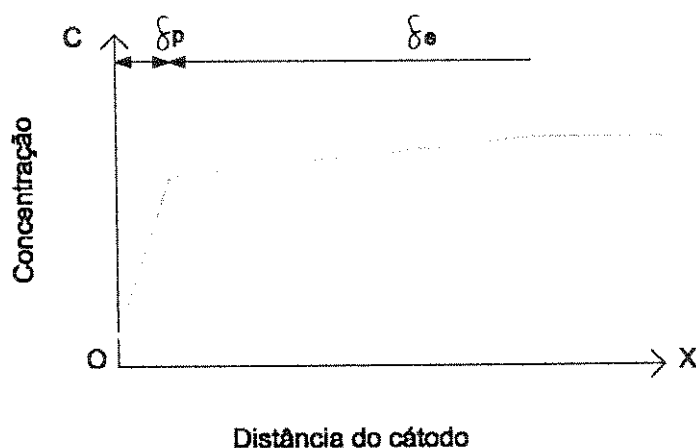


Figura 3.7: Perfil de concentração das duas camadas de difusão após o pulso de corrente [PUIPPE, 1986,2].
 δ_p = espessura da camada de difusão pulsante; δ_e = espessura da camada de difusão estacionária.

A concentração de íons metálicos na camada de difusão pulsante não depende somente da densidade de corrente catódica mas também da frequência do pulso [FUVELLE, 1980]. O aumento da frequência de pulso leva a um aumento na velocidade de nucleação e conseqüentemente revestimentos com grãos mais finos. QI-Xia [QI-XIA, 1989] em seu estudo sobre eletrodeposição por corrente pulsada de camadas de ouro empregou ciclo de trabalho igual a 10% e frequência de 1 kHz, observando um decréscimo no tamanho de grão no depósito de ouro.

Por outro lado, densidades de corrente catódica (i_c) muito altas são usadas na eletrodeposição por corrente pulsada para produzir depósitos com granulação fina, densos e de dureza elevada; neste caso ocorre uma alta taxa de nucleação, de forma que os pulsos devem ser curtos o suficiente de forma a assegurar uma baixa velocidade de nucleação. Assim, pulsos de curta duração devem ser aplicados de forma a garantir a aplicação de uma alta amplitude de corrente que não exceda a corrente limite do processo.

Para se estudar os efeitos de transporte de massa sobre o processo de eletrodeposição por corrente pulsada alguns autores fizeram uso da técnica de eletrodo rotatório. Chin [CHIN, 1992] utiliza o eletrodo rotatório para avaliar a distribuição de metal durante a eletrodeposição por corrente pulsada. Em seu trabalho verificou, por exemplo, que o efeito do ciclo de trabalho sobre a distribuição de corrente depende da densidade de corrente catódica aplicada. Para baixas densidades de corrente catódica a distribuição de corrente torna-se mais uniforme com o decréscimo do ciclo de trabalho. Diminuindo-se o ciclo de trabalho também obtém-se uma melhor distribuição de corrente para elevados valores de densidade de corrente catódica. Wan estuda a distribuição de corrente através da técnica de eletrodo rotatório para eletrodeposição a partir de corrente pulsada [WAN, 1988,1] e a partir de potencial pulsado [WAN, 1988,2]. Os resultados obtidos a partir de corrente pulsada mostraram que para altas densidades de corrente aplicada uma melhor distribuição de corrente é obtida; para menores tempos de pulso e menores rendimentos de ciclo, a concentração de espécies reativas na superfície é maior. Para deposições a partir de potenciais pulsante observou-se que para baixos potenciais aplicados a distribuição de corrente é mais uniforme enquanto que para altos potenciais aplicados o efeito é contrário. Yin [YIN, 1990], propõe um modelo matemático para a eletrodeposição por corrente pulsada de liga níquel-cromo utilizando a técnica de eletrodo rotatório.

Cheh [CHEH, 1971, 1 e 2] estudou o processo de eletrodeposição por corrente pulsada de revestimentos de ouro. Em seu trabalho propôs um modelo para se calcular a velocidade de deposição de metais a partir da aplicação de corrente pulsada, e verificou que a grande vantagem do processo está no aumento da densidade de corrente limite para a deposição; como consequência obtêm-se uma melhora nas propriedades físicas do depósito através de modificações estruturais obtidas no processo de eletrodeposição.

3.3. Cinética das reações

Com o uso de corrente pulsada, a taxa de deposição pode ser aumentada consideravelmente durante o tempo "on" quando comparada com corrente contínua. A cinética das reações competitivas irão exercer um papel importante sobre as velocidades relativas das possíveis reações, como no caso das deposições de ligas ou de deposições onde há a codeposição de hidrogênio [PUIPPE, 1986,2]. Escolhendo, adequadamente, o tempo de corrente e o tempo de pausa de corrente, é possível favorecer algumas reações parciais e com isso modificar a concentração do eletrodepósito e o seu comportamento físico-químico. Contudo, se ocorrerem reações paralelas, tais como a evolução de hidrogênio, que ocorre junto à redução metálica, a cinética do processo será sensivelmente modificada. De acordo com Puipe [PUIPPE, 1986,2], num processo de eletrodeposição acompanhada de evolução de hidrogênio, se a inclinação de Tafel para a redução de hidrogênio é maior que para a redução metálica, a eficiência desta última é incrementada com a utilização de pulsos de corrente e com o aumento da amplitude destes.

Analisando a codeposição de ligas, como mostra a Figura 3.8, se a inclinação da curva de polarização aumenta mais rapidamente na deposição do metal 1 comparativamente ao metal 2, a eficiência de corrente para o metal 1 normalmente aumentará com o aumento da densidade de corrente catódica. Analogamente, nas codeposições acompanhadas pela evolução de hidrogênio, se a inclinação da curva de polarização para deposição do metal aumenta mais rapidamente que a inclinação da curva para o hidrogênio, a eficiência de corrente para deposição do metal, em geral, irá aumentar com o aumento da densidade de corrente catódica.

Entretanto, nas eletrólises com pulsos de curta duração, efeitos de adsorção e dessorção podem levar a resultados inesperados sobre as eficiências de corrente. Por exemplo, no caso

do hidrogênio, que tende a se "desadsorver" durante o período entre os pulsos catódicos, uma parte da corrente aplicada é consumida no início de um novo pulso catódico, na formação de uma nova camada de adsorção de íons hidrogênio. Se a corrente necessária para esse propósito representa uma parte substancial da corrente total do pulso catódico, a eficiência de corrente para a deposição do metal pode sofrer uma queda significativa, mesmo que a inclinação da curva de polarização sugira um aumento da eficiência de corrente. Esse efeito é ilustrado no caso da codeposição de ouro a partir de banho ácido contendo cobalto como aditivo [PUIPPE, 1986,2; HOSOHAWA, 1980].

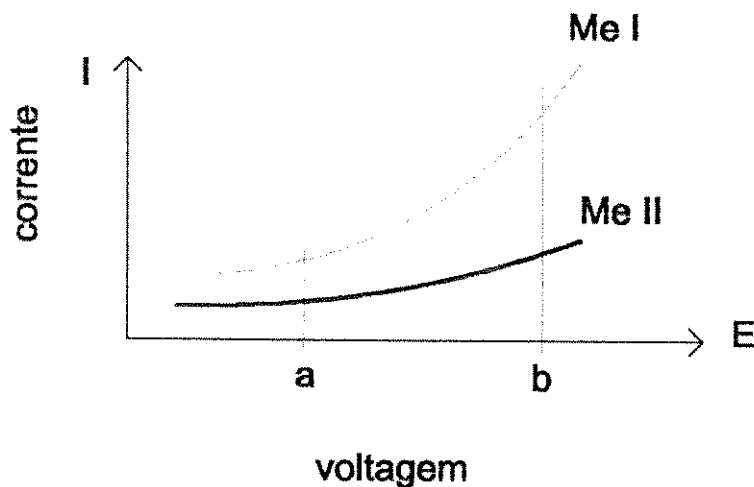


Figura 3.8: Curvas corrente-voltagem para reações com diferentes cinéticas [PUIPPE, 1986,2].

Um outro fator que influencia na cinética de eletrodeposição é o uso de aditivos. Segundo Puipe [PUIPPE, 1986,2], o mecanismo de adsorção das moléculas orgânicas é função do potencial e, portanto, a natureza das espécies adsorvidas sofre flutuações contínuas quando da utilização de formas moduladas de corrente. Para um dado conjunto de parâmetros de corrente pulsada, a adsorção e dessorção das espécies presentes no eletrólito influencia a difusão diferentemente do caso da eletrólise a corrente contínua. De acordo com Salmon [SALMON, 1980] e Robert [ROBERT, 1983], com a utilização de corrente pulsada há uma grande movimentação iônica. Assim sendo, uma concentração elevada de moléculas orgânicas é prejudicial, uma vez que a colisão entre os cátions e essas moléculas produz uma perda de energia. Por essa razão, Salmon e Robert recomendam a redução da concentração de aditivos na eletrodeposição por corrente pulsada.

3.4. Distribuição de corrente

Segundo Vagramyan [VAGRAMYAN, 1961], a aplicação de potencial num eletrodo resulta numa distribuição de corrente na superfície do mesmo, a qual depende simultaneamente de fatores tais como:

- fatores geométricos: forma e tamanho da célula e dos eletrodos e sua posição relativos aos outros e às paredes da célula,
- fatores elétricos e eletroquímicos: polarização, condutividade da solução e fatores que a afetam, tais como a densidade de corrente, o pH, a temperatura e a composição do eletrólito,
- fatores estruturais: natureza do metal de base, condição da superfície (ativa ou passiva) e pré-tratamento dos eletrodos.

Inclusões contidas no substrato dificultam uma boa distribuição da corrente, pois são criadas regiões que possuem sobrevoltagem de redução de hidrogênio diferentes e, conseqüentemente, o trabalho de deposição do metal nessas regiões apresenta-se heterogêneo.

A distribuição de corrente na eletrodeposição determina a variação da espessura da camada ao longo da superfície catódica. O fenômeno de distribuição de corrente está associado ao transporte de carga nos eletrodos e ao transporte de carga e massa no eletrólito, conforme mencionado anteriormente.

O problema da distribuição de corrente pode ser representado através de um modelo de resistência [PUIPPE, 1986,2], conforme mostra a Figura 3.9. Diferentes resistências conectadas em série dificultam o fluxo de corrente entre os eletrodos, onde R_e é a resistência ôhmica do eletrólito, que depende de fatores geométricos e da condutividade do eletrólito, e R_p e R_a são resistências de polarização do cátodo e ânodo, respectivamente, dadas pela inclinação da curva de sobretensão e densidade de corrente.

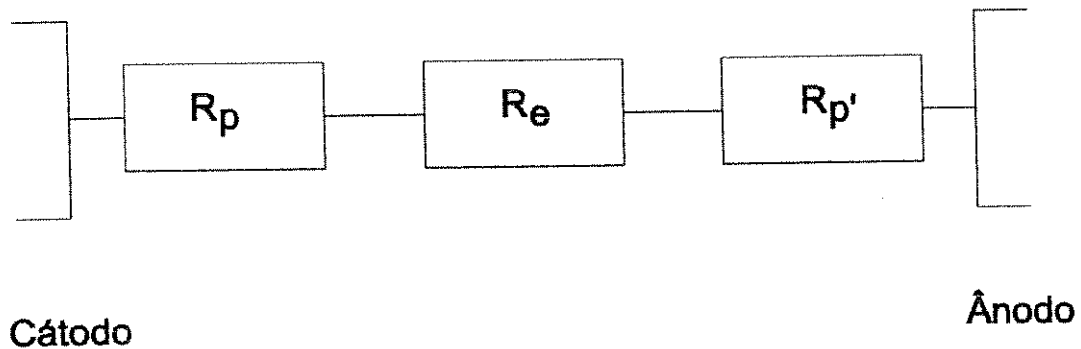


Figura 3.9: Modelo de resistência de uma célula eletroquímica [PUIPPE, 1986,2].

R_p e $R_{p'}$ = resistência de polarização do cátodo e ânodo, respectivamente

R_e = resistência ôhmica do eletrólito

De acordo com Puippe [PUIPPE, 1986,2], a distribuição de corrente na eletrodeposição por corrente pulsada simples é mais pobre ou pelo menos semelhante ao processo de corrente contínua. Essa deterioração da distribuição de corrente é devido à uma maior queda ôhmica na solução, levando a maiores diferenças de densidade de corrente entre picos e recessos no perfil do substrato. Uma outra causa seria a utilização de densidades de corrente catódica mais elevada comparada com o valor de corrente contínua que, segundo o autor, se esses valores são próximos, a utilização de corrente pulsada simples pode melhorar a distribuição de corrente.

Entretanto, uma significativa melhora na uniformidade de espessura das camadas eletrodepositadas é obtida quando da utilização de corrente pulsada reversa [PUIPPE, 1986, 1 e 2; TAI-PING, 1979; POPOV, 1983]. Neste caso, as áreas expostas às maiores densidades de corrente sofrem deposição preferencial. No entanto, pela mesma razão, essas regiões são preferencialmente dissolvidas durante o ciclo anódico.

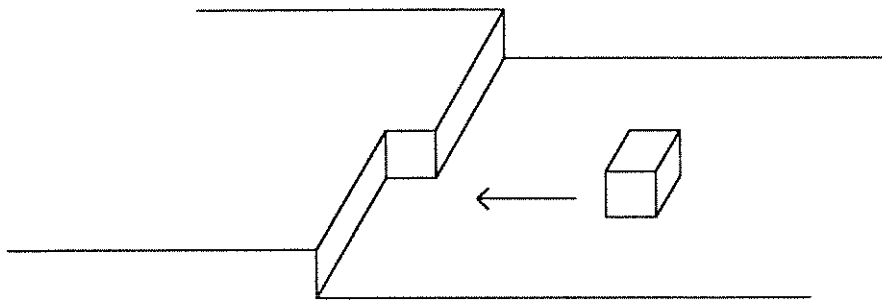
3.5. Cristalização

No processo de eletrodeposição, ions são transferidos em direção ao cátodo por migração, convecção e difusão; eles atravessam a interface eletrificada onde ocorre a reação de transferência de carga, e são finalmente incorporado ao retículo cristalino do cátodo, na fase final inicia-se a cristalização. Essa cristalização pode tanto ocorrer pelo crescimento de cristais

já criados, como pela formação e crescimento de novos cristais, os quais estão esquematizados na Figura 3.10 [PUIPPE, 198,2]. Esses dois processos são competitivos entre si e podem ser influenciados por diversos fatores. Altas velocidades de difusão superficial, baixa população de átomos adsorvidos e baixos sobrepotenciais são fatores que levam ao crescimento dos cristais já formados; por outro lado baixa velocidade de difusão superficial, alta população de átomos adsorvidos e altos sobrepotenciais são fatores que levam à criação de novos núcleos [PUIPPE, 198,2].

A cristalização de um metal depositado é um ponto muito importante no crescimento das camadas visto que influencia diretamente a estrutura do depósito e portanto suas propriedades a qual representa o maior interesse na aplicação do processo [PUIPPE, 1986,2; PEARSON, 1991].

Estruturação de Cristais Existentes



Nucleação e Formação de Novos Cristais

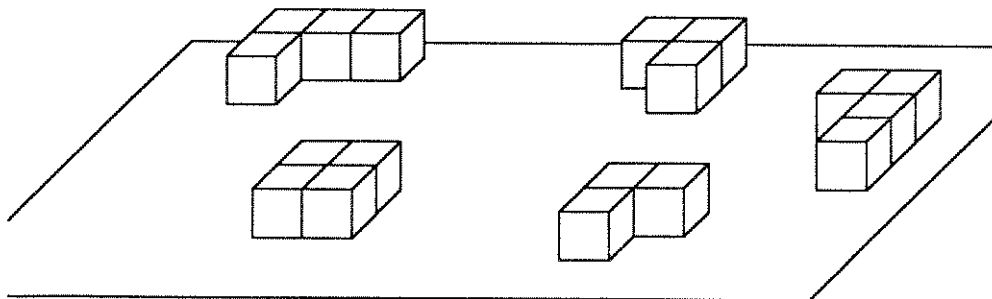


Figura 3.10: Mecanismo de cristalização [PUIPPE, 1986,2].

Na eletrodeposição através de pulsos de corrente, uma vez que as densidades de corrente catódica são mais elevadas que para uma correspondente densidade de corrente contínua, a concentração de íons metálicos na superfície catódica é maior durante a eletrólise, resultando num aumento da taxa de nucleação e, portanto numa estrutura mais fina e numa melhor aderência ao substrato [PUIPPE, 1986,2; DEVARAJ, 1990; PUIPPE, 1980,2; TAI-PING, 1979; FUVELLE, 1980; DESPIC, 1971; ROBERT, 1983; POPOV, 1977]. Portanto, quando se utiliza corrente pulsada com densidade de corrente muito alta, a concentração de adátomos na interface é igualmente alta durante o pulso que não se tem tempo para organizar-se no retículo cristalino, resultando muitas vezes num efeito similar de têmpera.

O fato de haver redução no tamanho de grão, na prática, irá depender do que acontece quando a corrente é interrompida; isso é importante pois pode levar à dessorção de impurezas do depósito em crescimento, o que levará ao crescimento de grão ao invés da nucleação de novos grãos. Os efeitos obtidos na prática, irão depender do sistema eletroquímico em questão [PEARSON, 1991].

Outro fenômeno que pode ocorrer na eletrodeposição por corrente pulsada durante tempo "off", é a recristalização. Grãos pequenos são termodinamicamente menos estáveis e tendem, portanto a recristalizar-se. Para que isso ocorra, a superfície deve manter-se ativa durante o tempo "off". Por outro lado, dependendo das diferentes espécies absorvidas, a superfície pode ser inibida, nesse caso a recristalização não acontece e os grãos finos obtidos durante o tempo "on" são estabilizados. Um exemplo de recristalização é observado quando se aumenta o tempo "off" para cobre e ouro, enquanto que para o cádmio nota-se uma tendência oposta, ou seja, um refinamento do grão, mais provavelmente devido ao impedimento do centro de crescimento do cátodo durante o tempo "off" como resultado de adsorção de espécies inibidoras (hidrogênio, hidróxido, aditivos, etc.).

3.6. Morfologia

Vários parâmetros podem ser variados independentemente, ao utilizar-se formas moduladas de corrente. Esses parâmetros influenciam na eletrodeposição. Contudo, torna-se difícil prever qual será a influência específica de cada parâmetro, pois cada sistema reage de forma diferente. Assim sendo, alguns estudos foram feitos a fim de se verificar a influência dos

parâmetros de pulso na morfologia das camadas obtidas por eletrodeposição. Puippe [PUIPPE, 1980,2] e Ibl [IBL, 1978] estudaram a influência dos parâmetros de pulso na morfologia de camadas de cobre, ouro e cádmio obtidas por eletrodeposição por corrente pulsada. Segundo os autores, um aumento na densidade de corrente catódica ocasiona um decréscimo no tamanho de grão, devido ao aumento da sobrevoltagem que acompanha o aumento da densidade de corrente. Essa maior energia livre disponível permite que novos núcleos sejam formados, resultando em depósitos com grãos mais refinados. Além disso, a concentração catiônica na interface metal-solução é tão alta durante o pulso que não há tempo para uma ordenação dos átomos na rede cristalina, impedindo qualquer tipo de orientação preferencial [PUIPPE, 1986,2] e fornecendo estruturas mistas colunar-lamelar [FUVELLE, 1980].

Puippe [PUIPPE, 1980,2 e 1986,2] investigou a influência do tempo "on" sobre a morfologia de depósitos de cádmio com densidade de corrente catódica (i_c) e tempo "off" constantes, observou que aumentando o tempo "on" resulta em um aumento no tamanho de grão do cádmio. Uma possível explicação para esse fato está relacionado com a inibição ocorrida durante o tempo "off". O tamanho do cristal não é muito perturbado durante o tempo "on" por adsorção de espécies aniônicas, mas a cada novo pulso, por causa da inibição do centro de crescimento durante o tempo "off", novos núcleos são construídos. Portanto, quanto mais elevado for a proporção tempo "on"/tempo "off", menos perturbado será a cristalização. Aumentando o tempo "on", o cristal pode crescer a grande extensão sem estar sendo impedido por espécies inibidoras, resultando em grãos grandes. Vale lembrar que essa interpretação é restrita ao cádmio e não pode ser generalizada para outros metais.

A influência do tempo "off" foi observada por Puippe [PUIPPE, 1980,2 e 1986,2] o qual evidencia que este período é ativo com relação a cristalização. Ele estudou depósitos de cádmio, cobre e ouro através de corrente pulsada com densidade de corrente catódica (i_c) e tempo "on" constantes, variando o tempo "off" e notou-se que aumentando o tempo "off" resulta em um refinamento dos grãos de cádmio, mas um crescimento de grão para cobre e ouro. A mais plausível explicação é que para o cobre e ouro ocorre a recristalização durante o tempo "off". Para o cádmio uma tendência oposta é observada com relação ao crescimento de grão, mais provavelmente devido ao impedimento de centros de crescimentos no cátodo durante o tempo "off" como resultado de adsorção de espécies inibidoras. Isso força o sistema a criar novos núcleos a cada novo pulso.

O uso de corrente pulsada também influencia na porosidade dos depósitos. Segundo Puipe [PUIPE, 1986, 1], a densidade de núcleos na superfície do substrato e a tendência ao crescimento intergranular com o aumento da espessura são fatores determinantes na porosidade das camadas eletrodepositadas. Uma vez que a eletrodeposição por pulsos de corrente aumenta a taxa de nucleação, obtém-se um perfeito recobrimento da superfície catódica. Vários autores [PERGER, 1979; POPOV, 1976; TAI-PING, 1979; FUELLE, 1980; DESPIC, 1971; POPOV, 1983] observaram uma diminuição da porosidade nos eletrodepósitos obtidos por corrente pulsada.

Além da diminuição da porosidade, a aderência pode ser melhorada com o uso de densidades de corrente catódica elevadas, o que promove a quebra dos filmes passivos que tendem a se formar na superfície catódica [PERGER, 1979]. Com o uso de técnicas de corrente pulsada há também um aumento na dureza e uma diminuição da ductibilidade, devido ao refinamento de grão, e uma diminuição das tensões internas [PUIPE, 1986,2; PERGER, 1979].

De uma forma geral, a utilização de pulsos de corrente na eletrodeposição beneficia as propriedades físicas dos depósitos, como consequência das alterações causadas na sua estrutura. Então, a eletrodeposição por corrente pulsada pode ser usada como meio para produzir estruturas únicas, isto é, revestimentos com propriedades não obtidas por eletrodeposição em corrente contínua. Contudo, deve-se ressaltar que cada revestimento obtido por corrente pulsada, a partir de um determinado eletrólito constitui um novo sistema. Assim sendo, quaisquer modificações, seja no processo catódico, seja na estrutura e propriedades físicas e eletroquímicas das camadas, são problemas bastante delicados quando se dispõe de muitos parâmetros, como no caso de eletrodeposição por pulsos de corrente.

3.7. Eletrodeposição por corrente pulsada de revestimentos de ligas de zinco

Poucos estudos são encontrados sobre a aplicação de eletrodeposição por corrente pulsada para obtenção de revestimentos de ligas de zinco. Puipe [PUIPE, 1986,2] apresenta alguns dados relativos a essas ligas, particularmente para ZnNi e ZnCo que demonstram um desempenho superior comparado aos obtidos por eletrodeposição por corrente contínua. A maior vantagem é a obtenção de uma estrutura de grãos menores que resultam em camadas

mais compactas e com menos porosidade, além de apresentar uma aparência brilhante. Para as ligas de ZnNi consegue-se uma maior velocidade de deposição e o conteúdo de níquel pode ser variado numa extensa faixa (12% a 20%).

