

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REBAÇÃO FINAL
DA TESE DE Joseph Aparecida
Barbatti Gatti APROVADA PELA
COMISSÃO JULGADORA EM 13 03 91.

M. J. M. M.
ORIENTADOR

ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE ANODOS INSOLÚVEIS
NO PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO DE ESTANHO
SOBRE CHAPAS DE AÇO CARBONO

GATTI

26/90

26/9103803

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

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

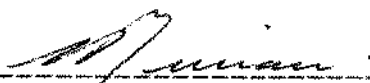
Dissertação de Mestrado.

Título da Dissertação: Estudo do Comportamento de Anodos
Insolúveis no Processo de Eletrodeposição
de Estanho sobre Chapas de Aço Carbono.


Autor: Jozeti Aparecida Barbutti Gatti.

Orientador: Prof.Dr. Ettore Bresciani Filho.


Aprovado por:



Prof.Dr. Ettore Bresciani Filho ~~F~~ Presidente



Prof.ª Dra. Margarita Ballester C. Santos



Prof.ª Dra. Elisabete Jorge Pessine

Campinas, 13 de Março de 1991

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. ETTORE BRESCIANI FILHO pela definição do tema de estudo e orientação do trabalho.

Ao Prof. Dr. RODNEI BERTAZZOLI, à Prof.^ª Dra. CÉLIA MARINA DE A. FREIRE e à Prof.^ª Dra. MARGARITA BALLESTER C. SANTOS pela colaboração, incentivo e amizade oferecidas durante o decorrer deste trabalho.

À Sra. CLÁUDIA SOUTO CATTANI AOKI, pelo apoio técnico, incentivo e amizade.

Ao Sr. LAERTE STRUZIATTO, pelo auxílio na confecção dos corpos-de-prova.

À Sra. RITA HELENA BUSO JACON, pelas análises micrográficas dos corpos-de-prova.

A todos os colegas do Departamento de Engenharia de Materiais - FEM - UNICAMP e em especial aos Srs. EMILCIO CARDOSO, RUBENS CARAM e SÉRGIO TONINI BUTTON.

Agradeço, ainda aos responsáveis pelas seguintes instituições que durante a realização deste trabalho forneceram o apoio técnico e financeiro necessários:

COMPANHIA SIDERÚRGICA NACIONAL - CSN, que financiou este Projeto de Pesquisa.

CONSELHO NACIONAL DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO - CNPQ, pela concessão da Bolsa de Mestrado.

Aos meus pais Plácido e Luiza e
ao meu esposo Cláudio.

RESUMO

O processo convencional de eletrodeposição de estanho que utiliza como anodos o próprio estanho vem sendo substituído por um processo de eletrodeposição utilizando anodos insolúveis de titânio platinizado.

O novo processo possui várias vantagens sobre o processo convencional tais como a redução do consumo de estanho, melhora da uniformidade do depósito, redução do consumo de eletricidade e outros. Esse sistema é mais apropriado para linhas de alta velocidade e produção de depósitos finos sobre chapas de aço para embalagens de alimentos.

Neste trabalho procuramos encontrar um material que pudesse substituir o titânio platinizado e fosse de custo inferior. Os materiais escolhidos como objetos de estudo foram o nióbio, o titânio e uma liga de ferro com alto teor de silício.

ABSTRACTS

The conventional electro-tinning system that uses tin anodes has been substituted by an electro-system using insoluble anodes of platinum-plated titanium.

The new system has a number of advantages over the conventional one that uses tin anodes, such as reduction of tin consumption, improved uniformity of tin distribution on the tinplate product, reduction of labour requirements, reduction of electricity consumption, and so on. This system is best suited for high-speed production of electrolytic tinplate and for production of low tin coated steel sheet for welded cans.

The main purpose of this work was to search a material that could substitute the platinum-plated titanium, as well it could show a lower cost. The materials selected as object of study were niobium, titanium and iron alloy with high concentration of silicon.

ÍNDICE

Capítulo 1: Introdução	1
1.1 Apresentação do metal estanho	1
1.2 O comportamento químico do estanho	1
1.3 As folhas de Flandres	6
1.3.1 Processo de fabricação das folhas de Flandres com eletrólito baseados em ácido fenol sulfônico.	10
1.3.2 Processo de fabricação das folhas de Flandres usando anodo insolúveis.	21
1.4 Justificativas do trabalho	24
1.5 Objetivos do trabalho	26
1.6 Referências bibliográficas	28
Capítulo 2: Fundamentos Teóricos	30
2.1 Introdução	30
2.2 Comportamento de um metal em soluções eletrolíticas. Potencial de eletrodo.	31
2.3 Principais reações de eletrodo	35
2.4 Dissolução galvanostática de metais eletrodepositados	44
2.5 Eletrodeposição usando anodos insolúveis	44
2.6 Filmes de óxidos induzidos por polarização anódica	50
2.6.1 Nióbio usado como anodo de uma célula eletrolítica.	52