As chapas de aço revestidas com ligas ZnNi têm sido adotadas pelas indústrias automobilísticas devido às suas características de resistência à corrosão e melhoria das propriedades de conformação plástica. Essas propriedades dependem, em parte, da estrutura cristalina, da morfologia e da microestrutura do depósito [KONDO, 1995].

Um outro depósito importante dentre as ligas de zinco é a liga ZnFe; o processo de eletrodeposição por corrente pulsada para obtenção desses revestimentos foi estudado por Kondo [KONDO, 1990] que apresenta resultados relativos ao efeito do tempo "off" sobre a morfologia e microestrutura dessas camadas.

3.8. Eletrodeposição por corrente pulsada de revestimentos de liga ZnCo

A eletrodeposição por corrente pulsada da liga ZnCo foi estudada por Karwas [KARWAS, 1990] e Paatsch [PAATSCH, 1987]. Karwas, em seu trabalho observou que a utilização de eletrólise pulsada possibilita o controle da composição e da morfologia dessas ligas. Constatou também que aumentando a duração do pulso e a corrente de deposição, obtêm-se uma liga com maior teor de cobalto. Paatsch, por sua vez, utilizou um banho de sulfato e também verificou um aumento na porcentagem de cobalto no depósito quando se aplica a corrente pulsada; no teste de corrosão em atmosfera industrial e marinha, a liga ZnCo obtida por corrente pulsada demonstrou um comportamento ligeiramente melhor, que do ponto de vista aplicativo era praticamente insignificante.

3.9. Referência bibliográficas

- ALFANTAZI, A.M., PAGE, J., ERB, U. Pulse plating of Zn-Ni alloy coatings. *Journal of Applied Electrochemistry*, v.26, p. 1225-1234, 1996.
- CHASSAING, E., ROUMEGAS, M.P., TRICHET, M.F. Electrodeposition of Ni-Mo alloys with pulse reverse potentials. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 25, p. 667-670, 1995.

- CHEH, H.Y. Electrodeposition of gold by pulsed current. *Journal Electrochemical Society*, v. 118, n. 4, p. 551-557, 1971.
- CHEH, H.Y. The limiting rate of deposition by P-R plating. *Journal Electrochemical Society*, v. 118, n.7, p. 1132-1134, 1971.
- CHENÈ, O., LANDOLT, D. The influence of mass transport on the deposit morphology and the current efficiency in pulse plating of copper. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 19, p. 188-194, 1989.
- CHIN, D.T. *Journal Electrochemical Society*, v. 129, p. 2677, 1982.
- CHIN, D.T., BALAMURUGAN, D. An experimental study of metal distribution in pulse plating. *Electrochimica Acta*, v. 17, n.11, p. 1927-1934, 1992.
- DESPIC, A.R., POPOV, K.I. The effect of pulsating potential on the morphology of metal deposits obtained by mass-transport controlled electrodeposition. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 1, p. 275-278, 1971.
- DEVARAJ, G., et. al. In: PROC. INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON INDUSTRIAL METAL FINISHING, 1988, Karaikudi, India. *Anais*. Karaikudi: AESF, 1988.
- DEVARAJ, G., GURUVIAH, S. Pulsed electrodeposition of nickel. *Plating and Surface Finishing*, v. 83, p. 62-66, 1996.
- DEVARAJ, G., GURUVIAH, S., SESHADRI, S.K. Pulse plating. *Materials Chemistry and Physics*, v.25, p. 439-461, 1990.
- DEVARAJ, G., SESHADRI, S.K. Pulsed electrodeposition of copper. *Plating and Surface Finishing*, v. 79, p. 72-78, 1992.
- FUVELLE, C. Dépôts électrolytiques courant pulse. *Cetim-12-291*, Rapport Final, Senlis, France, 1980.
- GRIMMETT, D.L., SCHWARTZ, M., NOBE, K. Pulsed electrodeposition of iron-nickel alloys. *Journal Electrochemical Society*, v.137, n.11, p.3414-3418, 1990.
- HOSOKAWA, H., et. al. Pulse plated deposits of gold and rhenium. *Plating and Surface Finishing*, v. 67, n. 10, p. 52-55, 1980.
- IBL, N., PUIPPE, J.C., ANGERER, H. *Surface Technology*, v. 6, p. 287, 1978.
- KARWAS, C.P. *Refinement and Alteration of Electrode Surfaces: Electrodeposition of Nickel and Cobalt Based Alloys*. Clarkson University, 1990. 220 p. Thesis.
- KIM, W., WEIL, R. Pulse plating effects in nickel electrodeposition. *Surface and Coatings Technology*, v. 38, p. 289-298, 1989.

- KONDO, K. Morphology and microstructure of pulse electrodeposited zinc-iron binary alloys. *ISIJ International*, v. 30, n.6, p. 464-468, 1990.
- KONDO, K., YOKOYAMA, M., SHINOHARA, S. Morphology evolution of zinc-nickel binary alloys electrodeposited with pulse current. *Journal Electrochemical Society*, v.142, n.7, p. 2256-2260, 1995.
- LAGO, D.C.B. *Estudo de parâmetros de eletrodeposição de cobre em eletrólito de pirofosfato com o uso de formas moduladas de corrente*. Rio de Janeiro: Faculdade de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1993. 97 p. Dissertação (Mestrado).
- NENOV, I., GADSHOW, PANGROV, K.P. *Galvanoechnique*, v. 75, p. 1107, 1984, in DEVARAJ, 1990.
- OLSON, R. Applications of pulse plating. *Plating and Surface Finishing*, v. 68, p. 38-39, 1981.
- PAATSCH, W. Galvanotechnik mit strompulsen. *Metalloberfläche*, v. 41, p. 39-43, 1987.
- PAVLOVIC, M.G., et. al. The effect of pulsating overpotential on the morphology of electrodeposited silver powder particles. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 08, p. 61-65, 1978.
- PEARSON, T. *Plating and Surface Finishing*, v.16, n.11, p.64-69, 1989.
- PEARSON, T., DENNIS, J.K. Facts and fiction about pulse plating. *Transaction of the Institute of Metal Finishing*, v. 69, n. 3, p. 75-79, 1991.
- PERGER, G., ROBINSON, P.M. Pulse plating-retrospects and prospects. *Metal Finishing*, v. 77, p. 17-19, 1979.
- PERRONE, M.F. L' elettrodeposizione dei metalli preziosi con la corrente pulsante. *La Chimica e l' Industria*, v. 64, n.1, p. 26-29, 1982.
- POPOV, K.I., et. al. Fundamental aspects of pulsating current metal electrodeposition - VII: The comparison of current density distributions in pulsating current electrodeposition of metals. *Surface Technology*. v. 19, p. 181-185, 1983.
- POPOV, K.I., et. al. The effect of pulsating potential electrolysis on the porosity of metal deposits. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 6, p. 155-157, 1976.
- POPOV, K.I., KECA, D.N., VUKSANOVIC, B.I. The effect of the overpotential of deposition on the porosity of metal deposits. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 7, p. 187-188, 1977.

- PUIPPE, J.C. Pulse plating versus d.c. plating. In: 3th INTERNATIONAL PULSE PLATING SYMPOSIUM, 1996, Washington. *Anais*. Washington: AESF, 1986, p.1-14.
- PUIPPE, J.C., IBL, N. Influence of charge and discharge of electric double layer in pulse plating. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 10, p. 775-784, 1980.
- PUIPPE, J.C., IBL, N. The morphology of pulse-plated deposits. *Plating and Surface Finishing*, v. 67, p. 68-72, 1980.
- PUIPPE, J.C., IBL, N., ANGERER, H. Electrodeposition par impulsions de courant. *Oberfläche-Surface*, v.20, n. 4, p. 77-85, 1979.
- PUIPPE, J.C., LEAMAN, F. *Theory and Practice of Pulse Plating*. Orlando: AESF Publication, 1986. 247p.
- QI-XIA, Y. The effects of duty cycle and frequency on the crystal size of pulse-plated gold. *Plating and Surface Finishing*, v. 76, p. 52-53, 1989.
- ROBERT, E. Critères pratiques pour le choix des paramètres du pulse plating. *Oberfläche-Surface*, v. 24, n.12, p. 413-420, 1983.
- SALMON, M. Dépôt à impulsions et inversions de polarité. *Galvano-Organo*, v. 49, n. 510, p. 897-902, 1980.
- TAI PING SUN, WAN, C.C., SHY, Y.M. Plating with pulsed and periodic-reverse current. *Metal Finishing*, v. 77, p. 33-38, 1979.
- Taking Stock in Pulse Plating, "P&SF" Report. *Plating and Surface Finishing*, v. 74, p. 22-27, 1987.
- TANG, P.T., et. al. Improved corrosion resistance of pulse plated nickel through crystallization control. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 25, p. 347-352, 1995.
- VAGRAMYAN, A.T., SOLOVIEVA, Z.A. *Technology of Electrodeposition*. Teddington: Robert Draper Ltd., 1961, in LAGO, 1993.
- VINCENT, B., et. al. Gold deposition obtained by pulse plating. *Plating and Surface Finishing*, v. 77, p. 71-75, 1990.
- WAN, H.H., CHEH, H.Y. The current distribution on a rotating disk electrode in galvanostatic pulse electrolysis. *Journal Electrochemical Society*, v. 135, n.3, p. 643-650, 1988.
- WAN, H.H., CHEH, H.Y. The current distribution on a rotating disk electrode in galvanostatic pulse electrolysis. *Journal Electrochemical Society*, v. 135, n.3, p. 658-660, 1988.
- YIN, K.M., WHITE, R.E. A mathematical model of pulse plating on a rotating disk electrode. *Aiche Journal*, v. 36, n.2, p. 187-196, 1990.

Capítulo 4

Materiais e Métodos

Uma preocupação ao realizar ensaios eletroquímicos é referente a reprodutibilidade que, na maior parte das vezes, apresenta dificuldades. Portanto procurou-se minimizar as variações nos procedimentos adotados, a fim de obter resultados confiáveis e reprodutíveis. Os ensaios e/ou amostras foram repetidas 3 vezes.

Neste Capítulo estão relacionados os materiais e equipamentos, além dos métodos utilizados para o estudo do processo de eletrodeposição do zinco e cobalto, a produção e caracterização dos codepósitos de ZnCo.

4.1. Célula eletroquímica

Os ensaios de eletrodeposição foram realizados em uma célula eletroquímica com capacidade de 1 dm³. A temperatura foi mantida constante utilizando um banho-maria com controlador de temperatura.

Para o levantamento de curvas de polarização foi utilizado um balão de fundo chato com orifícios esmerilhados para conexão dos eletrodos de trabalho, referência e contra-eletrodo, contendo ainda um orifício de entrada e outro de saída de gás que foi utilizado para deaeração da solução.

4.2. Eletrodos de referência

Para os ensaios eletroquímicos (voltametria, curvas de polarização e cronopotenciometria) foi utilizado o eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS).

Na eletrodeposição por corrente contínua o eletrodo de referência utilizado foi Ag/AgCl, enquanto que para a eletrodeposição por corrente pulsada foi utilizado um eletrodo de cobalto puro, especialmente fabricado para esse fim. O seu potencial foi previamente determinado com um eletrodo de referência de Ag/AgCl antes de cada experimento.

4.3. Contra-eletrodo

Nos ensaios eletroquímicos foi utilizado um contra-eletrodo de platina.

Nas eletrodeposições por corrente contínua e por corrente pulsada foi utilizado como contra-eletrodo uma lâmina de zinco puro recoberto com uma camada de cobalto, evitando desta forma o esgotamento do cobalto no banho. A deposição por deslocamento galvânico foi realizada em uma solução similar ao eletrólito utilizado, porém com alto teor de cobalto, na qual a lâmina de zinco ficou imersa por 3 horas à 40°C, sem passagem de corrente.

4.4. Eletrodos de trabalho

Foi utilizado como eletrodo de trabalho, discos de aço com baixo teor de carbono polidos mecanicamente até lixa grana 1200 e secados com ar comprimido. Foram colocados em um porta-amostra de acrílico, tipo cachimbo, com área exposta de 3,46 cm². Antes de cada eletrodeposição as amostras foram pesadas em balança analítica, desengraxadas através de eletrólise anódica e catódica por dois minutos em solução de NaOH 60 g/L a 4 V contra ânodo de grafite. Em seguida, foram neutralizadas em solução de HCl 2% e posteriormente enxaguada com água destilada. Ao final de cada eletrodeposição as amostras foram lavadas em água destilada, secadas ao ar e novamente pesadas.

4.5. Eletrólito

O eletrólito utilizado neste trabalho, tanto para estudar a cinética quanto para obter codepósitos, foi composto basicamente por sais de zinco e cobalto na forma de cloretos, tamponado com ácido bórico e um sal condutor, sem aditivos que poderiam interferir nos resultados. Ensaios com somente sais de cobalto ou de zinco também foram realizados; nestes casos a quantidade de íons metálicos ($M_{\text{tot}} = 37,4 \text{ g/L}$) e dos demais componentes do banho foram mantidos constantes [FRATESI, 1997]. Posteriormente, numa segunda etapa do trabalho, foi adicionado ao banho um aditivo, a fim de estudar sua influência e de obter revestimentos para fins industriais. O aditivo foi escolhido conforme as informações técnicas da indústria Unida-Europlating de Milão - Itália. O pH do banho sem aditivo é 4,0 e com aditivo foi mantido entre 5,0-5,5 sendo corrigido com ácido clorídrico ou hidróxido de sódio, quando necessário. A composição segue abaixo:

- cloreto de zinco (31,1 - 76,9) g/L
- cloreto de cobalto hexaidratado (2,0 - 90,7) g/L
- cloreto de potássio 220 g/L
- ácido bórico 26 g/L
- benzoato de sódio 3 g/L

A ordem de colocação de cada componente é muito importante, provavelmente devido ao pH resultante após a dissolução de cada componente. A preparação do banho seguiu o seguinte esquema [UNISIDA]:

- num recipiente adicionar cerca de 2/3 de água do volume final;
- adicionar a quantidade de sal de zinco, cloreto de potássio e ácido bórico. Agitar bem até completa dissolução;
- quando for o caso, adicionar benzoato de sódio, já diluído em pequena quantidade de água antes de ser adicionado ao banho;
- adicionar a quantidade de sal de cobalto. Agitar bem e completar o volume com água.

A porcentagem de cobalto no banho e no depósito, indicadas como Co_b e Co_d respectivamente, foram calculadas como propôs Brenner [BRENNER, 1963].

$$\%Co = \frac{\text{massa Co}}{\text{massa total (Co + Zn)}} \times 100 \quad (4.1)$$

Toda solução foi preparada com reagentes puros pro análise (P.A.) e com água bi-destilada. Durante a eletrodeposição por corrente contínua e por corrente pulsada a solução catódica foi agitada a ar para manter a composição do banho o mais constante possível; enquanto que para os ensaios eletroquímicos a agitação foi mecânica.

Foram obtidos codepósitos através de eletrodeposição por corrente contínua e por corrente pulsada utilizando eletrólitos com diferentes concentrações de cobalto no banho e nas temperaturas de 25°C. O aditivo, benzoato de sódio, foi adicionado ao banho na segunda fase do trabalho.

4.6. Métodos de análise do processo de eletrodeposição

Uma das ferramentas utilizadas neste trabalho foi o uso de técnicas potenciodinâmicas. Tais técnicas são utilizadas para estudar as características ativas/passivas do sistema metal-solução e portanto é possível obter informações a respeito do banho, mais especificamente sobre o que ocorre com os valores de potencial durante os processos de eletrodeposição.

As técnicas empregadas foram voltametria, curvas de polarização e cronopotenciometria. Para tanto utilizou-se o *software* m352 - *Corrosion Analysis Software*, versão 2.15 do mesmo fabricante do potenciostato para gerenciamento dos ensaios. Os resultados são apresentados na forma de gráficos $E \times \log i$ ou $E \times i$, necessitando-se apenas fornecer dados como área do corpo-de-prova, velocidade de varredura, eletrodo de referência, equivalente-grama e densidade. As curvas de polarização foram utilizadas para, através do método de extrapolação de Tafel, obter o valor da densidade de corrente de deposição em circuito aberto (i^*). Ensaios potenciostáticos e galvanostáticos nas temperaturas de 25°C, 40°C e 55°C também foram realizados.

O objetivo desses ensaios foi estudar e entender a cinética do processo de eletrodeposição da liga ZnCo e por isso não foi adicionado aditivos no banho, visto que estes poderiam interferir nos resultados.

4.6.1. Voltametria

Essa técnica consiste em fixar uma determinada velocidade de varredura do potencial e monitorar a variação de corrente desenvolvida no sistema. Os resultados são apresentados na forma de gráficos $i \times E$.

Os ensaios de voltametria foram realizados com o intuito de estudar a cinética do processo de eletrodeposição do zinco, cobalto e do codepósito ZnCo. Com essa técnica pode-se conhecer também os efeitos causados pela presença de um ou outro elemento no eletrólito sobre a cinética de eletrodeposição. Por exemplo: mudança nas curvas de redução e oxidação, aumento e diminuição da corrente de deposição e dissolução e também o efeito da temperatura, pH, agitação do banho, etc.

A velocidade de varredura de potencial, para a região catódica variou de (1 a 20) mV/s a partir do potencial de circuito aberto.

A varredura foi realizada em: **eletrólitos contendo íons zinco** na forma de cloretos, tamponados com 26 g/L de ácido bórico e com 220 g/L de cloreto de potássio; **eletrólitos contendo íons cobalto** na forma de cloretos tamponados com 26 g/L de ácido bórico e com 220 g/L de cloreto de potássio e; em **eletrólitos com íons zinco e cobalto** na forma de cloretos tamponados com 26 g/L de ácido bórico e com 220 g/L de cloreto de potássio, com diversas concentrações de cobalto ($Co_b = 10\%$, 30% e 60%). Nestes casos, a quantidade dos íons metálicos foi fixada em 37,4 g/L. O banho foi agitado mecanicamente e o experimento foi realizado nas temperaturas de 25°C e 55°C , a fim de estabelecer sua influência na composição final da liga. Desta forma procurou-se avaliar a eletrodeposição dos metais independentemente e em conjunto.

4.6.2. Curvas de polarização

O método da extrapolação de Tafel consiste em se deslocar o potencial de equilíbrio de um sistema eletroquímico para regiões catódicas e depois anódicas. É recomendável que se desloque o potencial em no máximo 200 mV anódica e catódicamente a partir do potencial de equilíbrio e obtêm-se a medida da densidade de corrente em circuito aberto.

Para determinar a velocidade de deposição do metal zinco e do metal cobalto em solução deaerada de seus próprios íons e, obter o valor da densidade de corrente de deposição em circuito aberto (i^*), sob substrato de aço-carbono, foi utilizado o método da extrapolação de Tafel. A velocidade de varredura utilizada foi 0,1 mV/s à 25°C e 55 °C.

A Figura 4.1 mostra uma curva típica de uma polarização catódica, com os dados de corrosão apresentados em valores logarítmicos. A curva não é linear para baixos sobre-potenciais, mas à medida que os valores dos sobre-potenciais aumentam a curva torna-se linear. Esta região linear é denominada Região de Tafel [KAWAKAMI, 1992].

O valor da densidade de corrente de deposição em circuito aberto (i^*) é obtido através da extrapolação da região linear, em $\log |I|$, da curva de polarização anódica e catódica (equação 4.2). A intersecção ocorrerá no potencial de deposição em circuito aberto, e neste ponto a corrente será igual à i^* , como mostra a Figura 4.1.

$$\eta = \beta \log \frac{i}{i^*} \quad (4.2)$$

onde: η = sobrepotencial

β = constante de Tafel

i = densidade de corrente

i^* = densidade de corrente de deposição em circuito aberto

Os ensaios foram feitos em duas soluções, deaeradas com gás nitrogênio, a saber:

- solução contendo 0,2 M de cloreto de cobalto tamponado com 26 g/L de ácido bórico e com 220 g/L de cloreto de potássio como sal condutor.
- solução contendo 0,2 M de cloreto de zinco tamponado com 26 g/L de ácido bórico e com 220 g/L de cloreto de potássio como sal condutor.

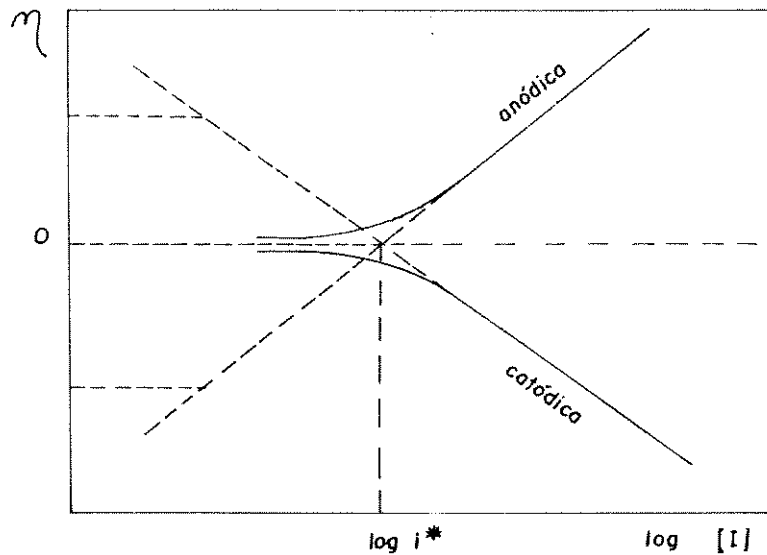


Figura 4.1: Esquema de extrapolação de Tafel das curvas anódicas e catódica [KAWAKAMI, 1992].

4.6.3. Curvas Cronopotenciométricas

A técnica de cronopotenciometria baseia-se na determinação do potencial em função do tempo com uma densidade de corrente fixa.

O objetivo desse ensaio foi relacionar os valores de i e E com os obtidos nas voltametrias, a fim de analisar o comportamento do processo de eletrodeposição galvanostática. Esses ensaios foram realizados com eletrólitos contendo alto teor de cobalto ($\text{Co}_b = 30\%$ e 60%), densidade de corrente de 1 a 40 mA/cm^2 e na temperatura de 55°C .

4.7. Obtenção dos codepósitos

O objetivo desse ensaio foi determinar a faixa de densidade de corrente em que se obtêm eletrodepósitos aderentes na espessura desejada. Relacionar a morfologia e composição dos codepósitos com as condições de deposição para efeito de comparação com as diferentes técnicas de eletrodeposição estudadas. Verificar o efeito do aditivo.

As técnicas de eletrodeposição estudadas foram: corrente contínua e corrente pulsada. A seguir, serão descritas as condições de trabalho para cada uma dessas técnicas.

4.7.1. Eletrodeposição por corrente contínua

Os ensaios de eletrodeposição por corrente contínua foram realizados com valores de densidades de corrente variando de (1 a 40) mA/cm². O valor de corrente foi imposto entre o eletrodo trabalho (cátodo) e o contra-eletrodo (ânodo), monitorando o potencial entre o eletrodo trabalho e o eletrodo de referência com ajuda de um potenciômetro. Ensaios potencioestáticos também foram realizados.

Utilizou-se eletrólitos com diferentes teores de cobalto no banho (1,5% a 60% de Co) à 25°C para a obtenção dos codepósitos de ZnCo. O efeito do aditivo também foi investigado.

A eficiência de corrente (η) foi calculada conforme a expressão abaixo:

$$\eta = \frac{\text{valor da corrente parcial calculada}}{\text{valor da corrente total}} \times 100 \quad (4.3)$$

4.7.2. Eletrodeposição por corrente pulsada

Para definir as condições de eletrodeposição teve-se como referência básica o trabalho realizado por Paatsch [PAATSCH, 1987] com a liga ZnCo. Contudo, algumas adequações foram feitas levando-se em conta que os eletrólitos eram diferentes.

Para a obtenção de uma forma quadrada de onda, utilizou-se um gerador de função programável. Assim, foi possível aplicar pulsos de corrente ajustáveis em tempo e amplitude (i_c) alternados com um período ajustável de corrente nula. As condições experimentais foram ajustadas antes do início de cada eletrodeposição e a forma final da onda era verificada com o auxílio de um osciloscópio digital. Ao final de cada eletrodeposição, foram registrados os transientes corrente-tempo num registrador XY acoplado ao mesmo osciloscópio.

A densidade de corrente média (i_m), o ciclo de trabalho (γ) e a densidade de corrente catódica (i_c) para a eletrodeposição por corrente pulsada foram calculadas conforme as equações 3.1 e 3.2.

Na eletrodeposição por corrente pulsada a estrutura e a composição dos codepósitos para uma dada solução de deposição vão depender de quatro parâmetros: tempo "on", tempo "off", densidade de corrente catódica e densidade de corrente média, cujo efeito será analisado como descrito a seguir.

A-) Efeito da variação do tempo "on"

O objetivo desse ensaio foi estudar a morfologia e a estrutura de fases dos codepósitos de ZnCo em função da variação do tempo "on" e do tempo "off" e observar o andamento do potencial catódico com o tempo de duração do pulso catódico (tempo "on"), para isso a relação t_{on}/t_{off} foi mantida constante.

Nesse ensaio foi utilizado o banho contendo 10% de cobalto isento de aditivos a 25°C. Foram mantidos constantes a densidade de corrente catódica (250 mA/cm²), a densidade de corrente média (40 mA/cm²) e o ciclo de trabalho (16%). O tempo de deposição foi de 30 minutos para todos os ensaios desse item.

A frequência, calculada conforme a equação 4.4, variou de 10 Hz a 1000 Hz.

$$\text{frequência} = \frac{1}{t_{on} + t_{off}} \quad (4.4)$$

onde: t_{on} = duração do pulso catódico

t_{off} = pulso de corrente igual a zero

Para definir os valores de tempo "on" e tempo "off", relacionou-se a equação 4.4 com a equação 3.1 que define o ciclo de trabalho e daí temos:

$$t_{on} = \frac{0,16}{\text{frequência}} \quad (4.5)$$

$$t_{off} = \frac{1}{\text{frequência}} - t_{on} \quad (4.6)$$

Nos codepósitos compactos e aderentes foram realizados ensaio de microdureza Vickers conforme a norma ASTM E-384 [1989], descrito no item 4.8.6.

B-) Efeito da densidade de corrente catódica

O objetivo foi obter codepósitos aderentes na espessura desejada em uma ampla faixa de densidade de corrente catódica. Verificar a influência da densidade de corrente catódica na concentração de cobalto no codepósito. Verificar o efeito do aditivo no codepósito.

Para esse ensaio o tempo "on" e o tempo "off" foram definidos com os mesmos valores utilizados no trabalho de Paatsch [PAATSCH, 1987], ou seja tempo "on" igual a 1 ms e tempo "off" igual a 5 ms. Portanto, o ciclo de trabalho ficou fixado em 16%. O tempo de deposição foi o suficiente para obter revestimentos com 20 μm de espessura, e este foi calculado conforme descrito no item 4.8.5.

Para a eletrodeposição foram utilizados eletrólitos com concentração de cobalto entre 1,5% a 10% com e sem aditivo à 25°C. A concentração do banho foi alterada com o objetivo de se obter codepósitos com teor de cobalto na faixa de 0,8% a 1,0% numa ampla faixa de densidade de corrente média.

Os valores de densidade de corrente média utilizados foram de 3 mA/cm^2 a 40 mA/cm^2 e com isso a densidade de corrente catódica ficou entre 18 mA/cm^2 a 250 mA/cm^2 .

C-) Efeito do tempo "off"

O objetivo foi verificar a influência da duração da corrente zero no codepósito (efeito capacitivo/ faradáico). Verificar a morfologia e a estrutura de fases dos codepósitos ZnCo.

Nesse ensaio foi utilizado o banho contendo 10% de cobalto isento de aditivos à 25°C. O tempo "on" foi fixado em 1 ms e o tempo "off" variou de 0 ms a 20 ms para três valores de densidade de corrente catódica, a saber: (100, 200 e 250) mA/cm^2 . O ciclo de trabalho e a densidade de corrente média foram calculadas conforme as equações 3.1 e 3.2.

O tempo de deposição foi o suficiente para obter revestimentos com 20 μm de espessura, e este foi calculado conforme descrito no item 4.8.5.

D-) Densidade de corrente média constante

O objetivo desse ensaio foi estudar a influência da densidade de corrente catódica e do tempo "off" no crescimento cristalino e no tamanho de grão, tendo como base a densidade de corrente média constante.

Para esse ensaio foi utilizado vários revestimentos de ZnCo obtidos com parâmetros diferentes, mas na mesma temperatura. A espessura do revestimento, em todos os casos, é de 20 μm

4.8. Caracterização dos codepósitos

4.8.1. Análise morfológica

A análise morfológica foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), que permite a observação morfológica e topográfica de superfícies em grandes aumentos com excelente resolução porque sua profundidade de foco é maior do que a dos microscópios ópticos.

O princípio básico de um microscópio eletrônico de varredura dá-se na formação de um feixe de elétrons fino gerado por um filamento, geralmente de tungstênio, que é acelerado por ânodos, passa por lentes magnéticas e é focalizado sobre a amostra. Uma parte da corrente que é emitida pela amostra, devido à excitação pelo feixe eletrônico é captada por um detector [GOMES, 1984; BLACKWOOD, 1997]. Nos pontos atingidos pelo feixe, são gerados diferentes tipos de radiação: elétrons secundários, elétrons espalhados, raio-X, etc., característicos dos materiais presentes. A superfície do material deve ser condutora, a fim de não acumular carga gerada pelo feixe de elétrons.

Neste trabalho, foi empregado o modo elétrons secundários (EDS), isto é, elétrons que são emitidos da amostra após a interação desta com o feixe eletrônico sendo captados e

transformados em uma imagem que nos permite observar a topografia da amostra. Entretanto, como o detetor de elétrons utilizado não discrimina os elétrons secundários dos refletidos, estes últimos também estão presentes no sinal coletado fornecendo, junto com o contraste morfológico, um contraste composicional que, em alguns casos, é utilizado de maneira qualitativa na identificação de flutuações composicionais das amostras.

4.8.2. Composição dos codepósitos

A composição dos codepósitos obtidos foi determinada através de microanálise (EDXA) e por análise química (ICP). Pela microanálise obtêm-se a composição do depósito em uma determinada região enquanto que pela análise química obtêm-se a composição média da liga percentualmente.

Microanálise

Na microanálise são utilizados os raios-X característicos emitidos pelos componentes da amostra, sendo a intensidade destes medida realizada em pontos determinados da amostra.

A análise dos comprimentos de onda de raio-X característicos emitidos pelos componentes das amostras pode ser feita por dispersão de energia ou dispersão de comprimento de onda. Neste trabalho, utilizou-se a análise por dispersão de energia com até 2 μm em profundidade. Não houve influência do substrato pois as amostras possuíam espessuras superiores a 20 μm .

A análise das proporções dos elementos é feita comparando-se as intensidades de radiações emitidas pela amostra com as intensidades de radiação emitidas por estes elementos puros nas mesmas condições de medida (padrões presentes no interior do equipamento).

Os resultados da microanálise, neste caso, tem um caráter qualitativo e quantitativo, corrigido pelo programa ZAF, onde a integral da área de um dado elemento é transformada em gráfico de energia de emissão em função de número de fótons captados pelo detetor e é corrigido de acordo com a absorbância e fluorescência a que estão sujeitas e também pelo número atômico do elemento.

Análise química

A análise química foi realizada através da espectroscopia de emissão a plasma de acoplamento indutivo (ICP). Nesta técnica, multielementar, a produção do espectro se dá pela nebulização da amostra em solução no interior de um plasma de argônio, que é sustentado por um campo magnético gerado por uma bobina de radiofrequência [GOMES, 1984]. Para formar o plasma no início da operação, o argônio é ionizado, para tornar-se condutor, com auxílio de uma centelha de alta voltagem, o que desencadeia uma avalanche de colisões com um rápido aumento da temperatura. O plasma forma-se, tornando-se auto-sustentado. Como a temperatura pode atingir até 10.000 K, é necessário a introdução de um fluxo circular de argônio para resfriamento por meio de uma camisa externa.

Neste tipo de excitação predomina uma população de átomos ionizados sobre os átomos neutros, favorecendo a obtenção de limites de detecção muito mais baixos que nas outras fontes convencionais. O processo de nebulização nos sistemas de plasma é bastante crítico e não permite alta concentração de sais na solução [GOMES, 1984].

Para fazer a determinação percentual de zinco e cobalto, o depósito foi dissolvido em um volume mínimo de solução de HCl 1:3 e posteriormente analisado via espectroscopia de emissão a plasma de acoplamento indutivo (ICP).

4.8.3. Análise da microestrutura

As estruturas cristalinas presentes nas amostras foram identificadas através de difração de raios-X, o qual se baseia no princípio que cada elemento tem seu espectro de emissão característico quando excitados por uma fonte de radiação.

Nesta técnica um feixe de raios-X incide sobre a amostra e é difratado pela rede cristalina do material sem mudança no comprimento de onda. No fenômeno da difração o comprimento de onda (λ), seu ângulo de incidência (θ) e a distância interplanar (d) correspondente aos planos com índices de Miller (hkl), vem dada pela Lei de Bragg como abaixo:

$$n\lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta_1 \quad \text{com } n \text{ inteiro} \quad (4.7)$$

A difração resultante de um cristal, compreendendo posições e intensidades das linhas de difração é uma propriedade intrínseca de cada material, servindo não só à identificação como também ao estudo de sua estrutura cristalina.

Para a realização das medidas, cada amostra foi colocada em um goniômetro que, girando sobre si, provoca variação do ângulo de incidência dos raios-X emitidos pelo alvo. Esses raios são difratados pela rede cristalina. O espectro obtido apresenta picos em determinados ângulos que estão associados aos planos cristalográficos que satisfazem a Lei de Bragg, e são utilizados para identificar a estruturas das fases no codepósito.

O difratômetro foi operado com tensão 40 kV e corrente de 30 mA. Utilizou-se tubo de cobre, emitindo radiação $K\alpha$ com comprimento de onda $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$. Os espectros foram obtidos com velocidade de varredura de $1^\circ/\text{min}$, a partir de 20° até 85° em 2θ .

As posições angulares e a distância interplanares correspondentes foram calculados através da Lei de Bragg (equação 4.7) e identificados os picos com as micrografias fornecidas pelo *Powder Diffraction File* (PDF) organizado pelo *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS).

4.8.4. Ensaaios de aderência

Os ensaios de aderência, tomando por base a norma ASTM B-571 [1989], foram realizados em todas as amostras obtidas com o objetivo de comprovar se a liga apresentava uma aderência satisfatória.

1° - dobramento: a amostra foi dobrada até um ângulo de 90° e verificado se o revestimento se destacava. Qualquer destacamento do revestimento é considerado aderência insatisfatória.

2° - riscamento: a superfície do revestimento foi riscada com linhas paralelas com distância menor ou igual a 0,4 mm entre si, e verificado se ocorria alguma alteração. Se o revestimento entre as duas linhas sofrer alteração significa que a aderência é precária.

4.8.5. Medidas de espessura

A espessura dos eletrodepósitos foi previamente calculada pela expressão:

$$s = \frac{m}{S \times \delta} \quad \text{ou seja,} \quad m = s \times S \times \delta \quad (4.8)$$

onde: s = espessura desejada (μm)

m = massa do depósito (mg)

S = superfície recoberta (m^2)

δ = densidade do material depositado (kg/m^3)

Como trata-se da liga ZnCo, a densidade foi calculada como:

$$\delta = [d_{\text{Co}} \times p + d_{\text{Zn}} (1 - p)] \times 10^3 \quad \text{kg}/\text{m}^3$$

onde: d_{Co} = densidade do cobalto

d_{Zn} = densidade do zinco

p = conteúdo de cobalto no depósito, dado pela fórmula: $\frac{\% \text{ Co}}{100}$

Para determinar o tempo de deposição, à partir de um valor de massa desejado, foi utilizado a Lei de Faraday:

$$t = \frac{m \times z \times F}{M \times I} \quad (4.9)$$

onde: t = tempo de deposição (s)

m = massa teórica desejada (g)

z = número de elétrons envolvidos, nesse caso foi considerado = 2

F = constante de Faraday = 96540 C

M = Massa molecular da liga calculada como: $[PM_{\text{Co}} \times p + PM_{\text{Zn}} (1-p)]$

I = corrente aplicada (A)

Nas técnicas de eletrodeposição estudadas, o tempo de deposição foi determinado pela equação 4.9 a fim de se obter depósitos com 20 μm de espessura. Posteriormente foi utilizado um profilômetro para fazer as medidas de espessura e com isso o tempo de deposição foi ajustado com a finalidade de se produzir camadas com espessuras semelhantes.

4.8.6. Ensaios de microdureza

Os ensaios de microdureza Vickers, baseado na norma ASTM E384 [1989], foram realizados em codepósitos que apresentaram espessura superior a 25 μm e isento de microporosidades, para verificar a resistência do material à penetração nas condições analisadas. Eles foram realizados com um microdurômetro, sendo as impressões feitas com uma carga de 25 g. As impressões foram feitas na secção transversal das amostras. As diagonais das impressões foram medidas pelo medidor acoplado no visor do aparelho, e a média delas convertidas em microdureza Vickers (HV) conforme Tabelas de conversão para carga utilizada.

A preparação das amostras foi realizada através das seguintes etapas:

- fraturados com nitrogênio líquido para evitar possível contaminação por parte do substrato;
- embutimento em baquelite;
- lixamento com lixas grana 220, 320, 400, 600 e 1200;
- limpeza com acetona em ultra-som;
- secagem;
- polimento com pasta diamante de 6 μm ;
- limpeza com acetona em ultra-som;
- secagem;
- polimento com pasta de diamante de 1 μm ;
- limpeza com acetona em ultra-som e secagem.

4.9. Equipamentos utilizados

Potenciostato/Galvanostato modelo 273A da EG&G *Princeton Applied Research* acoplado a um microcomputador com o *software* m352 e m270, para os ensaios eletroquímicos.

Potenciostato/Galvanostato modelo 549 da AMEL, para obtenção dos codepósitos com corrente contínua e modelo 2055 da AMEL acoplado a um gerador de função programável modelo 568 da AMEL para obtenção dos codepósitos com corrente pulsada.

Osciloscópio digital modelo 210 da NICOLET INSTRUMENT CORPORATION, para verificar a forma de onda, coligado ao potenciostato e a um registrador XY modelo 600 da OLIVETTI.

Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) modelo XL 20 da PHILIPS com sistema de micro-análise (EDXA), para análise da morfologia dos codepósitos e também para obter a composição em determinadas áreas do codepósito; se repetidas em várias regiões constitui tanto uma informação de caráter quantitativo como de caráter qualitativo, em termos de uniformidade. Com este aparelho foi obtido também as micrografias.

Gerador de raio-X modelo PW 1730 da PHILIPS com difratômetro θ - 2θ utilizando a linha $K\alpha$ do cobre ($\lambda=15,4$ nm) como radiação incidente e varredura angular de 1° por minuto, para identificar a estrutura cristalográfica do codepósito.

Espectrômetro de emissão a plasma de acoplamento indutivo (ICP) modelo 5005 da PERKIN-ELMER, para a análise química que determina a composição do codepósito porcentualmente.

Profilômetro Deltascope MP2 da HELMUT FISCHER, para determinar as medidas de espessuras dos codepósitos e verificar a uniformidade dos mesmos.

Microdurômetro marca Leitz-Wetzlar, para determinar a microdureza Vickers dos codepósitos.

4.10. Referências bibliográficas

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, *B-71*, Standard test methods for adhesion of metallic coatings, Philadelphia, 1989.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, *E-384*, Standard test methods for microhardness of materials, Philadelphia, p. 19, 1989.
- BLACKWOOD, A.W. Applications of electron microscopy in metal finishing. *Metal Finishing*, v. 65, p. 23-26, 1987.
- BRENNER, A., *Electrodeposition of Alloys*, New York: Academic Press, 1963. v. 1 e 2.
- FRATESI, R., et. al. Zinc-cobalt alloy electrodeposition from chloride baths, *Journal of Applied Electrochemistry*, v.27, p. 1088-1094, 1997.
- GOMES, C.B., et.al., *Técnicas Instrumentais Aplicadas à Geologia*, editora Edgard Blücher Ltda, 1984. p. 159-208.
- KAWAKAMI, K. *Estudo da Corrosão do Ti-6AL-4V, com e sem Depósito de TiO₂, em Solução de Hanks, Através de Técnicas Eletroquímicas*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1992. 70p. Dissertação (Mestrado).
- Normas técnicas da Indústria UNISIDA S.R.L - Europlating di Milano- Italia.
- PAATSCH, W., Galvanotechnik mit Strompulsen, *Metalloberfläche*, v. 41, p. 39-43, 1987.

Capítulo 5

Resultados e Discussões

Inicialmente serão apresentados os resultados referentes a codeposição dos dois metais e a discussão da codeposição anômala do zinco. Posteriormente serão apresentados os resultados da eletrodeposição por corrente pulsada e discutidos os seus parâmetros. Por fim, serão comparados os revestimentos obtidos por corrente contínua e por corrente pulsada.

5.1. Codeposição anômala

A Figura 5.1 apresenta a sobreposição das voltametrias obtidas no **eletrólito de cobalto** ($M_{\text{total}} = 37,6 \text{ g/L}$) e no **eletrólito de zinco** ($M_{\text{total}} = 37,6 \text{ g/L}$), sobre substrato de aço-carbono, partindo do potencial de circuito aberto ($\sim -0,6 \text{ V vs. ECS}$ para o cobalto e $-0,7 \text{ V vs. ECS}$ para o zinco) até o potencial catódico de $-1,2 \text{ V vs. ECS}$. São apresentadas as voltametrias obtidas à 55°C , com velocidade de varredura de 5 mV/s , visto que nas velocidades de varredura estudadas (1 mV/s a 20 mV/s) as curvas não tiveram alterações significativas.

Na temperatura de 55°C , observa-se que a deposição do cobalto inicia-se em torno de $-0,75 \text{ V vs. ECS}$ e a do zinco em torno de $-1,07 \text{ V vs. ECS}$ (Figura 5.1).

As Figuras 5.2 e 5.3 apresentam as sobreposições das voltametrias, para dois valores da concentração de cobalto no banho, no **eletrólito que contém os dois íons metálicos**, partindo do potencial de circuito aberto ($\sim -0,65 \text{ V vs. ECS}$) até o potencial catódico de $-1,2 \text{ V vs. ECS}$ com diferentes velocidades de varredura. A porcentagem de cobalto presente no banho, indicado por Co_b , foi calculado conforme a equação 4.1.

Observa-se um pico catódico que aumenta com o aumento da velocidade de varredura e com a concentração de cobalto no banho (Figura 5.2 e 5.3). Observa-se também que na faixa compreendida entre -0,7 V e -1,1 V vs. ECS tem-se um ponto de máximo e dois pontos de mínimos relativos no valor de densidade de corrente em módulo. Para $|E| > 1,1$ V a densidade de corrente comporta-se como a corrente de deposição do zinco.

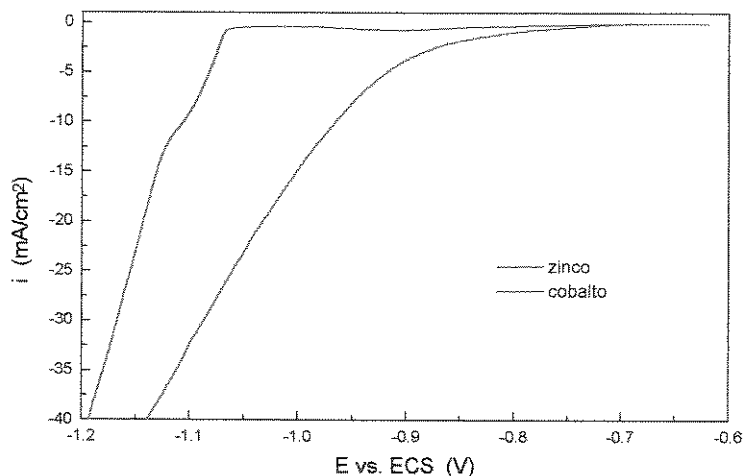


Figura 5.1: Voltametria catódica aplicada para eletrodeposição de cobalto e para eletrodeposição do zinco. $T = 55^{\circ}\text{C}$. $v = 5$ mV/s.

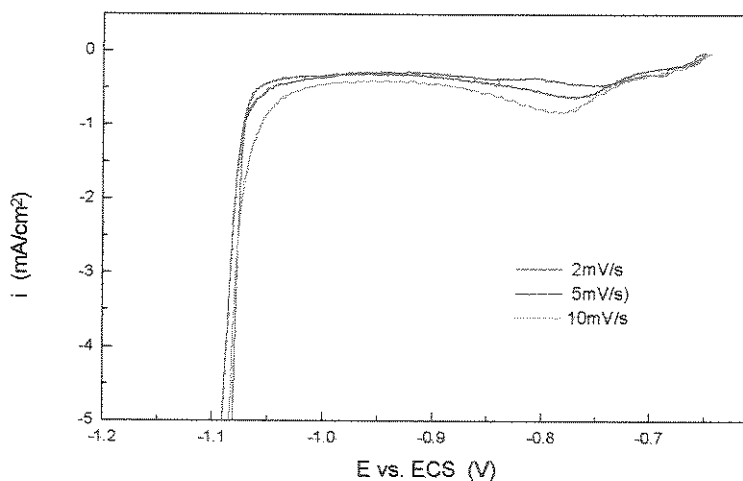


Figura 5.2: Voltametria catódica aplicada para eletrodeposição do codepósito ZnCo. $\text{Co}_b = 10\%$. $T = 55^{\circ}\text{C}$.

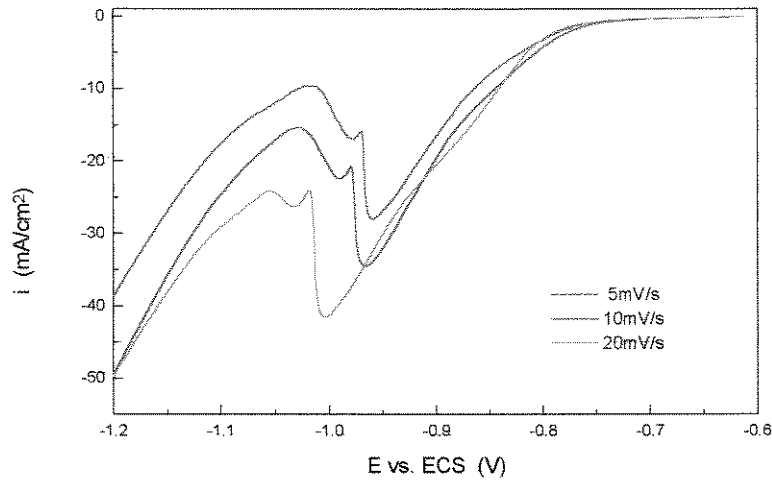


Figura 5.3: Voltametria catódica aplicada para eletrodeposição do codepósito ZnCo. $\text{Co}_b = 60\%$. $T = 55^\circ\text{C}$.