2.6.2	Titânio usado como anodo de uma célula eletrolítica.	57
2.7	Liga de ferro com alto teor de silício usada como anodo de uma célula eletrolítica.	59
2.8	Referências bibliográficas	64
Capítulo 3: Desenvolvimento Experimental		67
3.1	Materiais	67
3.1.1	Nióbio	67
3.1.2	Titânio	67
3.1.3	Liga de ferro com alto teor de silício	68
3.1.4	Chapa de aço-carbono	69
3.1.5	Eletrólito	70
3.2	Equipamentos	70
3.2.1	Célula eletroquímica	70
3.2.2	Fonte de tensão estabilizada	70
3.2.3	Potenciostato	71
3.2.4	Balança analítica	71
3.2.5	Microscópio ótico	71
3.2.6	Multímetro	71
3.3	Descrição das experiências	72
3.3.1	Eletrodeposição de estanho	72
3.3.2	Dissolução anódica galvanostática do estanho	73
3.3.3	Levantamento da curva de polarização anódica	73
3.3.4	Ensaio gravimétricos	74

3.4	Referências Bibliográficas	76
Capítulo 4: Resultados e análise dos resultados		77
4.1	Considerações gerais	77
4.2	Eletrodeposição de estanho	78
4.2.1	Utilização de nióbio como anodo insolúvel	78
4.2.2	Utilização de titânio como anodo insolúvel	83
4.2.3	Utilização de "Duriron" como anodo insolúvel	87
4.3	Dissolução galvanostática do estanho depositado sobre chapas de aço carbono	89
4.4	Curva de polarização anódica do "Duriron"	97
4.5	Ensaio gravimétricos	99
4.6	Referências bibliográficas	102
Capítulo 5: Conclusões		104
5.1	Conclusões	104
5.2	Sugestões para trabalhos futuros	105
Bibliografia		107

Capítulo 1. Introdução.

1.1. Apresentação do metal estanho.

O estanho foi um dos primeiros metais conhecidos do homem. Por toda a história da humanidade várias culturas reconheceram as virtudes do estanho usado em revestimentos, como elemento de liga e compostos químicos.

Com o avanço da tecnologia, seu uso vem aumentando consideravelmente embora a quantidade de estanho consumida anualmente não seja tão grande quando comparada a de outros metais também comuns de nosso dia a dia. É que em muitas aplicações, somente pequenas quantidades de estanho são necessárias de cada vez (1).

Para se ter uma idéia, em 1987 a produção mundial de estanho foi de $14,8 \times 10^8$ toneladas (2) e o consumo de chapas de aço estanhadas (folhas de Flandres) no mesmo ano foi de 11×10^6 toneladas (3).

Essas chapas utilizam cerca de 40% do consumo mundial de estanho (1), sendo o restante dividido entre a confecção de ligas para soldagem, ligas antifriccionantes e fusíveis, reagentes químicos, revestimento de componentes eletrônicos, objetos de utilidade doméstica e decoração (4).

1.2. O comportamento químico do estanho.

Embora possua baixa resistência mecânica, a não toxicidade e a resistência à corrosão por ácidos fracos e orgânicos, álcalis e outros eletrólitos têm dado ao estanho uma grande variedade de aplicações.

O estanho revestindo aço ou cobre age como uma barreira química para as reações que poderiam ocorrer entre o metal base e o meio. Em relação a esses substratos possui comportamento catódico. Por isto a porosidade da camada deve ser controlada eliminando-se áreas microscópicas desprotegidas através da deposição de camadas com espessuras de acordo com a severidade do meio em que serão expostas (5). A tabela 1.1 identifica algumas destas espessuras.

Tabela 1.1. Espessuras recomendadas para camadas de estanho eletrodepositadas sobre substrato de aço ou cobre(6)

	Aço(μm)	Cobre(μm)
Soldabilidade	78	113
Resistência à corrosão atmosférica	33	113
Resistência ao desgaste e à corrosão	50	50

Na atmosfera comum, ou seja, apenas em contato com os constituintes do ar, o estanho permanece praticamente inalterado, exceto quando exposto por longos períodos que sua superfície

torna-se opaca. A presença de oxigênio cria um filme de óxido (SnO_2) na superfície que a protege.