Através de deposições galvanostáticas, observa-se que nessa faixa de potencial ocorre um salto, como mostra as Figuras 5.4 e 5.5, o que também foi confirmado pelos ensaios cronopotenciométricos (Figuras 5.6 e 5.7). Este salto, de acordo com alguns pesquisadores [HIGASHI, 1981; DAHMS, 1965] está relacionado com a transição da codeposição normal para anômala. Higashi [HIGASHI, 1981] e Alcalá [ALCALÁ, 1994] constataram que um codepósito de ZnCo obtido com baixa densidade de corrente ($i < 1 \text{ mA/cm}^2$) apresenta uma codeposição do tipo normal; à medida em que aumenta a densidade de corrente, passa por uma região de transição e para valores acima de 1 mA/cm^2 ocorre o processo de codeposição anômala. Portanto, com o aumento na concentração Co/Zn é necessário uma densidade de corrente maior para ocorrer a codeposição anômala.

Na Figura 5.4 também estão indicadas as curvas obtidas com **eletrólito de zinco e eletrólito de cobalto**. A deposição do cobalto a partir do banho contendo somente íons cobalto inicia-se à $-0,55 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ enquanto que, a deposição do zinco a partir do banho contendo somente íons zinco inicia-se a $-1,0 \text{ V vs. Ag/AgCl}$. As curvas de polarização do codepósito ZnCo são próximas as curvas do cobalto à baixa densidade de corrente, enquanto que depois do salto do potencial estão próximas as curvas do zinco.

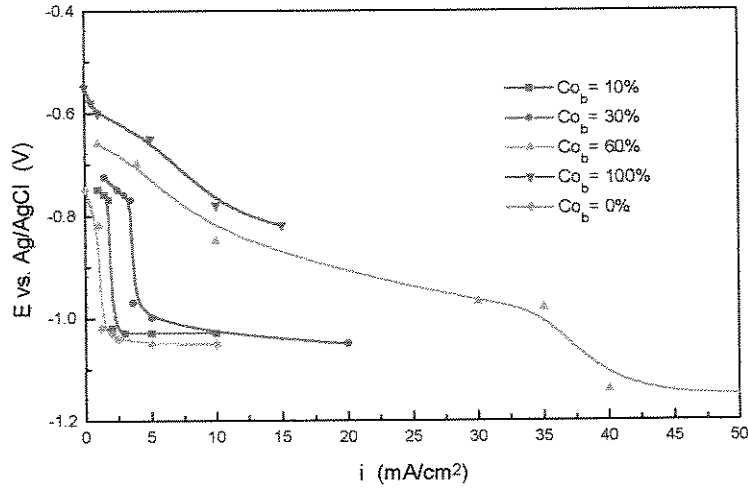


Figura 5.4: Variação do potencial com a densidade de corrente para codepósitos obtidos galvanostaticamente, em diferentes banhos. $T = 55^{\circ}\text{C}$.

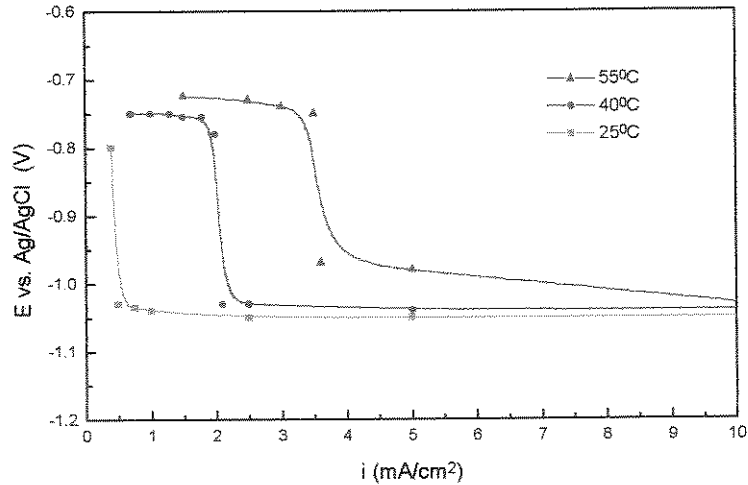


Figura 5.5: Variação do potencial com a densidade de corrente para codepósitos obtidos galvanostaticamente, em diferentes temperaturas. $\text{Co}_b = 30\%$.

Na Figura 5.6, observa-se que quando foi aplicada a densidade de corrente de 1 mA/cm^2 a 3 mA/cm^2 , o potencial ficou entre $-0,75 \text{ V}$ e $-0,85 \text{ V}$ vs. ECS. Aplicando $3,4 \text{ mA/cm}^2$ o potencial inicialmente fica em $-0,88 \text{ V}$ e depois de alguns segundos salta para $-1,15 \text{ V}$ vs. ECS. Em $4,0 \text{ mA/cm}^2$ o potencial salta diretamente para o potencial de $-1,15 \text{ V}$ vs. ECS.

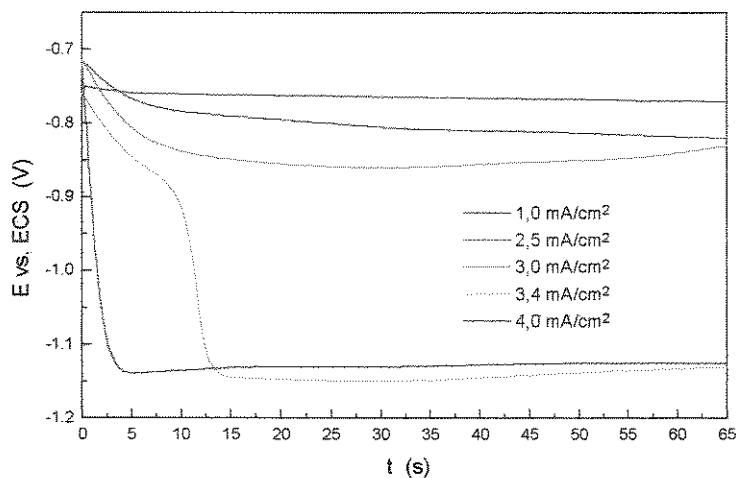


Figura 5.6: Cronopotenciometria para a eletrodeposição do codepósito ZnCo. $Co_b = 30\%$. $T = 55^\circ C$.

Na Figura 5.7, observou-se que até 30 mA/cm^2 o potencial permanece em torno de $-0,8 \text{ V vs. ECS}$. Aplicando uma densidade de corrente acima de 30 mA/cm^2 observa-se um salto no potencial para valores mais catódicos.

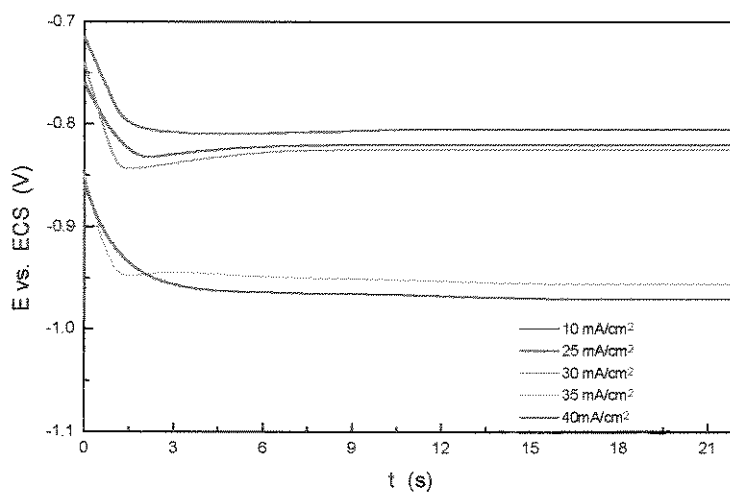


Figura 5.7: Cronopotenciometria para a eletrodeposição do codepósito ZnCo. $Co_b = 60\%$. $T = 55^\circ C$.

A Figura 5.8 foi obtida galvanostaticamente à $25^\circ C$. Ela mostra a influência da densidade de corrente na composição química do depósito obtido a partir de banhos com diferentes teores de íons cobalto. A porcentagem de cobalto presente no depósito, indicado por Co_d , foi calculado conforme a equação 4.1.

As letras **A**, **B** e **C**, na Figura 5.8, mostram os pontos onde a porcentagem de cobalto no depósito é equivalente ao do banho. A linha interpolando os três pontos representa a composição da linha de referência (CRL).

A tendência das curvas é similar ao que já se conhece por codeposição anômala [HIGASHI, 1981; FRATESI, 1992]: a porcentagem de cobalto depositado no cátodo depende da concentração Co/Zn no banho e é relativamente constante em uma ampla faixa de densidade de corrente. A baixa densidade de corrente a porcentagem de cobalto no depósito aumenta bruscamente até quase atingir 100%. Quando aumenta a concentração Co/Zn no banho, é necessário uma densidade de corrente maior para ocorrer a codeposição anômala.

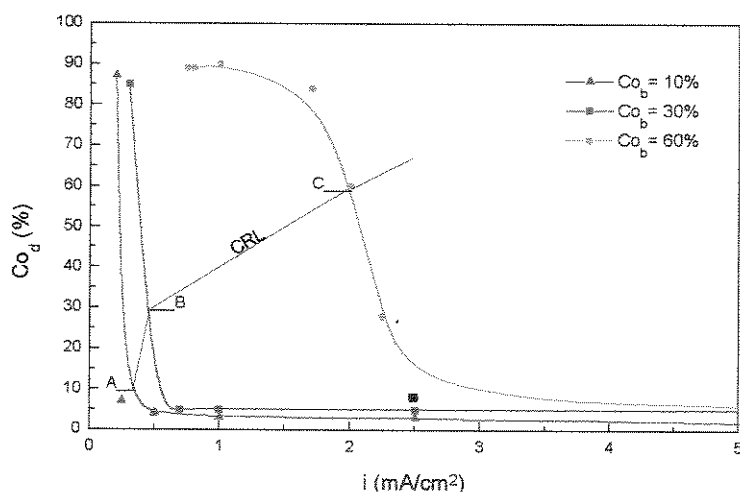


Figura 5.8: Curvas de polarização para codepósitos de ZnCo. T = 25°C.

Neste trabalho, porém, utilizando banhos mais concentrados, com teor de cobalto de 30% e 60% à 55°C, observa-se o salto de potencial mas a codeposição continua sendo normal, ou seja, acima da linha de referência (CRL) que indica que o teor de cobalto no banho é igual ao teor de cobalto no depósito (Figuras 5.4, 5.5, 5.6, 5.7 e 5.9).

Conclui-se, portanto, que não se pode relacionar o salto de potencial com a transição da codeposição normal para anômala. Esse fato é mais evidente à 55°C com um banho contendo 60% de cobalto (Figura 5.4), quando o deslocamento característico do potencial catódico ocorre a 35 mA/cm² mas a codeposição permanece normal.

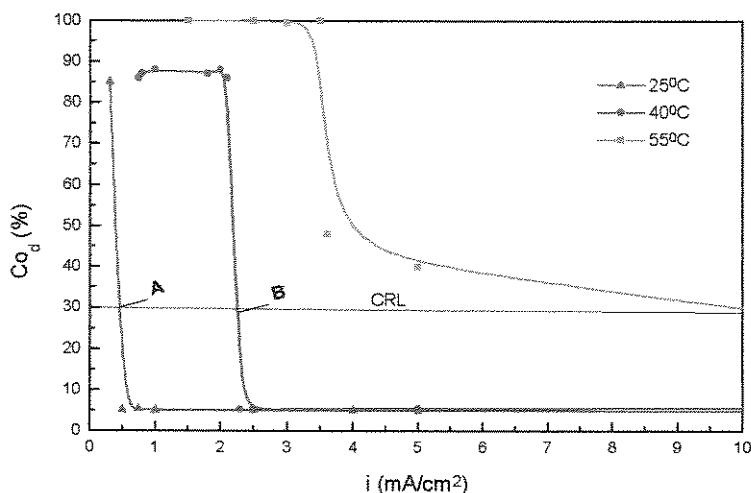


Figura 5.9: Efeito da densidade de corrente no teor de cobalto depositado em diferentes temperaturas. $Co_b = 30\%$.

Nas Figuras 5.5 e 5.9 verifica-se a influência da temperatura na codeposição anômala do zinco. Nas temperaturas de 25°C e 40°C a transição da codeposição normal para anômala corresponde a um salto no teor de cobalto no depósito (pontos **A** e **B** na Figura 5.9) e no potencial catódico (Figura 5.5). A 55°C e em torno de 3,6 mA/cm², há um decréscimo no teor de cobalto no depósito mas, permanece acima da curva do CRL, isto é, a codeposição é normal (Figura 5.9).

Com o objetivo de investigar o fenômeno que ocorre no processo de eletrodeposição foram feitos ensaios potenciostáticos na região onde o potencial catódico é "oscilante" (Figura 5.10) e obteve-se resultados semelhantes aos da voltametria. Os pontos nessas curvas foram obtidos fazendo depósitos de 6 µm a potenciais fixos com diferentes concentrações de cobalto na solução, assim, por exemplo, os pontos da curva em violeta correspondem a depósitos potenciostáticos de zinco e os em azul de cobalto. Por essas curvas pode-se dizer que o cobalto se deposita preferencialmente a potenciais mais anódicos enquanto que o zinco se deposita em potenciais mais catódicos.

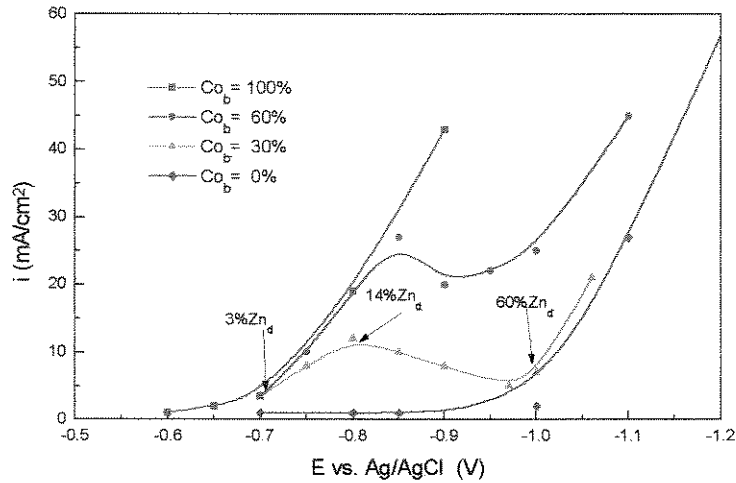


Figura 5.10: Variação do potencial com a densidade de corrente para codepósitos obtidos potencioestaticamente. $T = 55^{\circ}\text{C}$.

Para confirmar essa interpretação os depósitos foram analisados quanto a morfologia através do MEV e posteriormente obtida a composição química através do ICP¹.

No banho contendo 30% de Co à 55°C , o zinco inicia a sua deposição a partir de $-0,7\text{ V}$ vs. Ag/AgCl e o seu teor relativo no depósito aumenta com o aumento do potencial catódico, isso significa que o zinco sofre uma codeposição em *underpotential*. Esse fenômeno também já foi observado por outros autores [MINDOWICZ, 1965; YUNUS, 1965; NICOL, 1976]. Quando o teor de zinco no depósito está em torno de 14% o depósito apresenta fissuras e não é aderente. Isso ocorre a $-0,8\text{ V}$ vs. Ag/AgCl e coincide com o máximo de densidade de corrente (Figura 5.10). A partir de $-0,9\text{ V}$ ($\text{Zn}_d = 23\%$) obtêm-se um revestimento aderente e compacto. Tal fenômeno é observado tanto à temperatura de 25°C como à 55°C .

Alguns pesquisadores [HIGASHI, 1981; MINDOWICZ, 1965; YUNUS, 1965; HALL, 1983; FUKUSHIMA, 1986; GRIGORYAN, 1989] afirmam que nessa faixa de potencial "oscilante" há a formação de um filme de hidróxido que oferece resistência para transportar os íons cobalto, inibindo a sua deposição.

¹ resultados publicados no Journal of Applied Electrochemistry, v.27, p.1088-1094, 1997, por R. Fratesi, G. Roventi, G. Giuliani e C.R. Tomachuk.

Nos testes galvanostáticos constatou-se que a eficiência da corrente de hidrogênio (Figura 5.11) é muito baixa e, nas condições estudadas, se mantém praticamente constante a partir de 2 mA/cm^2 , o que indica que ele não tem influência significativa na eletrodeposição e com isso a eficiência da corrente da liga permanece em torno de 100%. Isso leva a pensar que a inibição da codeposição do cobalto não está ligada com o aumento do pH na interface metal/solução provocado pela evolução de hidrogênio, afastando a hipótese da formação de hidróxido de zinco.

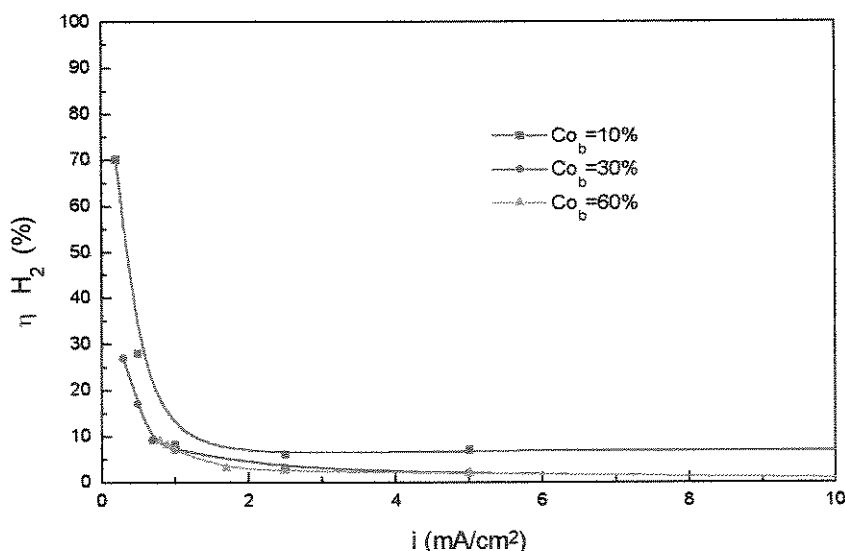


Figura 5.11: Curvas de eficiência de corrente do hidrogênio em função da densidades de corrente. $T = 25^\circ\text{C}$.

Para confirmar tal teoria, o pH do banho foi abaixado para pH 2 e novos ensaios de voltametrias foram realizados (Figura 5.12). Com esse pH seria muito difícil ocorrer a formação do hidróxido de zinco na interface metal/solução, visto que termodinamicamente só é possível sua formação a partir do pH 6, conforme Pourbaix [PIONTELLI, 1974]. Porém, constatamos que o fenômeno de potencial "oscilante" se repete, ou seja, algo está impedindo a codeposição do cobalto. Este fenômeno estaria relacionado a um mecanismo mais complexo que deve ser investigado com mais detalhe.

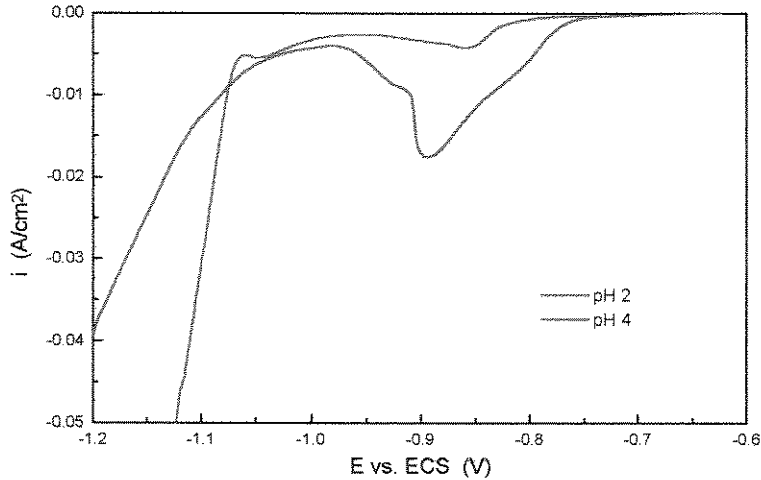


Figura 5.12: Varredura catódica à 5 mV/s para codepósitos de ZnCo.
 $\text{Co}_b = 30\%$. $T = 55^\circ\text{C}$.

A codeposição anômala também tem sido estudada enfatizando os parâmetros cinéticos das reações catódicas [FELLONI, 1987; FRATESI, 1989 e 1992]: os metais do grupo do ferro são geralmente caracterizados por baixa densidade de corrente de troca e mostra inércia eletroquímica [PIONTELLI, 1974]. Esta explicação parece muito razoável sendo baseada no fato de que as reações de deposição dos metais do grupo do ferro são mais polarizadas do que a reação de deposição do zinco, ou seja, são mais difíceis de ocorrer.

A codeposição anômala do zinco à potenciais abaixo de $-1,0\text{ V}$ pode ser explicada, portanto, pela cinética mais lenta de deposição do cobalto em relação à do zinco. Esse fato foi constatado determinando a densidade de corrente de deposição em circuito aberto das reações de redução do íon zinco (i^*_{Zn}) e do íon cobalto (i^*_{Co}) utilizando o método da extrapolação de Tafel (Figura 5.13) em solução de seus próprios íons na temperatura de 25°C e 55°C , sobre substrato de aço com baixo teor de carbono.

Da Figura 5.13 foram obtidos os valores, apresentados na Tabela 5.1, da densidade de corrente de deposição em circuito aberto para os referidos metais.

Observa-se que a densidade de corrente de deposição em circuito aberto (i^*) do zinco é superior em 5 ordens de grandeza à do cobalto na temperatura de 25°C e 4 ordens de grandeza

na temperatura de 55°C, confirmando a teoria de Fratesi [FRATESI, 1989]. Assim, termodinamicamente, a deposição do metal mais nobre é mais favorecida porém, a velocidade de deposição do metal menos nobre é maior.

Tabela 5.1: Densidades de correntes de deposição em circuito aberto para Zn⁺⁺/Zn e Co⁺⁺/Co.

Metal	solução	i*
Co	0,2M CoCl ₂ (T=25°C)	3 x 10 ⁻⁷ A/cm ²
Zn	0,2M ZnCl ₂ (T=25°C)	3 x 10 ⁻² A/cm ²
Co	0,2M CoCl ₂ (T=55°C)	4 x 10 ⁻⁶ A/cm ²
Zn	0,2M ZnCl ₂ (T=55°C)	4 x 10 ⁻² A/cm ²

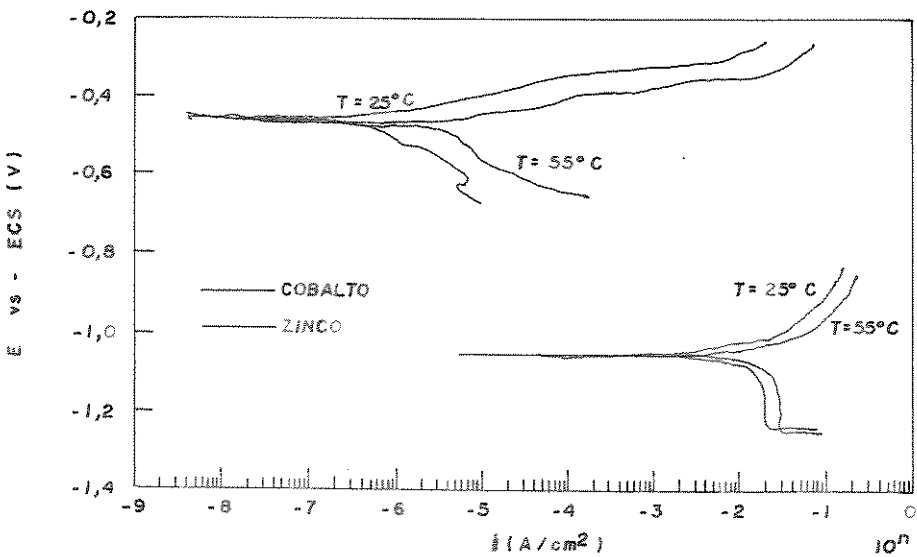


Figura 5.13: Extrapolação de Tafel para os íons zinco e cobalto em solução de seus próprios íons em substrato de aço-carbono. v = 0,1 mV/s.

Com base na análise conjunta dos resultados obtidos, podemos afirmar que:

- a densidade de corrente de deposição em circuito aberto do zinco é superior em 5 ordens de grandeza à do cobalto na temperatura de 25°C e 4 ordens de grandeza na temperatura de 55°C;
- em banhos contendo os dois íons metálicos (Zn e Co), em baixas densidades de corrente, a codeposição do zinco ocorre em condição de *underpotential*, ou seja, ele inicia a sua codeposição em região mais positiva que o seu potencial de equilíbrio;

- a partir de um certo potencial de deposição a codeposição do cobalto é inibida;
- a codeposição do zinco passa de normal à anômala em qualquer que seja a concentração porém essa passagem não está relacionada com o salto de potencial como afirma a maioria dos pesquisadores.

A maioria dos pesquisadores relaciona o fato de ocorrer o bloqueio da codeposição do cobalto e conseqüentemente a codeposição anômala do zinco, com a formação de hidróxido de zinco na proximidade do eletrodo, que serve como barreira física para o processo de redução do metal mais nobre. Nossos dados porém, não corroboram esta hipótese, pois a eficiência da corrente de hidrogênio não é alta o suficiente para aumentar o pH interfacial, o qual proporcionaria a formação do hidróxido de zinco. No entanto para formular uma outra possível explicação dever-se-ia realizar novos ensaios. Tem-se como sugestão, a ser verificado, a variação da densidade de corrente de deposição em circuito aberto (i^*) com a natureza do substrato, ou seja, determinar o i^* do cobalto para substrato de zinco e vice-versa pois, se espera que esses valores sejam diferentes aos obtidos sobre substrato de aço-carbono e este fato poderia explicar a variação da velocidade de deposição dos íons cobalto.

5.2. Eletrodeposição por corrente pulsada

Os resultados apresentados a seguir, referem-se a eletrodepósitos com baixo teor de cobalto ($< 10\%$). Os revestimentos de ZnCo utilizados principalmente nas indústrias automobilísticas como revestimentos anti-corrosivos, devem ter um teor de cobalto na faixa de 0,8% a 1,0%, porque nessa faixa é possível realizar a cromatização que melhora as suas propriedades anti-corrosivas.

Será analisado o efeito de quatro variáveis no processo de eletrodeposição por corrente pulsada sobre a composição e estrutura dos codepósitos. São elas: tempo "on", densidade de corrente catódica, tempo "off" e densidade de corrente média constante.

5.2.1. Efeito do tempo "on"

A seguir serão apresentados os resultados obtidos variando o tempo "on" mas mantendo fixa a razão t_{on}/t_{off} igual a 5 e conseqüentemente o ciclo de trabalho em 16%, densidade de

corrente catódica fixa em 250 mA/cm^2 e a densidade de corrente média fixa em 40 mA/cm^2 . Os resultados serão expressos em função da frequência que como demonstrado no item 4.7.2 (B) depende apenas do tempo "on" nas condições citadas.

A Tabela 5.2 mostra que o teor de cobalto no codepósito aumenta de 0,80% a 1,54% com o aumento da frequência de 25 Hz a 1000 Hz. Para valores de frequência mais baixos, ou seja, 10 Hz a 20 Hz, o teor de cobalto no codepósito é superior a 2%. A espessura dos codepósitos variou de $40 \text{ }\mu\text{m}$ a $57 \text{ }\mu\text{m}$. Nos codepósitos obtidos com frequência de 25 Hz a 100 Hz é possível fazer a cromatização, a qual confere ao revestimento melhor resistência à corrosão.

Tabela 5.2: Composição dos codepósitos de ZnCo

frequência (Hz)	Co _d (%)	tempo "on"	tempo "off"	peso (mg)	microdureza (HV)
10	2,01	16 ms	84 ms	84,9	116
20	2,10	8 ms	42 ms	88,7	123
25	0,80	6,4 ms	33,6 ms	86,8	88,5
50	0,85	3,2 ms	16,8 ms	84,7	90
100	0,88	1,6 ms	8,4 ms	85,1	101
166	1,11	1 ms	5 ms	88,9	-
200	1,15	800 μs	4,2 ms	88,9	-
500	1,20	320 μs	1,68 μs	85,3	-
1000	1,54	160 μs	840 μs	85,7	-

Na faixa de frequência 10 Hz a 100 Hz, a microdureza aumenta com o teor de cobalto no codepósito (Figura 5.14). Com o aumento da frequência é observado um aumento na microporosidade dos codepósitos (Figura 5.15) e isso inviabilizou as medidas de microdureza para codepósitos obtidos com frequência superior a 166 Hz. Conforme Fratesi [FRATESI, 1989] o aumento da microdureza está relacionado com a diminuição do tamanho do grão cristalino e com a aumento no deslocamento cristalino ou imperfeições.

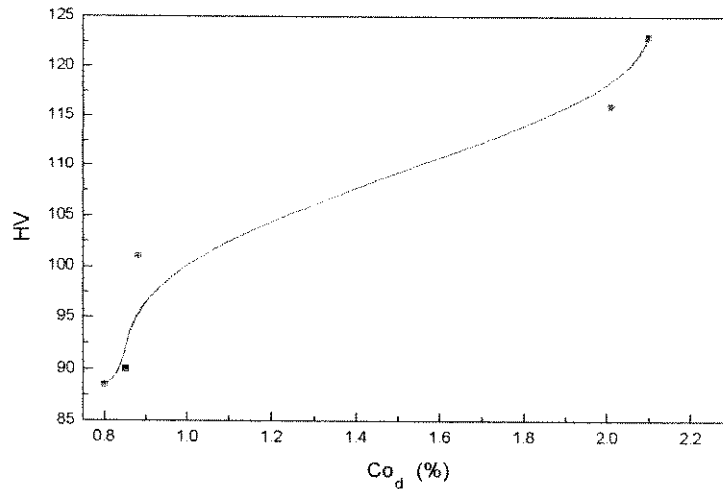


Figura 5.14: Variação da microdureza vs. percentagem de cobalto no codepósito de ZnCo. $Co_b = 10\%$. $T = 25^\circ\text{C}$.

A Figura 5.15 mostra uma representação esquemática do comportamento da variação do potencial com o tempo, durante a aplicação de um pulso de corrente, juntamente com a evolução típica da morfologia dos codepósitos de ZnCo com a frequência do pulso.

Pela Figura 5.15 observa-se que a morfologia dos codepósitos de ZnCo obtida com densidade de corrente média fixa (40 mA/cm^2) e ciclo de trabalho fixo (16%), depende do tempo "on" ou do tempo "off" desde que a razão entre eles seja mantida constante. A frequência depende do tempo "on" ou do tempo "off" conforme as equações 4.5 e 4.6.

Conforme Vincent [VINCENT, 1990], no início do pulso há uma queda ôhmica que é seguida por uma região de aumento linear que corresponde a formação da dupla camada. Quando a dupla camada é carregada, a corrente faradáica é dominante, e a corrente de pulso é constante, isso gera um patamar de potencial constante. Quando o potencial começa a aumentar inicia-se o processo por difusão e em seguida o descarregamento da dupla camada (Figura 3.7). Observou-se um patamar faradáico em frequências inferiores a 100 Hz, ou seja, com tempo "on" entre 1 ms a 6,4 ms.

Todos os eletrodepósitos obtidos apresentaram-se com aderência satisfatória conforme a norma ASTM B-571, foscos e com coloração cinza. A qualidade do eletrodepósito melhora quando o tempo "on" é superior a 1,6 ms, que significa que a região faradáica foi atingida.

Neste caso os codepósitos apresentam-se com grãos nodulares. Para tempo "on" de (8-16) ms os eletrodepósitos apresentam-se com grãos lamelares e é quando se inicia o processo por difusão. A aparência dos eletrodepósitos obtidos com tempo "on" = 1 ms é similar ao eletrodepósito obtido por corrente contínua à 40 mA/cm². Eletrodepósitos obtidos com tempo "on" na faixa de 160 μ s a 800 μ s se apresentaram porosos e com crescimento de grãos na forma colunar.

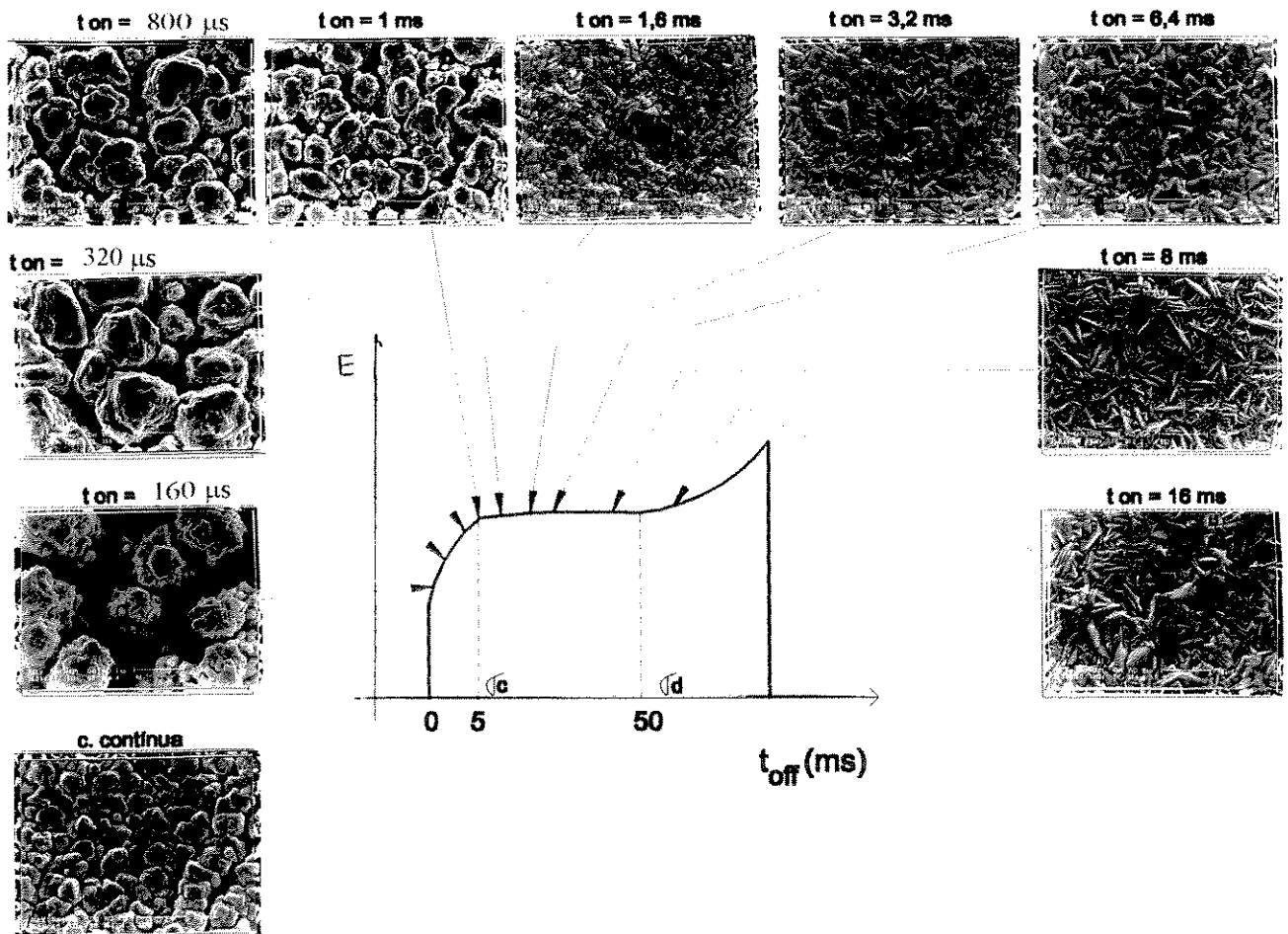


Figura 5.15: Morfologias dos codepósitos de ZnCo, obtidas por corrente pulsada com $i_c = 250$ mA/cm² e $i_m = 40$ mA/cm². $T = 25^\circ C$. $Co_b = 10\%$ sem aditivo. (aumento de 500x).

A Tabela 5.3 mostra as posições e as intensidades das linhas de difração dos codepósitos de ZnCo, obtidas com eletrólito contendo 10% de cobalto no banho à 25°C. Observa-se que eletrodepósito com teor de cobalto abaixo de 2% apresenta-se com estrutura cristalina do

zinco, pois todos os picos revelados são atribuídos a ele. Teor superior a 2% de cobalto no eletrodepósito modifica a orientação de crescimento cristalino do zinco, o que pode ser observado pela diferença de intensidade relativa na difração dos picos, como mostra as Figuras 5.16 e 5.17.

Tabela 5.3: Posições e intensidades das linhas de difração dos codepósitos de ZnCo.

Co _d (%)	frequência (Hz)	Zn(002)	Zn(100)	Zn(101)	Zn(102)	Zn(103)	Zn(112)
		2θ= 36,6 d= 2,45	2θ=38,8 d= 2,31	2θ= 43,1 d= 2,09	2θ= 54,4 d= 1,68	2θ= 70,4 d= 1,33	2θ= 82,2 d= 1,17
2,01	10	19	13	33	39	23	100
2,10	20	27	21	28	31	17	100
0,80	25	10	17	100	14	8	40
0,85	50	27	11	100	36	33	40
0,88	100	13	7	100	40	14	40
1,11	166	33	10	100	18	28	9
1,15	200	52	23	100	11	18	12
1,20	500	13	8	100	16	22	6
1,54	1000	5	5	100	7	12	3
0,0 ²		53	40	100	28	21	5

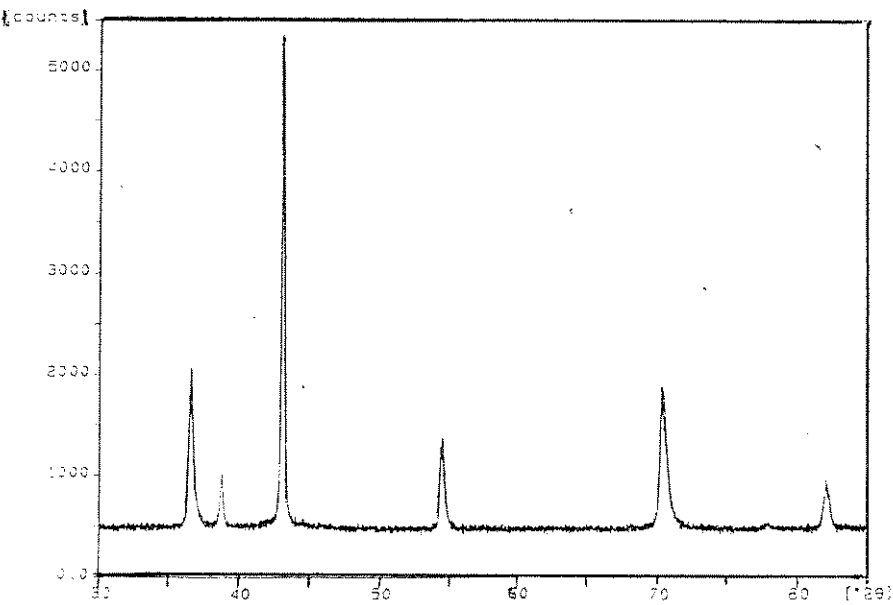


Figura 5.16: Difratoograma dos codepósitos de ZnCo, obtidos por corrente pulsada, na faixa de (25 a 1000) Hz. Co_b = 10%. T= 25°C. i_c = 250 mA/cm² e i_m = 40 mA/cm².

² valores fornecidos pelas microfichas organizadas pelo JCPDS.

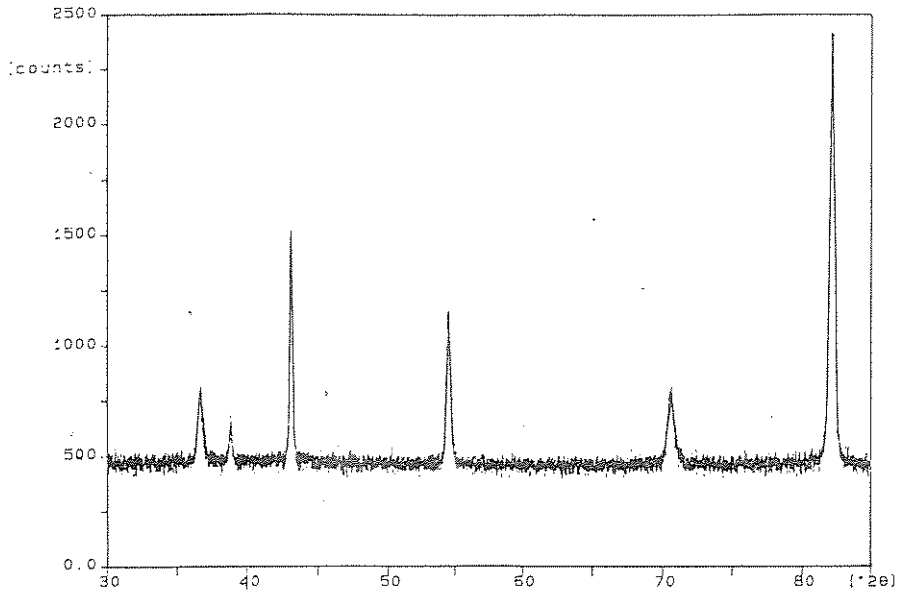


Figura 5.17: Difratograma dos codepósitos de ZnCo, obtidos por corrente pulsada, na faixa de (10 a 20) Hz. $Co_b = 10\%$. $T = 25^\circ C$. $i_c = 250 \text{ mA/cm}^2$ e $i_m = 40 \text{ mA/cm}^2$.

5.2.2. Efeito da variação da densidade de corrente catódica

Fixando-se o tempo "on" em 1 ms e tempo "off" em 5 ms, analisou-se o efeito da variação da densidade de corrente catódica (i_c), em um banho contendo 10% de cobalto com e sem aditivo (Figura 5.18). Esses resultados serão posteriormente comparados com os obtidos por corrente contínua.

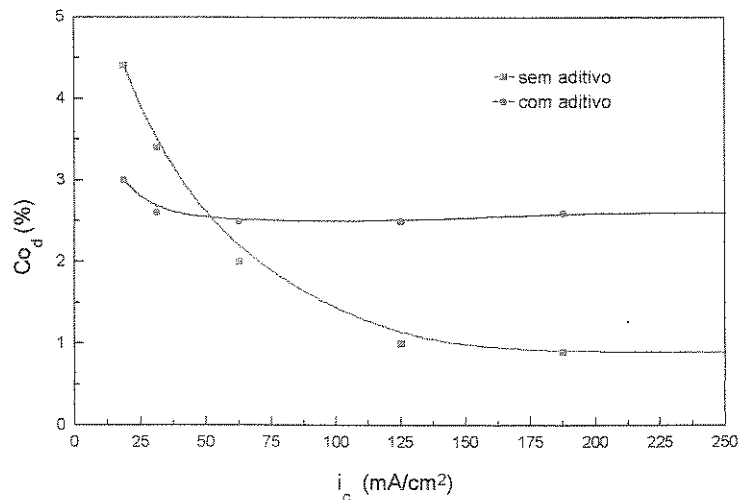
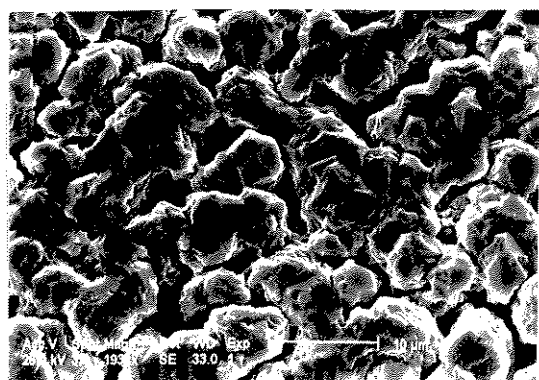


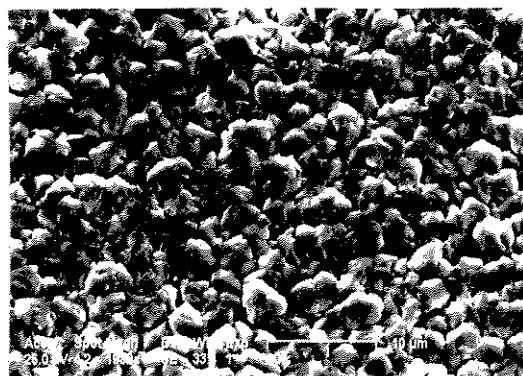
Figura 5.18: Porcentagem de cobalto no codepósito de ZnCo versus densidade de corrente catódica. $Co_b = 10\%$. $T = 25^\circ C$.

Observa-se que, com a adição do aditivo, o teor de cobalto no depósito é relativamente constante a partir de 30 mA/cm^2 ($i_m = 5 \text{ mA/cm}^2$), enquanto que sem aditivo a composição se torna independente da densidade de corrente quando essa atinge o valor de 150 mA/cm^2 ($i_m = 25 \text{ mA/cm}^2$).

O efeito do aditivo pode ser observado na Figura 5.19. Ocorre um refinamento na estrutura do depósito e há uma diminuição nas microporosidades.



(a) sem aditivo



(b) com aditivo.

Figura 5.19: Micrografias dos codepósitos de ZnCo, obtidas por corrente pulsada. $\text{Co}_b = 10\%$. $T = 25^\circ\text{C}$. $i_c = 187 \text{ mA/cm}^2$. $i_m = 30 \text{ mA/cm}^2$. (aumento 1500x).

Para dar continuidade as investigações, com o objetivo de obter codepósitos com teor de cobalto na faixa de 0,8% a 1,0%, aderentes e sem microporosidades, foi diminuída a concentração de cobalto no banho mantendo o aditivo. Os melhores resultados foram obtidos com banho contendo 1,5% de cobalto, como mostra a Figura 5.20.

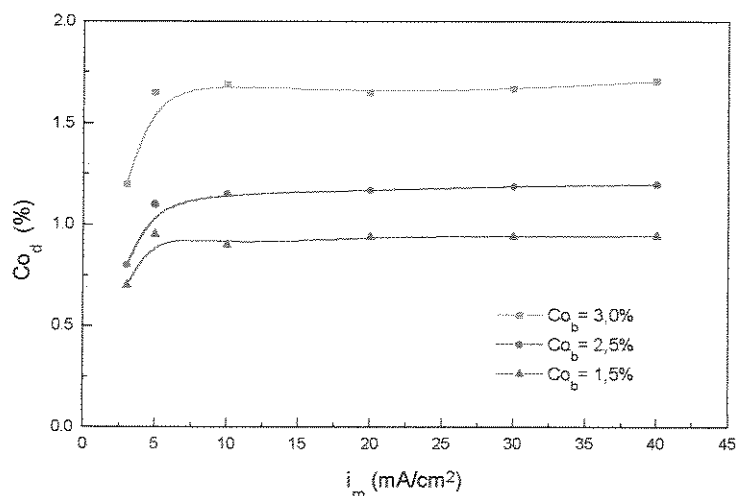


Figura 5.20: Porcentagem de cobalto no códigoposito de ZnCo vs. densidade de corrente média. $T = 25^\circ\text{C}$. Eletrólitos contendo aditivos.