O comportamento de um metal num eletrólito aquoso, entre outros fatores, depende de seu potencial de eletrodo e do sobrepotencial de hidrogênio. O potencial de eletrodo do estanho numa solução normal de íons estanosos é $-0,1359$ V em relação ao potencial padrão de hidrogênio. Isto coloca o estanho entre o chumbo e o níquel na série eletroquímica e o sinal negativo indica que o estanho poderia ser capaz de deslocar o hidrogênio dos ácidos. Se dependesse só dessa propriedade o estanho poderia deslocar das soluções aquosas todos os íons que são mais eletropositivos (hidrogênio, cobre, etc) e poderia ser deslocado por todos os íons que são mais eletronegativos (zinco, magnésio, etc). Na prática, o caso não é tão simples e na corrosão de metais em soluções aquosas o sobrepotencial de hidrogênio é muito importante.

Conforme o sobrepotencial de hidrogênio da superfície metálica aumenta, também aumentam as dificuldades para a formação de hidrogênio gasoso na superfície.

O sobrepotencial de hidrogênio do estanho ($0,75$ V) dificulta a reação de formação do gás e a mesma não ocorre com a facilidade que o potencial de eletrodo indica.

Entre outros fatores que determinam a natureza e a extensão da corrosão de metais em soluções aquosas os seguintes exercem bastante influência:

1. Aeração diferencial. As partes do metal que não recebem oxigênio podem tornar-se catódicas em relação às partes que forem melhor oxigenadas. Daí a ocorrência de corrosão preferencial.

2. Despolarização por oxigênio atmosférico ou outras substâncias oxidantes. O hidrogênio momentaneamente produzido nas porções catódicas provoca um aumento da força eletromotriz na direção oposta e, a menos que o gás possa ser continuamente removido por evolução ou oxidação, o sistema torna-se polarizado e a reação cessa. Como a evolução do hidrogênio da superfície de metais tendo um alto sobrepotencial de hidrogênio é particularmente difícil, é provável que o oxigênio haja como um agente despolarizante.

3. A natureza dos produtos de corrosão. Se os produtos formados nas porções anódicas forem solúveis no eletrólito, a corrosão pode prosseguir continuamente, desde que haja condições favoráveis. Se os produtos forem insolúveis haverá formação de um filme, o qual poderá ou não proteger o metal.

Os efeitos desses três fatores variam de metal para metal. No caso do estanho, por causa do relativamente baixo grau de proteção do filme de óxido formado e o alto sobrepotencial de hidrogênio no catodo, haveriam várias condições nas quais a influência despolarizante seria dominante.

Um exemplo, de acordo com os princípios discutidos, são as soluções de ácidos fracos como cítrico, tartárico, oxálico, láctico e salicílico que praticamente não atacam o estanho na

ausência de oxigênio. Este comportamento tem importância prática na indústria de embalagens para alimentos, onde o ar é removido antes da selagem do recipiente.

Na presença de oxigênio, o elemento estanho do par estanho-ferro comporta-se catodicamente e a corrosão ocorre através dos poros existentes no revestimento chegando em certos casos à perfuração do substrato. Sob condições especiais isto pode ocorrer em embalagens metálicas para alimentos se o ar não foi totalmente retirado ou se houve formação de alguma substância oxidante em seu interior.

Porém, se o ar foi totalmente retirado, o comportamento eletroquímico do par é o inverso isto é, o estanho torna-se anódico em relação ao aço podendo dissolver-se em pequenas quantidades mantendo o substrato protegido. O estanho dissolvido no alimento em baixas concentrações não é tóxico e não provoca alterações de sabor.

A corrosão no interior da embalagem é do tipo na qual o hidrogênio é liberado lentamente nas pequenas áreas de aço expostas através da porosidade do revestimento, que atuam como catodos locais. O hidrogênio é liberado na proporção do estanho que se dissolve. Nestas condições não há risco da embalagem sofrer perfuração pelo ataque local nas descontinuidades do revestimento (5).

1.3. As folhas de Flandres.

Como já foi dito as folhas estanhadas, em razão de suas características mecânicas e superficiais, são utilizadas principalmente na confecção de recipientes para embalagem de produtos alimentícios (óleos vegetais, frutas, peixes, carnes, leite, bebidas, etc) e não alimentícios (tintas, inseticidas, detergentes, etc.) conservando integralmente intactas as propriedades das substâncias enlatadas (7).

As folhas de Flandres são produzidas e fornecidas sob forma de chapas propriamente dito ou em bobinas.

Os aços utilizados para sua fabricação são divididos em três tipos (B): (1) L (aço de baixo teor de fósforo e elementos residuais, adequado para latas que contenham alimentos corrosivos); (2) MR (aço de baixo teor de fósforo, sem limitação de outros elementos residuais, sendo empregado para usos gerais) e (3) D (aço acalmado ao alumínio para aplicações em estampagens difíceis). A composição destes aços pode ser observada na tabela 1.2.

Tabela 1.2. Requisitos de composição química do aço para folhas metálicas revestidas (8).

Análise	Análise de panela (% máxima)		
Tipo de aço	L	MR	D
Elemento			
Carbono	0.130	0.130	0.120
Manganês	0.600	0.600	0.600
Fósforo	0.015	0.020	0.020
Enxofre	0.050	0.050	0.050
Alumínio			0.020

As propriedades mecânicas das folhas de Flandres são dadas normalmente pela têmpera, expressa em dureza (8). As têmperas usuais são designadas de T1, T2, T3, T4RC e T5RC (TU). Estes tratamentos se referem à folha normal, ou seja, aço encruado superficialmente e recozido em fornos de caixa ou recozimento contínuo (RC). Mais recentemente as folhas de Flandres têm sido também fabricadas em dupla laminação (10 a 30 % de redução), obtida no laminador de encruamento que proporciona um produto mais duro e rígido. Neste caso as especificações das têmperas são designadas por DR-8, DR-9 e DR-9M. Os valores de dureza e aplicação de todas as têmperas são dadas na tabela 1.3.

Tabela 1.3. Têmpera de folhas metálicas revestidas simples e duplamente reduzidas e aplicação segundo o grau de conformação (B).

Tipo de têmpera	Dureza Rockell HR 30T*	Aplicação
T1	46 a 52	Estampagem profunda
T2	50 a 56	Estampagem média
T3	54 a 60	Estampagem leve
T4 RC	58 a 64	Estampagem leve (razoável grau de rigidez)
T5 RC (TU)	62 a 68	Peças de maior rigidez
DR-8	70 a 76	Elevada rigidez
DR-9	73 a 79	Elevada rigidez
DR-9M	74 a 80	Elevada rigidez

* Espessura nominal menor ou igual a 0,21 mm, usar escala HR 15T e converter os valores encontrados para HR 30T.

Os tipos de revestimentos de folhas de Flandres variam de 0,55 a 11,2 g/m² por face, conforme mostra a tabela 1.4.

É comum também o uso de revestimentos de espessuras diferentes em ambas as faces da folha. Neste caso, a folha é identificada por linhas com espaçamentos padronizados na face da maior massa de revestimento.

Tabela 1.4. Revestimento das folhas de Flandres (8).

Tipo	Massa nominal de revestimento (g/m ²)		Massa mínima de revestimento em ambas as faces (g/m ²) Ensaio triplo*
	Cada face	Ambas as faces	
5	0,55	1,10	1,10
10	1,10	2,20	1,80
25	2,80	5,60	4,90
50	5,60	11,20	10,50
75	8,40	16,80	15,70
100	11,20	22,40	20,20

* Média aritmética das determinações feitas nos três corpos de prova amostrados segundo a norma NBR 6665.

As folhas de Flandres podem ser fornecidas com acabamento brilhante e fosco. Neste último caso não há camada de liga Fe-Sn, ou seja, a folha não passa pela torre de fusão.

Quanto ao acabamento eletroquímico, são normalmente aplicados dois tipos: (1) normal ou SN1 (3mg/m² de cromo total mínimo por face da folha) e (2) resistente às manchas de sulfeto ou SN2 (7,5 mg/m² de cromo total mínimo por face da folha). A película de óleo aplicada varia de 5 a 20 mg/m² (8).

Além da alta refletividade especular da chapa estanhada sua superfície pode ser envernizada com facilidade ou receber

Impressões gráficas como se fosse papel. Vernizes e lacas são aplicados em folhas de Flandres para fornecer proteção adicional contra a corrosão em certos casos. Um exemplo pode ser a cerveja, que torna-se turva quando em contato prolongado com o estanho.

A qualidade do envernizamento ou impressão sobre a folha de Flandres depende da quantidade de óxidos formados na superfície. Os óxidos de estanho tendem a descolorir durante a cura do verniz além de prejudicar a aderência deste e das impressões gráficas. Para que estes problemas sejam evitados é que são usados os tratamentos à base de cromo já mencionados (9).

1.3.1 Processo de fabricação de folhas de Flandres com eletrólito baseado em ácido fenóisulfônico e sulfato de estanho.

O aço base das chapas estanhadas é de baixo teor de carbono cujos lingotes com massas entre 5 e 10 toneladas são laminados à quente para espessuras em torno de 2,5 mm. São continuamente decapados, sofrem redução a frio e por laminação para 0,2 mm ficando sob a forma de tiras (5).

Em seguida, as tiras são introduzidas na linha de produção, desbobinadas e soldadas umas às outras (8) e a seguir passam por um tanque contendo uma solução alcalina que promove a remoção de vestígios de óleo e impurezas, constituindo a limpeza eletrolítica: a tira nesta etapa é submetida a um tratamento catódico onde a evolução do hidrogênio arrasta as impurezas

orgânicas da superfície. O tanque de limpeza encontra-se esquematizado na figura 1.1 (10).