Todos os eletrodepósitos obtidos apresentaram aderência satisfatória, conforme a norma ASTM B-571.

A Figura 5.21 apresenta a micrografia do revestimento de ZnCo obtida com banho contendo 1,5% de cobalto com benzoato de sódio, como aditivo, à 25°C. Observa-se que o revestimento é compacto e houve um aumento no tamanho do grão.

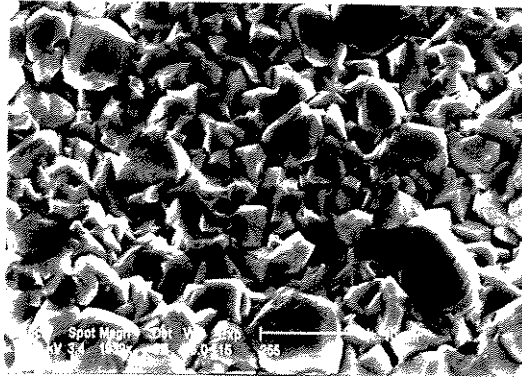


Figura 5.21: Micrografia do codepósito ZnCo, obtida por corrente pulsada. $i_m = 30 \text{ mA/cm}^2$. $T = 25^\circ\text{C}$. $\text{Co}_b = 1,5\%$ com aditivo. (aumento 1500x).

As Tabelas 5.4 e 5.5 mostram as posições e intensidades das linhas de difração dos codepósitos de ZnCo obtidas com diferentes eletrólitos à 25°C. A análise difratométrica indica que a estrutura das amostras em exame com teores de cobalto no eletrodepósito abaixo de 2% é aquela do zinco, pois os picos revelados são atribuídos a ele. Eletrodepósitos com teor de cobalto acima de 3% apresentam um novo pico de difração, que devido a pequena solubilidade do cobalto no zinco (abaixo de 1%) foi associado a formação da fase γ_2 (CoZn_{13}) no codepósito [HANSEN, 1958] (Figura 5.22).

Tabela 5.4: Posições e intensidades das linhas de difração dos codepósitos ZnCo. (Co_b = 10% sem aditivo)

Co _d (%)	Zn(002) 2θ= 36,6 d= 2,45	Zn(100) 2θ=38,8 d= 2,31	CoZn13 2θ= 42,5 d= 2,12	Zn(101) 2θ= 43,1 d= 2,09	Zn(102) 2θ= 54,4 d= 1,68	Zn(103) 2θ= 70,4 d= 1,33	Zn(112) 2θ= 82,2 d= 1,17
4.43	32	21	21	100	9	6	8
3.40	29	20	15	100	9	6	7
1.05	39	17	-	100	8	12	8
0.88	64	20	-	100	12	13	7
0.84	65	18	-	100	18	18	12
0,0 ³	53	40	-	100	28	21	5

Tabela 5.5: Posições e intensidades das linhas de difração dos codepósitos ZnCo. (Co_b = 1,5% com aditivo)

Co _d (%)	Zn(002) 2θ= 36,6 d= 2,45	Zn(100) 2θ=38,8 d= 2,31	CoZn13 2θ= 42,5 d= 2,12	Zn(101) 2θ= 43,1 d= 2,09	Zn(102) 2θ= 54,4 d= 1,68	Zn(103) 2θ= 70,4 d= 1,33	Zn(112) 2θ= 82,2 d= 1,17
0.74	60	12	-	100	60	23	14
0.85	65.5	18	-	100	18	18	12
0.95	71	22	-	100	36	20	14

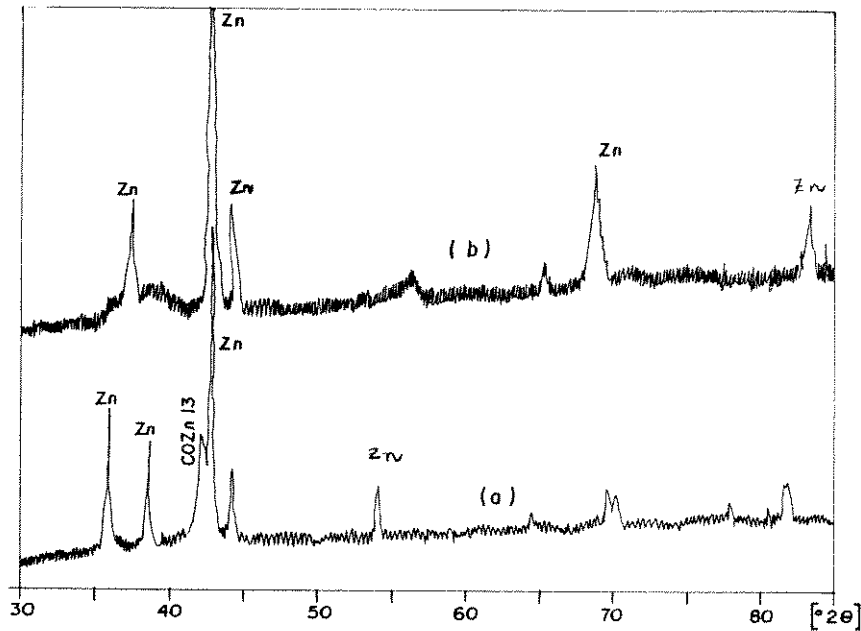


Figura 5.22: Difratomogramas dos codepósitos de ZnCo, obtidos por corrente pulsada. Co_b = 10%. T= 25°C.
(a) Co_d = 4.43%; (b) Co_d = 1.05%.

³ valores fornecidos pelas microfichas organizadas pelo JCPDS.

5.2.3. Efeito do tempo "off"

O tempo "on" foi fixado em 1 ms, enquanto que o tempo "off" variou de 0 ms a 30 ms para três densidade de corrente catódica estudadas. Não foi possível obter revestimentos aderentes com densidade de corrente catódica de 100 mA/cm². Com 200 mA/cm² obteve-se revestimentos aderentes com tempo "off" na faixa de 4 ms a 20 ms; enquanto que com densidade de corrente de 250 mA/cm² obteve-se revestimentos aderentes com tempo "off" variando de 2,5 ms a 25 ms.

Serão apresentados os resultados obtidos com 250 mA/cm². A densidade de corrente média variou de 9,6 mA/cm² a 71 mA/cm², conforme mostra a Tabela 5.6. Codepósitos obtidos com tempo "off" inferiores a 4 ms e superiores a 25 ms observa-se evolução de hidrogênio e os depósitos não se apresentam aderentes.

Tabela 5.6: Parâmetros da eletrodeposição em função da composição dos codepósitos de ZnCo. Co_b = 10%. T= 25°C.

i _m (mA/cm ²)	ciclo trabalho (%)	tempo "on" (ms)	tempo "off" (ms)	Co _d (%)
71	28	1	2,5	6,5
62,5	25	1	3	4,5
50	20	1	4	4,0
40	17	1	5	1,1
28	11	1	8	1,3
23	9	1	10	1,4
19	8	1	12	1,6
16	6	1	15	1,6
13	5	1	18	1,6
12	4,7	1	20	1,8
9,6	4	1	25	1,7

Pela Figura 5.23 observa-se que um alto teor de cobalto no eletrodepósito é conseguido a baixos valores de tempo "off". Eletrodepósitos obtidos nessas condições apresentam características morfológicas e estruturais distintas das demais como pode ser visto nas Figuras

5.25 e 5.26. Observando-se a forma de onda resultante desses codepósitos (Figura 5.24 - *a*), nota-se que a região faradáica não é atingida, então, a corrente aplicada é usada para carregar a dupla camada e consumir os íons que estão nela através da deposição, com isso o tempo "off" não é suficiente para restabelecer o equilíbrio e voltar à situação inicial. Todas as demais condições estudadas estão dentro da região faradáica e o teor de cobalto permaneceu entre 1,1% a 1,8% (Figura 5.24 - *b*).

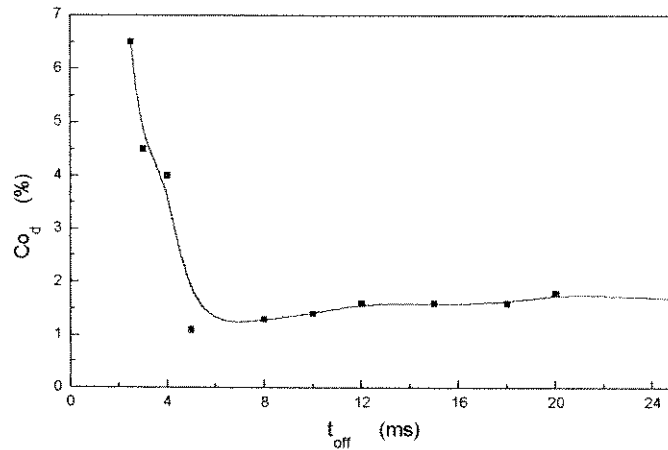


Figura 5.23: Efeito do tempo "off" no teor de cobalto depositado.
 $Co_b = 10\%$. $T = 25^\circ\text{C}$.

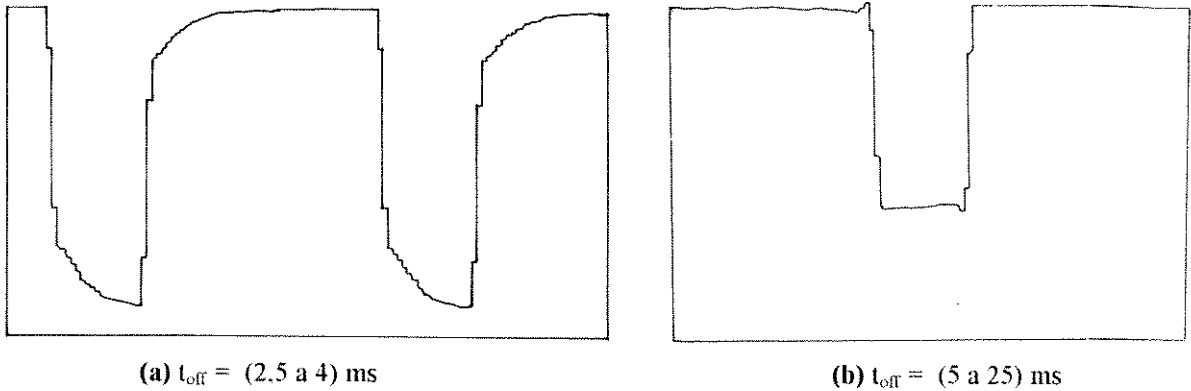


Figura 5.24: Formas de ondas obtidas por corrente pulsada.

A morfologia dos eletrodepósitos, para um tempo "on" fixo, depende dos valores de densidade de corrente média e do ciclo de trabalho. Para um valor fixo de densidade de corrente catódica, uma diminuição do tempo "off", e no caso presente, um aumento no ciclo de trabalho e na densidade de corrente média, induz a uma diminuição nas microporosidades. Todos os codepósitos se apresentaram foscos, cinzentos e com aderência satisfatória conforme a norma ASTM B-571.

Tabela 5.7: Posições e intensidades das linhas de difração dos codepósitos de ZnCo.

Co _d (%)	Zn(002) 2θ= 36,6 d= 2,45	Zn(100) 2θ=38,8 d= 2,31	CoZn ₁₃ 2θ=42,5 d= 2,12	Zn(101) 2θ= 43,1 d= 2,09	Zn(102) 2θ= 54,4 d= 1,68	Zn(103) 2θ= 70,4 d= 1,33	Zn(112) 2θ= 82,2 d= 1,17
6,5	33	18	40	100	9	9	9
4,5	24	19	45	100	8	8	11
4,0	38	22	50	100	9	7	11
1,1	22	11	-	100	18	21	7
1,3	18	11	-	100	8	12	3
1,4	18	10	-	100	9	14	5
1,6	26	19	-	100	9	11	4
1,6	22	19	-	100	7	10	4
1,6	20	18	-	100	8	11	4
1,8	21	19	-	100	8	7	5
0,0 ⁴	53	40	-	100	28	21	5

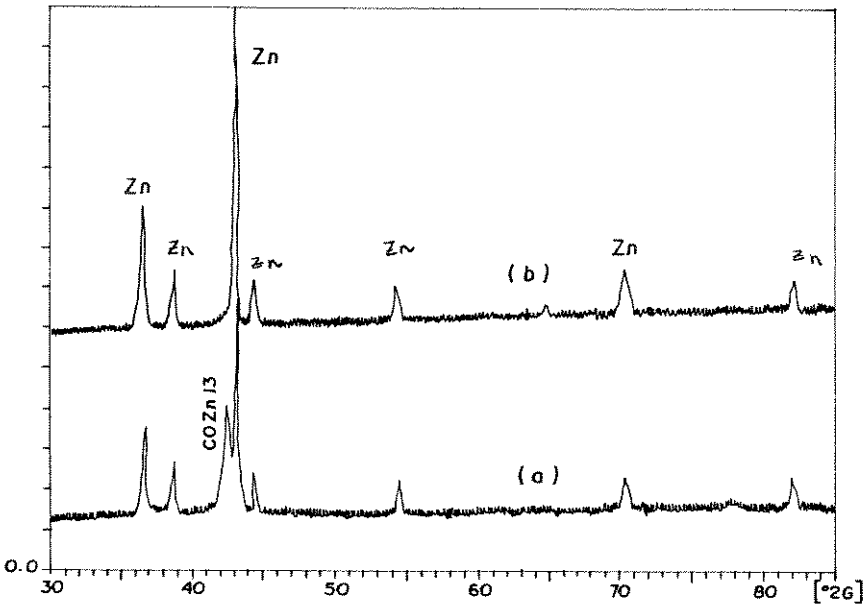


Figura 5.26: Difratomogramas dos codepósitos de ZnCo, obtidos por corrente pulsada. Co_b = 10%. T = 25°C. i_c = 250 mA/cm². (a) Co_d = 4,5%; (b) Co_d = 1,3%.

⁴ valores fornecidos pelas microfichas organizadas pelo JCPDS.

5.2.4. Densidade de corrente média constante

Muitos trabalhos tomam como parâmetro a densidade de corrente média para comparar com depósitos obtidos por corrente contínua. Observa-se até aqui que é necessário fixar vários parâmetros para obter depósitos idênticos. A seguir, comparou-se dois codepósitos obtidos no mesmo eletrólito à 25°C, com valores de densidade de corrente catódica diferentes mas ambos com a mesma densidade de corrente média. Uma comparação com codepósitos obtidos por corrente contínua também foi feita.

A Tabela 5.8 apresenta os parâmetros utilizados para a codeposição de ZnCo com densidade de corrente média e tempo "on" constantes e, a Figura 5.27 mostra o método utilizado para verificar a influência do tempo "off" e da densidade de corrente catódica.

Tabela 5.8: Parâmetros da eletrodeposição em função da composição dos eletrodepósitos de ZnCo. $Co_b = 10\%$. $T = 25^\circ C$

i_m (mA/cm ²)	i_c (mA/cm ²)	t_{on} (ms)	t_{off} (ms)	Co_d (%)
20	200	1	8	0,9
20	250	1	12	1,4

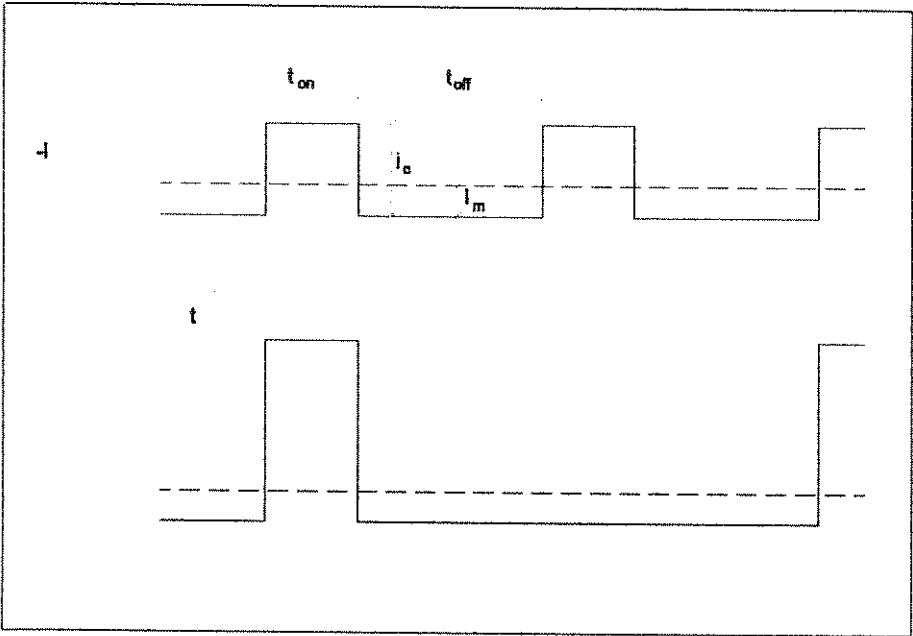
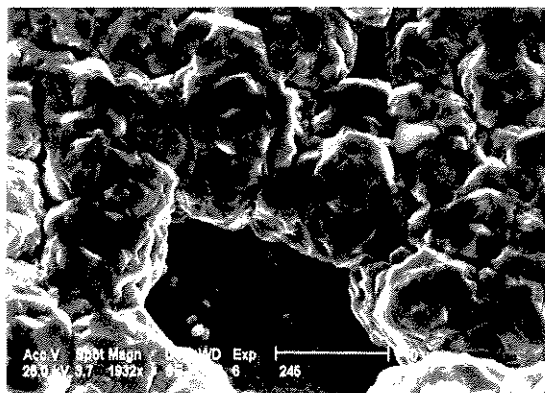
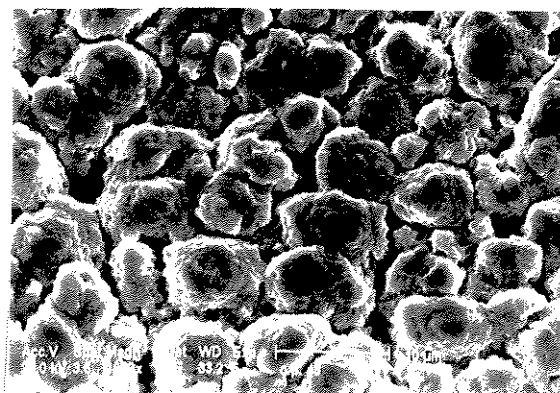


Figura 5.27: Esquema de investigação com tempo "on" e densidade de corrente média constante.

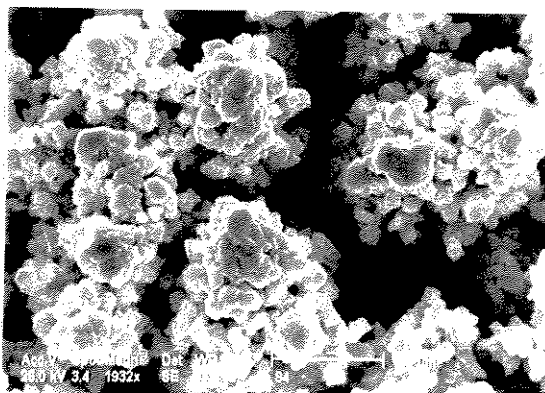
Na Figura 5.28 observa-se morfologias distintas obtidas com a mesma densidade de corrente média. Nota-se que aumentando o tempo "off" e conseqüentemente a densidade de corrente catódica, há um aumento no teor de cobalto no depósito e, um crescimento cristalino irregular que vem acompanhado com um aumento de microporosidades (Figura 5.28 - b, c). Figura 5.28 (a), apresenta granulação grosseira e microporosidades.



(a) corrente contínua. $\text{Co}_d = 1,1\%$.



(b) $i_c = 200 \text{ mA/cm}^2$. $\text{Co}_d = 0,9\%$



(c) $i_c = 250 \text{ mA/cm}^2$. $\text{Co}_d = 1,4\%$

Figura 5.28: Influência da densidade de corrente catódica na morfologia dos codepósitos ZnCo com $20 \mu\text{m}$ de espessura obtidos a partir de banho contendo 10% Co à 25°C . $i_m = 20 \text{ mA/cm}^2$. (aumento 1500x).

Com esse método de investigação, mantendo constantes o tempo "on" e a densidade de corrente média, tem-se como variáveis o tempo "off" e a densidade de corrente catódica. Um aumento do tempo "off" é acompanhado automaticamente com o aumento da amplitude do pulso. Portanto, o efeito observado na morfologia dos eletrodepósitos, pode ser devido tanto pelo aumento do tempo "off" como pela amplitude do pulso, o que causa ambigüidade na interpretação dos resultados. Para responder essa questão um outro método de investigação deve ser pesquisado, como por exemplo o da Figura 5.29.

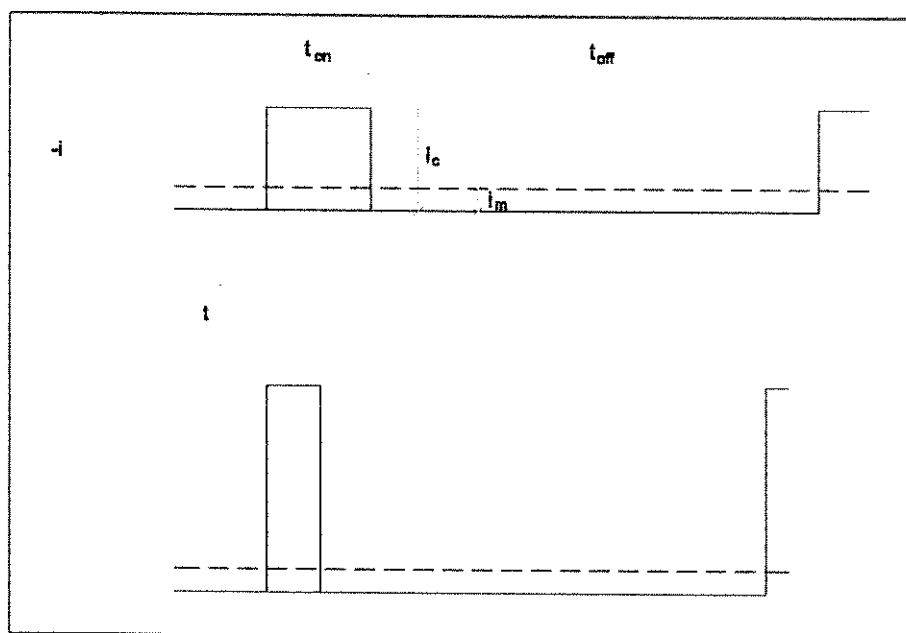


Figura 5.29: Esquema de investigação com $i_c \times t_{on}$ e t_{off} constantes. As áreas sombreadas são equivalentes.