Os dois rolos superiores recebem corrente contínua que circula pela tira de aço e vai, através da solução, fechar o circuito em eletrodos de aço fixos e dispostos de um lado e de outro da tira, mergulhados na solução. A tira passa pelo rolo eletrizado C, desce, dá a volta pelo rolo do fundo e sobe passando pelo segundo rolo eletrizado C1. Um pequeno rolo R revestido de borracha serve para comprimir a tira e reter os resíduos de solução que tendem a ser arrastados pelo movimento da tira, indicado pelas setas.

A próxima etapa é a lavagem, quando a tira passa por um tanque semelhante ao da figura 1.1, mas sem os eletrodos verticais e que contém apenas água, que é abundantemente aspergida sobre a bobina para retirar os restos da solução alcalina. A decapagem eletrolítica em solução ácida é feita num tanque idêntico ao representado na figura 1.1 (10), porém de material resistente ao ataque ácido, e os eletrodos verticais são de chumbo. O ácido usado é o sulfúrico e a tira é ligada anodicamente para provocar a evolução de oxigênio que oxida as impurezas superficiais. Daí, a tira passa novamente por tanques de lavagem com água para eliminar os resíduos de solução de decapagem eletrolítica.

Em seguida, vem o processo de eletrodeposição, que é formado por um conjunto de tanques (um deles está representado na figura

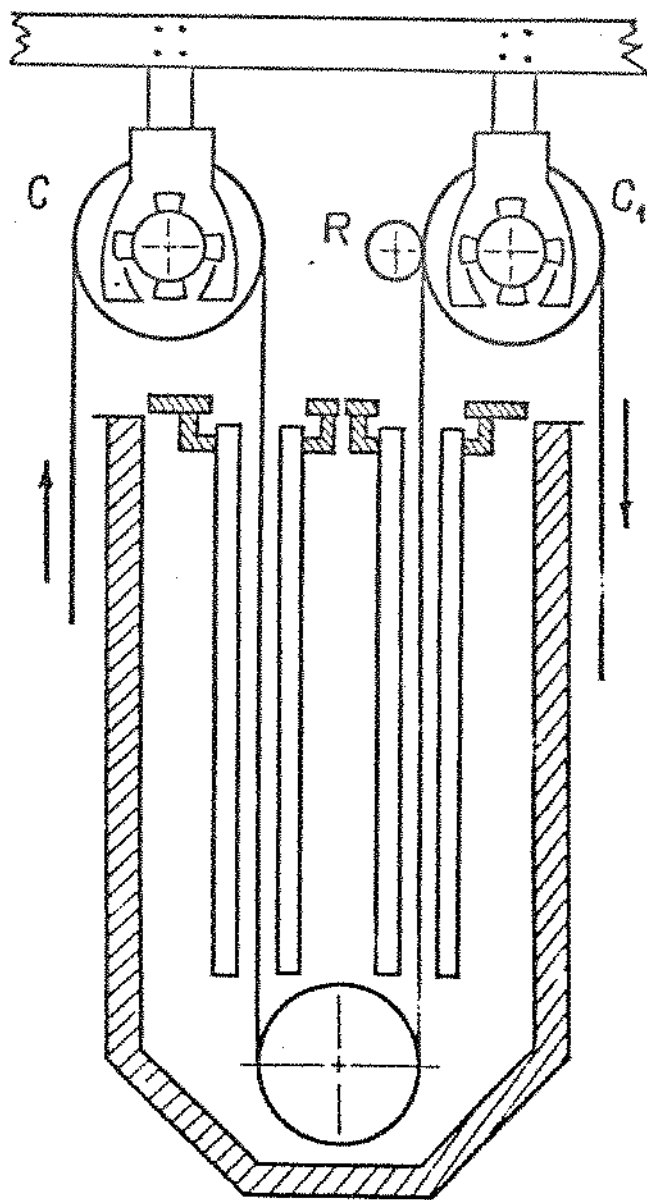


Figura 1.1: Esquema de um tanque de limpeza ou decapagem (10).

1.2 (10). Para cada um, há dois rolos condutores superiores e um rolo guia no fundo. Esses rolos são de cobre, revestidos eletroliticamente com cromo e recebem corrente negativa de uma fonte geradora. Deste modo, como a bobina está em contato com os rolos eletrizados negativamente, ela constitui o catodo do sistema. Barras de estanho (anodos) posicionadas em frente à tira, eletrizadas positivamente, se dissolvem na solução na forma de íons Sn^{++} que, neutralizando-se sobre a tira, vão constituir a película do revestimento de estanho.

A corrente total usada é função da massa de revestimento desejada e da velocidade da tira (9).

A bobina, dentro do tanque, fica mergulhada numa solução que constitui o eletrólito (10).