5.2.5. Considerações finais

Com o uso da técnica de eletrodeposição por corrente pulsada notou-se uma significativa alteração na estrutura dos depósitos quando a frequência é variada. A fim de se estabelecer condições ótimas para a eletrodeposição fez-se o estudo das curvas transientes potencial x tempo associado à morfologia das camadas depositadas. A Figura 5.15 mostra a representação esquemática do comportamento da variação do potencial com o tempo durante a aplicação de um pulso de corrente, juntamente com a evolução típica da morfologia das camadas com a frequência do pulso (ciclo de trabalho = 16%). De acordo com essa figura, codepósitos com "granulação grosseira" foram obtidos na faixa de frequência de 200 Hz a 1000 Hz ($t_{on} = 160 \mu s$ a $800 \mu s$), a qual corresponde à região de carregamento da dupla camada. Nesta faixa de frequência, a corrente aplicada contribui essencialmente para o carregamento da dupla camada, prejudicando o processo de nucleação. Por outro lado, codepósitos com granulação mais fina foram obtidos na região chamada faradáica que vai de 25 Hz a 100 Hz ($t_{on} = 1,6 ms$ a $6,4 ms$). Nesta região, parte da corrente aplicada ao sistema é consumido no processo de transporte de carga durante a eletrocristalização. É nessa região que alterações significantes são introduzidas no processo, favorecendo a nucleação de novos grãos, em detrimento ao crescimento daqueles

já existentes. Resultados semelhantes foram obtidos por Vincent [VINCENT, 1990], quando aplicou condições de trabalho dentro da região faradáica para a obtenção de codepósitos de ouro. Verificou-se também que abaixo de 25 Hz ($t_{on} > 8$ ms), os codepósitos apresentam-se com grãos lamelares e é quando inicia-se o processo por difusão. Isto pode ser atribuído ao fato de que a baixas frequências, o tempo "on" torna-se demasiadamente longo, favorecendo ao esgotamento de íons de zinco na dupla camada.

Verificou-se que melhores depósitos, quanto à reprodutibilidade e homogeneidade são obtidos quando os parâmetros de eletrodeposição por corrente pulsada são tais, que se atinge a região faradáica do processo de deposição. Quando não é atingida a região faradáica observa-se um aumento na concentração de cobalto no depósito e evolução de hidrogênio. Esta informação e outras relevantes ao andamento do processo de deposição, podem ser obtidas observando a forma de onda resultante, no osciloscópio acoplado ao potenciostato.

Também foi observado que, nas condições estudadas, para a reconstituição da dupla camada, foi necessário um tempo "off" de 5 a 8 vezes maior do que o tempo "on".

Nas condições estudadas, observa-se que com tempo "off" acima de 20 ms há evolução de hidrogênio e os revestimentos não são aderentes.

É importante enfatizar que só a densidade de corrente média, ou só o ciclo de trabalho não são determinantes na obtenção dos codepósitos uma vez que são muitos os parâmetros envolvidos na eletrodeposição por corrente pulsada. Com a mesma densidade de corrente média obtêm-se diferentes codepósitos, como foi visto no item 5.2.4. (Figura 5.28). Entende-se, dos resultados obtidos, que a densidade de corrente catódica e o tempo "on" (ou tempo "off") são os determinantes. Assim, para uma densidade de corrente catódica e densidade de corrente média fixa é possível associar diferentes frequências a diferentes tipos de codepósitos (Figura 5.15).

Devido a limitação do equipamento não foi investigado o que acontece com densidade de corrente catódica mais altas. Com base na literatura, acredita-se que um aumento na densidade de corrente catódica é possível e conveniente para aplicações práticas. Espera-se obter codepósitos com granulação mais fina e processos mais rápidos de eletrodeposição.

5.3. Comparação das técnicas e dos codepósitos obtidos por corrente contínua e corrente pulsada.

Quando se utiliza a técnica de eletrodeposição por corrente pulsada é possível com uma concentração menor de cobalto no banho obter uma mesma concentração de cobalto no depósito, como por exemplo os codepósitos obtidos nas condições abaixo (Figura 5.30). Além disso, há uma diminuição nas microporosidades.

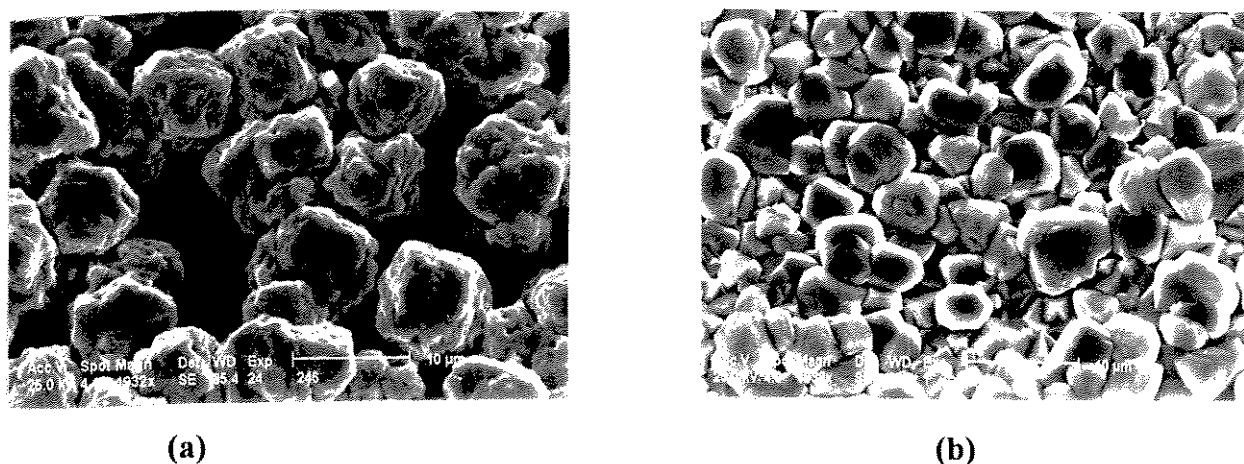


Figura 5.30: Micrografias dos codepósitos de ZnCo. $T = 25^{\circ}\text{C}$. $\text{Co}_d = 1,15\%$. (aumento 1500x).

(a) corrente contínua. $\text{Co}_b = 10\%$. $i = 30 \text{ mA/cm}^2$.

(b) corrente pulsada. $\text{Co}_b = 2,5\%$. $i_c = 187 \text{ mA/cm}^2$. $i_m = 30 \text{ mA/cm}^2$.

Na eletrodeposição por corrente contínua somente um parâmetro pode ser variado, que é a densidade de corrente ou potencial. Já quando se usa corrente pulsada há vários parâmetros que podem ser variados, tais como: tempo "on", tempo "off", ciclo de trabalho, densidade de corrente catódica, frequência e com isso é possível obter um depósito reproduzível, homogêneo e com a mesma concentração com diferentes parâmetros (Figura 5.31).

Na Figura 5.31, os codepósitos foram obtidos à 25°C em diferentes eletrólitos e com diferentes parâmetros, porém obteve-se codepósitos com o mesmo teor de cobalto e com morfologias distintas. A densidade de corrente catódica e o ciclo de trabalho são iguais.

Com a Figura 5.28 é possível comparar codepósitos obtidos por corrente pulsada, tendo como variáveis o tempo "off" e a densidade de corrente catódica, com codepósitos obtidos por corrente contínua. Todos obtidos com densidade de corrente média de 20 mA/cm^2 , no mesmo

eletrólito à 25°C. Observa-se morfologias distintas sendo que a Figura 5.28 (b) apresenta um crescimento cristalino mais uniforme.

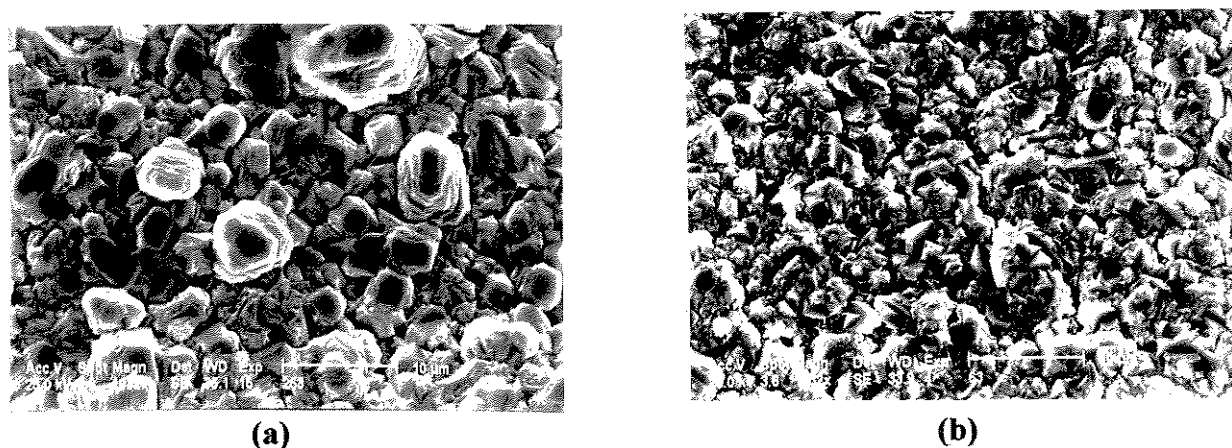


Figura 5.31: Micrografias dos codepósitos ZnCo, obtidas por corrente pulsada. $Co_d = 0,85\%$. (aumento 1500x).
 (a) $Co_b = 1,5\%$; $i_c = 250 \text{ mA/cm}^2$; $\gamma = 16\%$; $i_m = 10 \text{ mA/cm}^2$; $t_{on} = 1 \text{ ms}$; $t_{off} = 5 \text{ ms}$. $T = 25^\circ\text{C}$.
 (b) $Co_b = 10\%$; $i_c = 250 \text{ mA/cm}^2$; $\gamma = 16\%$; $i_m = 40 \text{ mA/cm}^2$; $t_{on} = 2 \text{ ms}$; $t_{off} = 12 \text{ ms}$. $T = 25^\circ\text{C}$.

Com relação a concentração de cobalto no depósito, pode-se dizer que quando se utiliza corrente pulsada é possível obter uma mesma concentração numa maior faixa de densidade de corrente. Neste caso, para efeito de comparação, foram considerados codepósitos obtidos com diferentes densidade de corrente média (Figura 5.32).

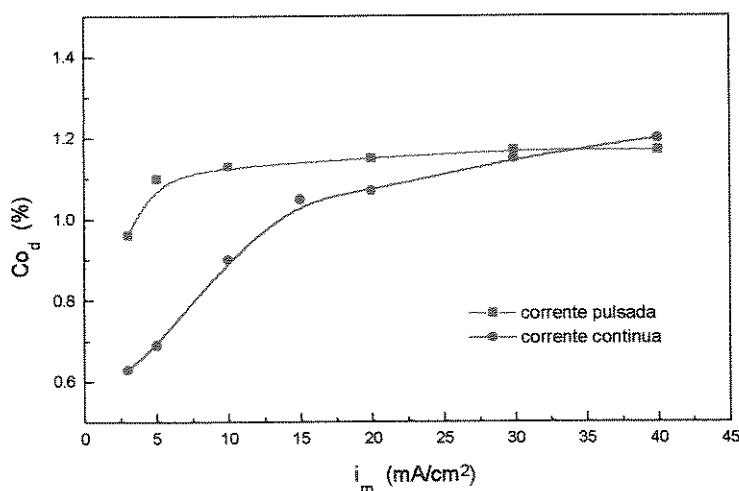


Figura 5.32: Porcentagem de cobalto no codepósito obtido em função da densidade de corrente. $T = 25^\circ\text{C}$. $Co_b = 2,5\%$ com aditivo.

Com a eletrodeposição por corrente contínua obtêm-se revestimentos com microporosidades (Figuras 5.15; 5.28 (a); 5.30 (a)) que foi minimizado com a adição de

aditivos (Figura 5.33). Com a técnica de eletrodeposição por corrente pulsada foi possível obter codepósitos compactos e sem microporosidades sem que fosse necessária a adição do aditivo (Figura 5.15).

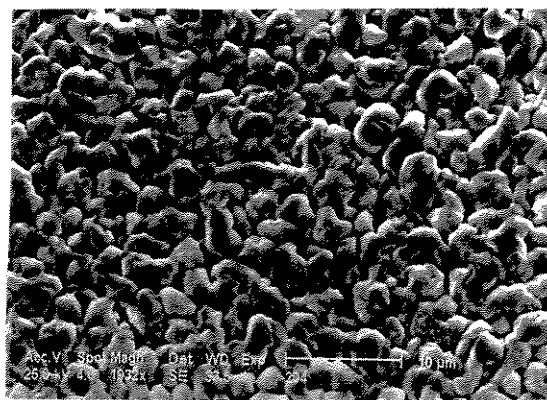


Figura 5.33: Micrografia do codepósito de ZnCo, obtida por corrente contínua.

Co₀= 10% com aditivo. T= 25°C. $i_m = 20 \text{ mA/cm}^2$. (aumento 1500x)

Nos revestimentos de ZnCo, obtidos por corrente pulsada, que se apresentaram compactos, observou-se que a microdureza aumenta com o teor de cobalto no depósito (Figura 5.14). Com corrente contínua não foi possível realizar esse ensaio pois os codepósitos apresentaram microporosidades, o que torna o resultado não confiável.

Revestimentos de ZnCo, obtidos por corrente contínua ou corrente pulsada, contendo teor de cobalto menor que 2% apresenta estrutura cristalina do zinco, na faixa de 2% a 3% de cobalto há uma modificação na orientação do crescimento cristalino do zinco e, acima de 3% há a formação de um novo pico que foi associado a formação da fase γ_2 (CoZn₁₃), conforme mostrado nas Figuras 5.17, 5.22 e 5.26.

Espera-se poder aumentar a densidade de corrente catódica com aumento da concentração do sal de zinco em solução e com isso tornar o processo mais rápido e provavelmente com grãos menores e mais uniformes. Com corrente contínua não é possível atingir o mesmo valor em qualquer que seja a concentração do banho, devido a evolução de hidrogênio.

5.4. Referências bibliográficas

- ALCALÁ, M.L., GÓMEZ, E., VALLÉS, E. Electrodeposition of zinc+cobalt alloys. Relation between the electrochemical response and the composition and morphology of the deposits. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.370, p. 73-85, 1994.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, *B-71*, Standard test methods for adhesion of metallic coatings, Philadelphia, 1989.
- DAHMS, H., CROLL, M. The anomalous codeposition of Iron-Nickel alloys. *Journal Electrochemical Society*, v. 112, n.8, p. 771-775, 1965.
- FELLONI, L., et.al. Electrodeposition of Zinc-Nickel alloys from chloride solution. *Journal of Applied Electrochemistry*, v.17, p.574-582, 1987.
- FRATESI, R., ROVENTI, G. Electrodeposition of zinc alloys in chloride baths containing cobalt ions. *Materials Chemistry and Physics*, v.23, p.529-540, 1989.
- FRATESI, R., ROVENTI, G. Electrodeposition of zinc-nickel alloys coatings from a chloride bath containing NH_4Cl . *Journal of Applied Electrochemistry*, v.22, p. 657-662, 1992.
- FUKUSHIMA, H., et.al. Deposition behavior of zinc from sulfuric acid baths containing cobalt. *Metallurgical Review of MMIJ*, v.3, n.1, p.34-47, 1986.
- GRIGORYAN, N.S., et. al. *Protection of Metals*, v.25, p.232, 1989.
- HALL, D.E. Electrodeposited zinc-nickel alloy coatings - A Review. *Plating and Surface Finishing*, v.70, p.59-65, 1983.
- HANSEN, M. *Constitution of Binary Alloys*. Mc Graw Hill, 1958. p. 521.
- HIGASHI, K., FUKUSHIMA, H., URAKAWA, T. Mechanism of the electrodeposition of zinc alloys containing a small amount of cobalt. *Journal Electrochemical Society*, v. 128, n.10, p.2081-2085, 1981.
- MINDOWICZ, J., CAPEL-BOUTE, C., DECROLY, C. Inhibition effect of zinc on the cathodic deposition of cobalt - II. Potentiodynamic and intensiodynamic curves in chloride solutions. *Electrochimica Acta*, v.10, p.901-904, 1965.
- NICOL, M.J., PHILIP, H.I. Underpotential deposition and its relations to the anomalous deposition of metals in alloys. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.70, p.233-237, 1976.
- PIONTELLI, R. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions* (edited by M. Pourbaix) Texas: NACE, 1974, in FRATESI, 1989.

VINCENT, B., et. al. Gold deposition obtained by pulse plating. *Plating and Surface Finishing*, v.77, p.71-75, 1990.

YUNUS, M., CAPEL-BOUTE, C., DECROLY, C. Inhibition effect of zinc on the cathodic deposition of cobalt - I. Electrochemical and structural observations in sulphate solutions. *Electrochimica Acta*, v.10, p.885-900, 1965.

Capítulo 6

Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

6.1 Conclusões

Para a eletrodeposição da liga ZnCo, nas condições analisadas neste trabalho, podemos concluir que:

- a codeposição da liga ZnCo é geralmente do tipo anômala, porém em determinadas condições (teor de cobalto no banho e temperatura) é possível obter codeposição normal;
- o salto de potencial que ocorre na eletrodeposição galvanostática nem sempre corresponde a transição da codeposição normal para anômala. Esse salto se desloca para valores mais positivos com o aumento da temperatura e corresponde a um salto na concentração relativa de zinco devido a inibição da codeposição de cobalto;
- a um certo potencial ocorre a inibição na codeposição dos íons cobalto;
- o zinco deposita-se em condições de *underpotential*, ou seja, ele inicia a sua codeposição em região de potencial mais positiva que o potencial de equilíbrio;
- o comportamento anômalo do zinco é resultado da cinética de deposição do cobalto, sendo que esta é afetada pela presença do zinco dentro de um mecanismo mais complexo;
- o valor da densidade de corrente de deposição em circuito aberto do zinco é superior a do cobalto tanto a 25°C como em 55°C, em substrato de aço-carbono;
- nas condições estudadas, com ciclo de trabalho inferior a 5% em corrente pulsada, não se obtêm codepósitos aderentes e nota-se evolução de hidrogênio;

- a adição de benzoato de sódio no banho, como aditivo, faz com que o revestimento se torne mais compacto, com teor de cobalto maior e há uma diminuição na microporosidade, em ambas as técnicas estudadas;

- o estudo das curvas transiente potencial x tempo, em corrente pulsada, foi bastante eficaz na avaliação da variação da morfologia das camadas com a frequência do pulso. Portanto para obter codepósitos reprodutíveis, homogêneos e com granulação mais fina é conveniente atingir a região faradáica. A forma de onda do sinal aplicado pode auxiliar a obter informações sobre o andamento do processo de eletrodeposição;

- nas condições estudadas o tempo "off" necessário para estabelecer as condições iniciais de deposição foi de aproximadamente 5-8 vezes superior ao tempo "on";

- a densidade de corrente catódica e o tempo "on" (ou tempo "off") são parâmetros determinantes na eletrodeposição por corrente pulsada. Utilizar somente os parâmetros de densidade de corrente média ou ciclo de trabalho para comparar com codepósitos obtidos por corrente contínua não é o mais indicado visto que com a mesma densidade de corrente média pode-se obter diferentes codepósitos por corrente pulsada;

- foi possível obter codepósitos com teores de 0,8% a 1,0% de cobalto, através de corrente pulsada numa ampla faixa de densidade de corrente e com teor de cobalto no banho menor do que o utilizado por corrente contínua;

- redução a nível de microporosidade no codepósito de ZnCo, foi observado em corrente pulsada.

- a estrutura dos codepósitos de ZnCo é função da concentração de cobalto no depósito, independente da técnica estudada;

- a microdureza Vickers aumenta com o aumento da concentração de cobalto no banho, em corrente pulsada. Esse teste não foi realizado em codepósitos obtidos por corrente contínua pois os mesmos apresentaram microporosidades;

- o resultado de aderência dos revestimentos obtidos foi satisfatório, independente da técnica de eletrodeposição utilizada.

6.2. Sugestões para Trabalhos Futuros

Alguns estudos completariam ou ampliariam este trabalho, ficando então como sugestões para próximos trabalhos:

- investigar a cinética de deposição do íon zinco sobre substrato de cobalto e a do íon cobalto no substrato de zinco à 25°C e 55°C;
- investigar o efeito da temperatura na composição e morfologia em codepósitos obtidos por corrente pulsada;
- investigar o efeito de outros aditivos no banho e também a adição de um surfactante;
- realizar cromatização em revestimentos contendo 0,8% a 1,0% de cobalto e posteriormente avaliar sua resistência à corrosão;
- investigar o efeito da densidade de corrente catódica mais alta em banhos mais concentrados.

Referências Bibliográficas

- ABIBSI, A. *Electrodeposition of Corrosion Resistant Zinc Alloy Coatings*. Birgminghan: University of Aston, 1988. Thesis.
- ADANIYA, T., et. al. Development of corrosion- resistant electrogalvanized steel. *Plating and Surface Finishing*, v.68, p. 96-99, 1981.
- ALCALÁ, M.L., GÓMEZ, E., VALLÉS, E. Electrodeposition of zinc + cobalt alloys. Relation between the electrochemical response and the composition and morphology of the deposits. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.370, p. 73-85, 1994.
- ALFANTAZI, A.M., PAGE, J., ERB, U. Pulse plating of Zn-Ni alloy coatings. *Journal of Applied Electrochemistry*, v.26, p. 1225-1234, 1996.
- AMARAL, C.A., WOJCIECHOVSKI, A.J. Zinco-níquel uma alternativa para alta resistência à corrosão. *Tratamento de Superfície*, n. 25, p.25-30, 1992, in PANOSSIAN, 1997.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, *B-71*, Standard test methods for adhesion of metallic coatings, Philadelphia, 1989.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, *E-384*, Standard test methods for microhardness of materials, Philadelphia, p. 19, 1989.
- ANICAI, L., SITEAVU, M., GRUNWALD, E. Corrosion behaviour of zinc and zinc alloy depositions. *Corrosion Prevention & Control*, v.39, n.4, p. 89-93, 1992.
- ARIGA, K., KANDA, K. *Tetsu to Hagane*, v.66, p. 797, 1980.
- ARIMURA, M., IWAI, M., SAKAI, H. *R&D Res. Dev. Kobe Steel Ltd.*, v. 42, p. 89, 1992.
- BATES, J.A. Comparison of alkaline Zn-Ni as a replacement coating for cadmium. *Plating and Surface Finishing*, v.81, p. 36-40, 1994.
- BERCOT, P., et al. Nickel deposits obtained by pulse plating. In: INTERFINISH' 92 INTERNATIONAL CONGRESS FOR SURFACE FINISHING, 1992, São Paulo. *Anais*. São Paulo: ABTS, 1992. v.1, p.301-312.

- BERCOT, P., JACQUET, A., PAGETTI, J. Gold-iron deposits obtained by pulse plating. In: INTERFINISH' 92 INTERNATIONAL CONGRESS FOR SURFACE FINISHING, 1992, São Paulo. *Anais*. São Paulo: ABTS, 1992. v.1, p.205-214.
- BERTAZZOLI, R. *Tratamentos Superficiais dos Metais*. Apostila da pós-graduação, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1987.
- BLACKWOOD, A.W. Applications of electron microscopy in metal finishing. *Metal Finishing*, v. 65, p. 23-26, 1987.
- BRENNER, A. *Electrodeposition of Alloys*, New York: Academic Press, 1963. v.1 e v.2.
- BRESCIANI-FILHO, E. *Seleção de Materiais*. Campinas: Editora da Unicamp, 1986. 326p.
- CHASSAING, E., ROUMEGAS, M.P., TRICHET, M.F. Electrodeposition of Ni-Mo alloys with pulse reverse potentials. *Journal of Applied Electrochemistry*, v.25, p.667-670, 1995.
- CHEH, H.Y. Electrodeposition of gold by pulsed current. *Journal Electrochemical Society*, v. 118, n. 4, p. 551-557, 1971.
- CHEH, H.Y. The limiting rate of deposition by P-R plating. *Journal Electrochemical Society*, v. 118, n.7, p. 1132-1134, 1971.
- CHENÈ, O., LANDOLT, D. The influence of mass transport on the deposit morphology and the current efficiency in pulse plating of copper. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 19, p. 188-194, 1989.
- CHIN, D.T. *Journal Electrochemical Society*, v. 129, p. 2677, 1982.
- CHIN, D.T., BALAMURUGAN, D. An experimental study of metal distribution in pulse plating. *Electrochimica Acta*, v. 17, n.11, p. 1927-1934, 1992.
- CHOO, R.T.C., et al. Mass transfer and electrocrystallization analyses of nanocrystalline nickel production by pulse plating. *Journal of Applied Electrochemistry*, v.25, p.384-403, 1995.
- CROTTY, D. Zinc alloy plating for the automotive industry. *Metal Finishing*, v. 94, n.9, p. 54-58, 1996.
- DAHMS, H., CROLL, M. The anomalous codeposition of Iron-Nickel alloys. *Journal Electrochemical Society*, v.112, n.8, p.771-775, 1965.
- DESPIC, A.R., POPOV, K.I. The effect of pulsating potential on the morphology of metal deposits obtained by mass-transport controlled electrodeposition. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 1, p. 275-278, 1971.