O eletrólito consiste de ácido fenolsulfônico (PSA), sulfato de estanho e um agente orgânico de adição. O ácido fenolsulfônico torna a solução altamente condutiva e inibe a oxidação de Sn^{++} a Sn^{++++} . O sulfato de estanho é uma fonte inicial de íons na solução. Já, o dihidroxidifenilsulfona (sulfona) ou ácido sulfônico alfa-naftol etoxilato (ENSA) são usados como agentes orgânicos de adição para permitir uma deposição uniforme e brilhante. Quando dihidroxidifenilsulfona é usado, ocasionalmente deve-se empregar um agente de adição secundário para ampliar o intervalo de densidade de corrente de deposição a altas temperaturas de operação (acima de 49°C) e para controlar o enevoamento do ácido (volatilização). No caso do ENSA, o agente de

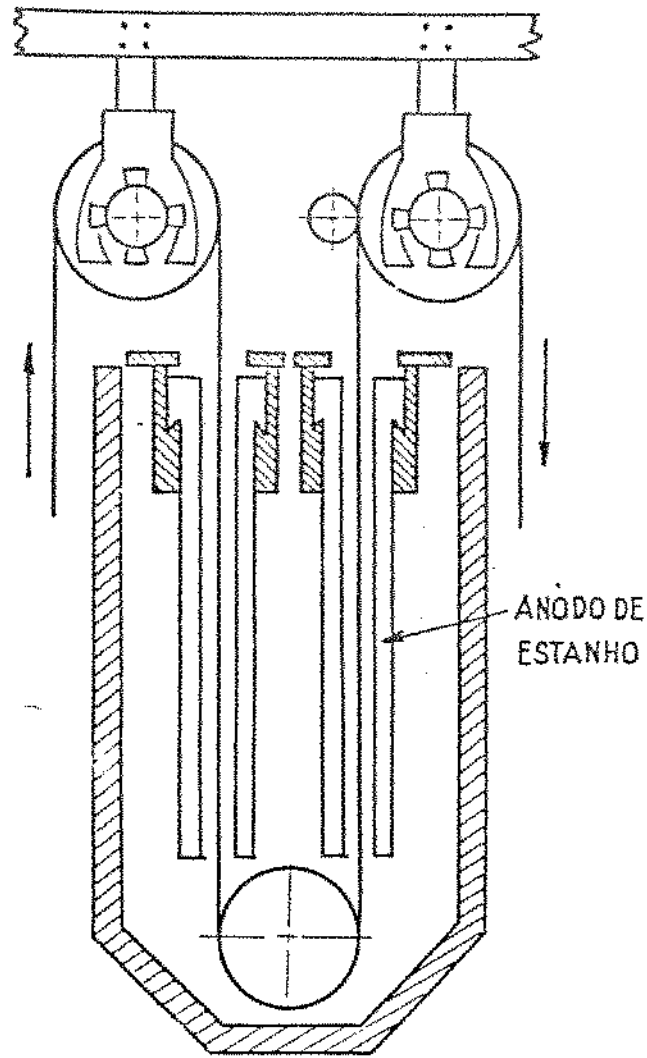


Figura 1.2: Esquema de um tanque de eletrodeposição com o anodo de estanho (10)

adição secundário empregado para evitar o enevoamento do ácido, é o fenol-nonil-etoxilato.

A diferença entre sulfona e ENSA é que o primeiro é um agente de adição sólido, de difícil dissolução usado por muitos anos, e ENSA é um agente de adição líquido, solúvel, desenvolvido recentemente.

O eletrólito deve conter 30 g/L de estanho estanoso (adicionado como sulfato estanoso ou sulfato de estanho), 15 g/L de ácido fenolsulfônico e 5 g/L de sulfona ou 2g/L de ENSA (11).

O ácido fenolsulfônico é normalmente fornecido a 65% em massa em solução aquosa, o sulfato de estanho é um pó com grau técnico de pureza, sulfona é uma mistura de dois isômeros, o 4-4' e o 2-4', a qual deve conter de 50 a 80% do isômero 4-4' ou de 50 a 20% do isômero 2-4' e o ENSA é um líquido viscoso, obtido através da reação de cinco moles de óxido de etileno com um mol de alfa-naftol, seguida de sulfonação.

A concentração de íon estanoso pode ser menor que 30 g/L, com ajuste adequado das outras variáveis sendo, a densidade de corrente a mais importante.

A relação entre a densidade de corrente, a temperatura e a concentração encontra-se na tabela 1.5. Esta tabela pode ser extrapolada para uma concentração mais baixa de íon estanoso porém, não menos que 23 g/L.

O aumento da concentração de íon estanoso ocasiona o aumento da eficiência catódica e do intervalo e densidade de corrente,

Tabela 1.5 : Densidade de corrente aproximada (A/dm²) (11).