- DEVARAJ, G., et. al. In: PROC. INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON INDUSTRIAL METAL FINISHING, 1988, Karaikudi, India. *Anais*. Karaikudi: AESF, 1988.
- DEVARAJ, G., GURUVIAH, S. Pulsed electrodeposition of nickel. *Plating and Surface Finishing*, v. 83, p. 62-66, 1996.
- DEVARAJ, G., GURUVIAH, S., SESHARDI, S.K. Pulse plating. *Materials Chemistry and Physics*, v. 25, p. 439-461, 1990.
- DEVARAJ, G., SESHADRI, S.K. Pulsed electrodeposition of copper. *Plating and Surface Finishing*, v. 79, p. 72-78, 1992.
- DUPRAT, J.J. Requirements evolution in zinc and zinc alloys coatings. In: INTERFINISH' 97 LATINO AMERICANO, 1997, São Paulo. *Anais*. São Paulo: ABTS, 1997.
- FEDRIZZI, L., et. al. Field and laboratory corrosion tests on zinc-nickel alloy coatings. *Surface and Coatings Technology*, v. 53, p. 171-176, 1992.
- FELLONI, L., et al. Electrodeposition of Zinc-Nickel alloys from chloride solution. *Journal of Applied Electrochemistry*, v.17, p. 574-582, 1987.
- FRATESI, R. et al. Zinc-cobalt electrodeposition from chloride baths. *Journal of Applied Electrochemistry*, v.27, p. 1088-1094, 1997.
- FRATESI, R., ROVENTI, G. Caratteristiche morfologiche, strutturali e di resistenza alla corrosione di leghe Zn-Ni, Zn-Co e Zn-Fe. In: II CONVEGNO NAZIONALE SUI MATERIALI PER INGEGNERIA, 1994, Trento. *Anais*. Trento: AIMAT, 1994. v.2, p.831-838.
- FRATESI, R., ROVENTI, G. Electrodeposition of zinc alloys in chloride baths containing cobalt ions. *Materials Chemistry and Physics*, v. 23, p. 529-540, 1989.
- FRATESI, R., ROVENTI, G. Electrodeposition of zinc-nickel alloys coatings from a chloride bath containing NH_4Cl . *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 22, p. 657-662, 1992.
- FRATESI, R., ROVENTI, G. Rivestimenti protettivi di leghe Zn-Ni e Zn-Co. *AIFM Galvano Tecnica e Nuove Finiture*, p. 209-216, 1994.
- FREIRE, C.M.A. *Estudo da Estrutura dos Depósitos Galvanizados por Método Eletroquímico*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1990. Tese (Doutorado).
- FUKUSHIMA, H., et al. Deposition behavior of zinc from sulfuric acid baths containing cobalt. *Metallurgical Review of MMIJ*, v.3, n.1, p. 34-47, 1986.
- FUVELLE, C. Dépôts électrolytiques courant pulse. *Cetim-12-291*, Rapport Final, Senlis, France, 1980.

- GIRIDHAR, J., VAN OOIJ, W.J. Study of Zn-Ni and Zn-Co coatings electrodeposited on steel strips. I. Alloy electrodeposition and adhesion of coatings to natural rubber compounds. *Surface and Coatings Technology*, v.52, p. 17-30, 1992.
- GIRIDHAR, J., VAN OOIJ, W.J. *Surface and Coatings Technology*, v.53, p. 35, 1992.
- GOMES, C.B., et. al., *Técnicas instrumentais aplicadas à geologia*, editora Edgard Blücher Ltda, 1984. p.159-208.
- GÓMES, E., VALLÉS, E. Electrodeposition of zinc + cobalt alloys: inhibitory effect of zinc with convection and pH of solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 397, p. 177-184, 1995.
- GRIGORYAN, N.S., et al. *Protection of Metals*, v.25, p.232, 1989.
- GRIMMETT, D.L., SCHWARTZ, M., NOBE, K. Pulsed electrodeposition of iron-nickel alloys. *Journal Electrochemical Society*, v.137, n.11, p.3414-3418, 1990.
- GRUNWALD, E., et. al. *Galvanotechik*, v.78, n.6, p. 1610-1614, 1987.
- GRUNWALD, E., et. al. *Materials Chemistry and Physics*, v.25, p. 439, 1990.
- HADLEY, J., VERBERNE, W. Patent GB 160223A, UK, 1983.
- HALL, D.E. Electrodeposited zinc-nickel alloy coatings - A review. *Plating and Surface Finishing*, v. 70, p.59-65, 1983.
- HANSEN, M. *Constitution of binary alloys*. Mc Graw Hill, 1958. p.520.
- HIGASHI, K., FUKUSHIMA, H., URAKAWA, T. Mechanism of the electrodeposition of zinc alloys containing a small amount of cobalt. *Journal Electrochemical Society*, v. 128, n. 10, p. 2081-2085, 1981.
- HOARE, J. *Journal Electrochemical Society*, v.133, p. 2491, 1986, in KARWAS, 1989.
- HOSOKAWA, H., et. al. Pulse plated deposits of gold and rhenium. *Plating and Surface Finishing*, v. 67, n. 10, p. 52-55, 1980.
- HSU, G.F. Zinc-nickel alloy plating: an alternative to cadmium. *Plating and Surface Finishing*, v. 71, p. 52-55, 1984.
- IBL, N. et al. *Surface Technology*, v.6, p. 287, 1978.
- IBL, N., PUIPPE, J.C., ANGERER, H. *Surface Technology*, v. 6, p. 287, 1978.
- JOY, M. *Galvano-Organo-Traitements de Surface*, v. 55, n.566, p. 352-353, 1986.
- KALANTARY, M.R. Zinc alloy electrodeposition for corrosion protection. *Plating and Surface Finishing*, v. 81, p. 80-88, 1994.
- KANAMARU, T., et al. Proprieties of iron-zinc alloy-electroplates galvanized steel sheet. *Nippon Steel Technical Report*, n.63, p.23-26, 1994, in PANOSSIAN, 1997.

- KARWAS, C., HEPEL, T. Morphology and composition of electrodeposited cobalt-zinc alloys and the influence of boric acid. *Journal Electrochemical Society*, v.136, n.6, p. 1672-1678, 1989.
- KARWAS, C.P. *Refinement and Alteration of Electrode Surfaces: Electrodeposition of Nickel and Cobalt Based Alloys*. Clarkson University, 1990. 220 p. Thesis.
- KAUTEK, W., SAHRE, M., PAATSCH, W. Transition metal effects in the corrosion protection of electroplated zinc alloy coatings. *Electrochimica Acta*, v.39, n.8/9, p. 1151-1157, 1994.
- KAWAKAMI, K. *Estudo da Corrosão do Ti-6AL-4V, com e sem Depósito de TiO₂, em Solução de Hanks, Através de Técnicas Eletroquímicas*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1992. 70p. Dissertação (Mestrado).
- KIM, W., WEIL, R. Pulse plating effects in nickel electrodeposition. *Surface and Coatings Technology*, v. 38, p. 289-298, 1989.
- KIROLOVA, I., IVANOV, I., RASHKOV, St. Electrodeposition of Zn-Co alloy coatings from sulfate-chloride electrolytes. *Journal of Applied Electrochemistry*, v.27, p.1380-1384, 1997.
- KNAAK, E., HOEHLER, H., HADLEY, I. *Metalloberfläche*, v.39, p.139, 1985, in FRATESI, 1989.
- KONDO, K. Morphology and microstructure of pulse electrodeposited zinc-iron binary alloys. *ISIJ International*, v. 30, n.6, p. 464-468, 1990.
- KONDO, K. Morphology and microstructure of pulse electrodeposited zinc-iron binary alloys. *ISIJ International*, v. 30, p.464-468, 1990.
- KONDO, K. *Tetsu to Hagane* (Journal Iron Steel Inst. Japan), v.74, p.2300, 1988.
- KONDO, K., HINOTANI, S., OHMORI, Y. Crystal structure and morphology of electrodeposited zinc-iron binary alloys. *Journal of Applied Electrochemistry*, v.18, p. 154-161, 1988.
- KONDO, K., YOKOYAMA, M., SHINOHARA, S. Morphology evolution of zinc-nickel binary alloys electrodeposited with pulse current. *Journal Electrochemical Society*, v.142, n.7, p. 2256-2260, 1995.
- KUME, M. Electrodeposition of Zn-Co alloys from zincate type baths. In: CONFERENCE ASIA PACIFIC INTERFINISH' 90, 1990, Singapore. *Anais*. Singapore, 1990.

- KURIMOTO, T., et al. *SAE Technical Paper n°831837*, Detroit, Michigan, 1983.
- LAGO, D.C.B. *Estudo de parâmetros de eletrodeposição de cobre em eletrólito de pirofosfato com o uso de formas moduladas de corrente*. Rio de Janeiro: Faculdade de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1993. 97 p. Dissertação (Mestrado).
- LAMBERT, M.R., HART, R.G. Corrosion Mechanism of Zn-Ni alloy electrodeposited coatings. *SAE Technical Paper n. 831817*, Detroit, Michigan, p. 81-87, 1983.
- LAY, D.E., ECKLES, W.E. The fundamentals of zinc/cobalt. *Plating and Surface Finishing*, v.77, p.10-14, 1990.
- MASSALSKI, T.B. et al., *Binary Alloy Phase Diagrams*, v.1, American Society for Metals, 1987, USA, p. 816.
- MATHIAS, M.F., CHAPMAN, T.W. A zinc-nickel alloy electrodeposition kinetics model from thickness and composition measurements on the rotating disk electrode. *Journal Electrochemical Society*, v. 137, n.1, p. 102-110, 1990.
- MATHIAS, M.F., CHAPMAN, T.W. The composition of Electrodeposited zinc-nickel alloy coatings. *Journal Electrochemical Society*, v. 134, n.6, p. 1408-1415, 1987.
- MINDOWICZ, J., CAPEL-BOUTE, C., DECROLY, C. Inhibition effect of zinc on the cathodic deposition of cobalt - II. Potentiodynamic and intensiodynamic curves in chloride solutions. *Electrochimica Acta*, v. 10, p. 901-904, 1965.
- NATORSKY, T.J. Zinc and zinc alloy plating in the 90's. *Metal Finishing*, v. 90, p. 15, 1992.
- NENOV, I., GADSHOW, PANGROV, K.P. *Galvanoechnique*, v. 75, p. 1107, 1984, in DEVARAJ, 1990.
- NICOL, M.J., PHILIP, H.I. Underpotential deposition and its relations to the anomalous deposition of metals in alloys. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.70, p. 233-237, 1976.
- NIKOLOVA, G., et. al. *Galvanotechnick*, v. 82, p. 2321, 1991.
- Normas técnicas da Indústria UNISIDA S.R.L - Europlating di Milano- Italia.
- NOUMI, N. et al. *SAE Technical Paper n°820332*, Detroit, Michigan, p.22-26, 1982.
- OLSON, R. Applications of pulse plating. *Plating and Surface Finishing*, v. 68, p. 38-39, 1981.
- PAATSCH, W., *Galvanotechnik mit Strompulsen, Metalloberfläche*, v. 41, p. 39-43, 1987.

- PAGOTTO-JUNIOR, S.O. *Estudo do Processo de Eletrodeposição da liga Zn-Fe*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1994. 94p. Dissertação (Mestrado).
- PANOSSIAN, Z. Pós-tratamento do revestimento de zinco: Parte I. *Tratamento de Superfície*, n.83, p. 19-27, 1997.
- PANOSSIAN, Z. Revestimentos alternativos para o zinco. In: INTERFINISH' 97 LATINO AMERICANO, 1997, São Paulo. *Anais*. São Paulo: ABTS, 1997
- PAVLOVIC, M.G., et. al. The effect of pulsating overpotential on the morphology of electrodeposited silver powder particles. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 08, p. 61-65, 1978.
- PEARSON, T., DENNIS, J.K. *Plating and Surface Finishing*, v.76, n.11, p.64-69, 1989.
- PEARSON, T., DENNIS, J.K. Facts and fiction about pulse plating. *Transaction of the Institute of Metal Finishing*, v. 69, n. 3, p. 75-79, 1991.
- PERGER, G., ROBINSON, P.M. Pulse plating-retrospects and prospects. *Metal Finishing*, v. 77, p. 17-19, 1979.
- PERRONE, M.F. L' elettrodeposizione dei metalli preziosi con la corrente pulsante. *La Chimica e l' Industria*, v. 64, n.1, p. 26-29, 1982.
- PIONTELLI, R. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions* (edited by M. Pourbaix) Texas: NACE, 1974, in FRATESI, 1989.
- POPOV, K.I., et. al. Fundamental aspects of pulsating current metal electrodeposition - VII: The comparison of current density distributions in pulsating current electrodeposition of metals. *Surface Technology*. v. 19, p. 181-185, 1983.
- POPOV, K.I., et. al. The effect of pulsating potential electrolysis on the porosity of metal deposits. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 6, p. 155-157, 1976.
- POPOV, K.I., KECA, D.N., VUKSANOVIC, B.I. The effect of the overpotential of deposition on the porosity of metal deposits. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 7, p. 187-188, 1977.
- PUIPPE, J.C. Pulse plating versus d.c. plating. In: 3th INTERNATIONAL PULSE PLATING SYMPOSIUM, 1996, Washington. *Anais*. Washington: AESF, 1986, p.1-14.
- PUIPPE, J.C., IBL, N. Influence of charge and discharge of electric double layer in pulse plating. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 10, p. 775-784, 1980.
- PUIPPE, J.C., IBL, N. The morphology of pulse-plated deposits. *Plating and Surface Finishing*, v. 67, p. 68-72, 1980.

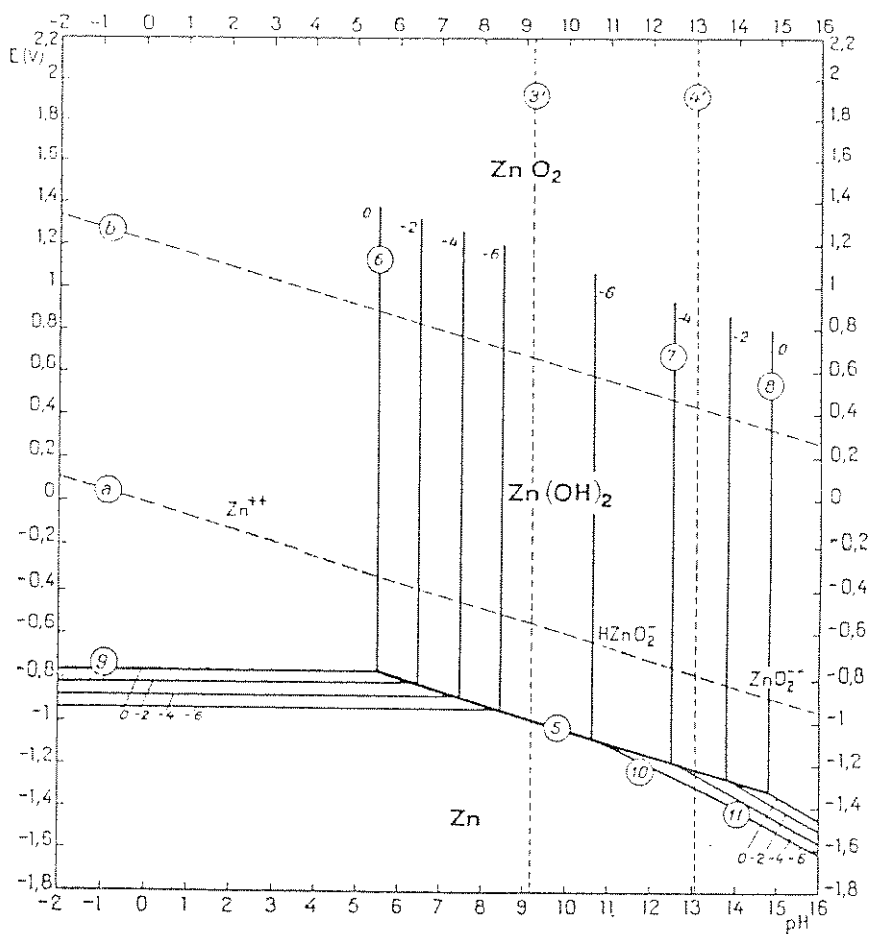
- PUIPPE, J.C., IBL, N., ANGERER, H. Electrodeposition par impulsions de courant. *Oberfläche-Surface*, v.20, n. 4, p. 77-85, 1979.
- PUIPPE, J.C., LEAMAN, F. *Theory and Practice of Pulse Plating*. Orlando: AESF Publication, 1986. 247p.
- PUSHPAVAM, M., et. al. Corrosion behaviour of electrodeposited zinc-nickel alloys. *Journal of Applied Electrochemistry*, v.21, p. 642-645, 1991.
- PYE, M. Zinc alloy electrodeposits the advantages and disadvantages. In: INTERFINISH' 97 LATINO AMERICANO, 1997, São Paulo. *Anais*. São Paulo: ABTS, 1997.
- QI-XIA, Y. The effects of duty cycle and frequency on the crystal size of pulse-plated gold. *Plating and Surface Finishing*, v. 76, p. 52-53, 1989.
- RAMAMURTHY, A.C., KLINE, G.A. Corrosion studies of zinc and zinc-cobalt alloy electrodeposits. In: 4th ASIAN PACIFIC CORROSION CONTROL CONFERENCE, 1985, Tóquio. *Anais*. Tóquio, 1985. v.2, p.947-954.
- RIEDEL. Protección contra la corrosión mediante recubrimientos de aleaciones de cinc depositados electrolíticamente. *Pinturas y Acabados Industriales*, v. 30 n. 162, p. 13-16, 1988.
- ROBERT, E. Critères pratiques pour le choix des paramètres du pulse plating. *Oberfläche-Surface*, v. 24, n.12, p. 413-420, 1983.
- SALMON, M. Dépôt à impulsions et inversions de polarité. *Galvano-Organo*, v. 49, n. 510, p. 897-902, 1980.
- SARD, R. Advances in functional zinc and zinc alloys coatings. *Plating and Surface Finishing*, v. 74, n.2, p. 30-34, 1987.
- SHARPLES, T.E. Electroplated zinc cobalt: a cost effective, high performance alloy coating to meet future corrosion requirements. In: VI ENCONTRO BRASILEIRO DE TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE, 1989, São Paulo. *Anais*. São Paulo: ABTS, 1989, v.1, p.65-78.
- SHARPLES, T.E. Zinc/zinc alloys plating. *Products Finishing*, v. 52, n. 7, p. 50-56, 1988.
- SHARPLES, T.E. Zn-Co: Fighting Corrosion in the 90's. *Products Finishing*, v.54, n.6, p.38-44, 1990.
- SHASTRY, C.R., TOWNSEND, H.E. *Corrosion*, v.45, p. 103, 1989.
- SHEARS, A.P. Zinc-cobalt deposits from an acid chloride electrolyte. *Transaction of the Institute of Metal Finishing*, v.67, p. 67-69, 1989.

- SHERING, A.G. In: 3rd NATIONAL CONGRESS OF GALVANOTECHNICK, Milano, 1987. *Anais*. Milano, Italy, 1987, in FRATESI, 1989.
- SHIBUYA, A., et al. *Tetsu to Hagame*, v.66, p. 771, 1980.
- SHORT, N.R., ABIBSI, A., DENNIS, J.K. *Transaction of the Institute of Metal Finishing*, v.67, p. 73, 1989.
- SIEGERT, W. *Metalloberfläche*, v.41, n.6, p. 259-262, 1987.
- SWATHIRAJAM, S. Potentiodynamic and galvanostatic stripping methods for characterization of alloys electrodeposition process and product. *Journal Electrochemical Society*, v.221, p. 211-228, 1987.
- TAI PING SUN, WAN, C.C., SHY, Y.M. Plating with pulsed and periodic-reverse current. *Metal Finishing*, v. 77, p. 33-38, 1979.
- Taking Stock in Pulse Plating, "P&SF" Report. *Plating and Surface Finishing*, v. 74, p. 22-27, 1987.
- TANG, P.T., et. al. Improved corrosion resistance of pulse plated nickel through crystallization control. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 25, p. 347-352, 1995.
- TOMACHUK SANTOS, C. R. *Estudo do processo de eletrodeposição e caracterização da liga SnNi com o uso de eletrólito de pirofosfato*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1992. 92p. Dissertação (Mestrado).
- TOWNSEND, H.E. Coated steel sheets for corrosion-resistant automobiles. *Metal Plating*, v.89, p. 60-65, 1991.
- TOWNSEND, H.E. *Mater. Perform.*, v. 30, p. 60, 1991.
- VAGRAMYAN, A.T., SOLOVIEVA, Z.A. *Technology of Electrodeposition*. Teddington: Robert Draper Ltd., 1961, in LAGO, 1993.
- VAN OOIJ, W.J., SABAYTA, A. *Corrosion*, v.46, p. 162, 1990.
- VERBERNE, W. *Transaction of the Institute of Metal Finishing.*, v.64, p. 30, 1986.
- VERBERNE, W.M.J.C. Zinc- cobalt alloy electrodeposition. In: ANNUAL TECHNICAL CONFERENCE AND EXHIBITION, 1985, Bournemouth. *Anais*. Bournemouth: Institute of Metal Finishing, 1985. v.1, p.49-62.
- VINCENT, B., et. al. Gold deposition obtained by pulse plating. *Plating and Surface Finishing*, v. 77, p. 71-75, 1990.
- WAN, H.H., CHEH, H.Y. The current distribution on a rotating disk electrode in galvanostatic pulse electrolysis. *Journal Electrochemical Society*, v. 135, n.3, p. 658-660, 1988.

- WANG, H.M., KEEFE, T.J. Effect of additives on anomalous deposition in zinc-cobalt alloy electrogalvanizing. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 24, p. 900-905, 1994.
- WATANABE, T. et al. *SAE Technical Paper n° 820424*, Detroit, Michigan, 1982.
- WATSON, S.A. Zinc-nickel alloy electroplated steel coil and other precoated coil for use by the automotive industry: a review of literature published 1983 to 1987. *NiDi Technical Series n. 13001*, England: NiDi, 1988. 40p, in PANOSSIAN, 1997
- YAN, H, et. al. A model for nanolaminated growth patterns in Zn and Zn-Co electrodeposits. *Journal Electrochemical Society*, v. 143, n.5, p. 1577-1583, 1997.
- YIN, K.M., WHITE, R.E. A mathematical model of pulse plating on a rotating disk electrode. *Aiche Journal*, v. 36, n.2, p. 187-196, 1990.
- YUNUS, M., CAPEL-BOUTE, C., DECROLY, C. Inhibition effect of zinc on the cathodic deposition of cobalt - I. Electrochemical and structural observations in sulphate solutions. *Electrochimica Acta*, v. 10, p.885-900, 1965.

ANEXOS

A-) Diagrama de equilibrio para o sistema zinco-água [PIONTELLI, 1974]



B-) Diagrama de fases da liga ZnCo [HANSEN, 1958].