Temp. eletrólito (°C)	Concent.de estanho (g/l)				
	30-32	32-34	34-36	36-38	38-40
38	16	18	19	21	23
39	17	18	20	22	23
40	17	19	21	23	24
41	18	20	21	23	25
42	19	20	22	24	25
43	19	21	23	24	26
44	20	22	23	25	27
46	21	22	24	26	27
47	22	23	25	26	28
48	22	24	25	27	28
49	23	24	26	27	29
50	23	25	27	28	30
51	24	26	27	29	30
52	25	26	28	29	31
53	25	27	28	30	32
54	26	27	29	31	33

mas nenhuma vantagem é obtida com uma concentração acima de 40 g/L. Deve-se manter a concentração do íon estânico (Sn⁺⁺⁺⁺) abaixo de 1,0 g/L contudo, aeração excessiva, baixa concentração de ácido e alta concentração de sulfato tendem a aumentar seu

conteúdo no eletrólito e também a quantidade de estanho precipitado (lama).

Gostuma-se manter a concentração de ácido fenolsulfônico no intervalo de 10 a 20 g/L (calculado como ácido sulfúrico equivalente). Concentração menor resulta em baixa condutividade e alto consumo de energia, e provoca a oxidação do íon estanoso a íon estânico. Alta concentração de ácido fenolsulfônico é meramente um desperdício e requer aumento do conteúdo de agente orgânico de adição para permitir o abrlhantamento do revestimento.

Os sulfatos devem estar entre 6 e 15 g/L, com uma média normal de 10g/L. Se a concentração ultrapassar 15 g/L, uma oxidação excessiva de estanho pode ocorrer com conseqüente precipitação de óxido de estanho.

Portanto, se houver alguma diminuição na concentração de íons estanosos e nenhuma perda aparente estiver ocorrendo, uma análise da concentração de sulfatos poderá indicar a causa.

Ferro em excesso na forma de hidróxido de ferro provoca a oxidação do estanho; a sua concentração deve estar entre 6 e 20 g/L. O surgimento de ferro na solução se dá quando os anodos de estanho são deixados por longos períodos de tempo na solução inativa. A tira de aço pode tornar-se anódica em relação ao estanho e se dissolver.

Sulfona é um agente de adição que proporciona depósitos lisos, homogêneos e de granulação fina. É consumido durante a

eletrólise e certa quantidade também é perdida por aderir ao catodo quando este é retirado da solução. Dessa forma precisa ser periodicamente reposta. A quantidade requerida para condições ótimas é dependente da temperatura. Normalmente uma concentração de 6g/L é suficiente para permitir um depósito brilhante.

ENSA deve ser usado a uma concentração de 2,5 g/L para que o depósito seja brilhante.

Recomenda-se que a temperatura do banho seja mantida acima de 38^oC especialmente quando o agente de adição usado for sulfona. Operações abaixo dessa temperatura podem resultar na produção de depósito fosco e no aumento da potência requerida.

Os revestimentos de estanho são expressos em termos de massa por unidade de área (g). A massa do revestimento é uma função da densidade de corrente catódica, da velocidade da linha e é regida pela lei de Faraday:

$$l = 0,27 \frac{r a v}{\rho} \quad (1.1)$$

onde: l = densidade de corrente total (A)

r = massa desejada do revestimento (g/m²)

a = largura da tira de aço (m)

v = velocidade da linha (m/min)

ρ = eficiência catódica (relação entre a quantidade de estanho que a tira recebe e a quantidade teoricamente calculada para o revestimento)

Mantendo a temperatura do eletrólito e a composição

constante a eficiência não varia; e assim, como a largura da tira também não varia, a equação (1.1) torna-se:

$$I = Kv \quad (1.2)$$

Portanto, inalteradas outras condições, a corrente necessária para depositar certo revestimento é função da velocidade da linha.

No entanto, existem fatores tecnológicos que limitam tanto a velocidade quanto a corrente total a ser aplicada para se conseguir determinada massa de revestimento. Neste caso é necessário colocar outros tanques de eletrodeposição em série de maneira a aumentar o número de passes através do eletrólito. Daí, o cálculo da densidade de corrente (D) é fornecido por:

$$D = \frac{77,5 I}{nba} \quad (1.3)$$

onde: D = densidade de corrente (A/m^2)

I = corrente total (A)

n = número de passes (2 por tanque)

b = comprimento de imersão em cada passe (distância do nível do eletrólito à extremidade inferior do anodo)
(m)

a = largura da tira (m)

Uma vez fixada a corrente para o revestimento desejado estando a largura da bobina de aço e o comprimento de imersão fixos, a densidade de corrente é dada por:

$$D = \frac{K_1}{n} \quad (1.4)$$

Isto significa que como há valores ótimos de densidade de corrente a serem usados, através deles escolhe-se o número de passes necessários (10).

Logo após a deposição do revestimento desejado, a tira passa por um processo de fusão do estanho recém-depositado que é fosco e poroso, para imprimir-lhe com isso o brilho característico das folhas estanhadas.

O aquecimento é feito por resistência elétrica, com a tira passando por dois rolos eletrizados, processando-se a fusão logo acima do ponto de fusão do estanho (232°C), seguido de um resfriamento rápido (9). Neste momento do processo forma-se uma camada de liga Fe-Sn, que melhora a resistência à corrosão e a aderência do revestimento.

A essa altura a tira sofre outro tratamento químico feito para adequar as características superficiais da tira revestida, melhorando a aderência de vernizes e a resistência a manchas de sulfetos.

Feito em solução de bi-cromato de sódio, o tratamento deposita um filme de cromo, mais óxidos de cromo, sob corrente aplicada de 2.000 A a 16 V.

Os tratamentos possíveis são: tipo normal SN1, que deposita filme de óxido de cromo na faixa de 4,0 a 7,0 mg/m^2 , para uso gerais; resistência a sulfetos SN2, que deposita filme

de óxido de cromo com teor mínimo de cromo de $7,5 \text{ mg/m}^2$ para enlatar alimentos protéicos, sopas, carnes, etc; oleamento, que facilita o manuseio das folhas estanhadas nas fábricas de latas. Esse último tratamento é feito eletrostaticamente em câmara onde o óleo é atomizado e é atraído para a superfície da tira pela ação de um campo eletrostático gerado a um potencial de 50.000V; a película de óleo varia de 5 a 20 mg/m^2 (9).

Neste ponto o produto acabado é bobinado ou então cortado em folhas nas dimensões desejadas que são depois empilhadas e posteriormente embaladas.

1.3.2. Processo de fabricação das folhas de Flandres usando anodos insolúveis

O processo de eletrodeposição baseado no uso de anodos de estanho em solução de ácido fenolsulfônico mencionado anteriormente, apesar de eficiente, apresenta certas etapas que necessitam de aperfeiçoamento.

Um exemplo típico é o problema dos sucessivos aumentos de volume de eletrólito decorrentes das diferenças entre eficiências catódica e anódica que são drenadas durante o processo, resultando em perda de material de custo elevado e em poluição do meio ambiente.

Em vista disso, desenvolveu-se o processo de anodos insolúveis que possui as seguintes vantagens em relação ao

processo convencional: completa recirculação da solução sem descarga evitando perdas e poluição; eliminação de etapas do processo para fundição dos anodos e das perdas de metal durante a fundição; eliminação do tempo gasto para reposição de anodos; e manutenção da distância constante e reduzida entre a tira de aço e o anodo, proporcionando economia de energia e distribuição uniforme da camada de revestimento.

O processo de eletrodeposição de estanho com anodos solúveis foi modificado em cinco pontos para ser utilizado com anodos insolúveis: (1) rearranjo dos componentes do processo na célula de deposição; (2) instalação de unidades de processamento para remoção de impurezas do eletrólito; (3) reciclagem do estanho; (4) reabastecimento do eletrólito (para compensar o estanho depositado); e (5) instalação de mecanismos de controle do eletrólito (por exemplo sensores que medem o conteúdo de estanho dissolvido).

Nesse sistema o eletrólito circula entre o tanque de circulação e a unidade de dissolução onde o estanho que foi depositado é repostado. A razão de deposição é automaticamente controlada por um sensor que identifica o conteúdo de estanho no eletrólito.

A unidade de reabastecimento é alimentada por estanho na forma de grãos.

Para prevenir a geração de impurezas, uma parte da solução do banho é passada através de um filtro num sistema especial de

troca de íons, onde os íons de ferro e outras impurezas são removidas antes de retornar ao tanque de circulação. Lodo e outros produtos como estanho dendrítico raspado das bordas da fita vão para a unidade de redução onde o estanho metálico de alta pureza é obtido por recuperação.

A eliminação da etapa de reposição do anodo torna possível a instalação de uma chaminé sobre a secção de deposição para despoluir o ambiente e evitar os transtornos causados pelos aditivos sublimados do eletrólito.

O processo de reposição de estanho é baseado na reação entre estanho metálico e oxigênio dissolvido no eletrólito de acordo com a reação 1.5:



A razão de dissolução do estanho metálico conforme a equação (1.5) é determinada pela razão de difusão do oxigênio dissolvido na superfície reativa do estanho metálico e é muito baixa sob condições normais. Para expor suficientemente a superfície reativa do estanho metálico, um leito fluidizado é utilizado.

A produção de estanho metálico é feita através da fundição do metal que em seguida é despejado num tanque em vibração, com o fundo perfurado permitindo a passagem de gotas de estanho para um tanque de água onde se solidificam.

Como não há descarte da solução, há economia de material de consumo e menor poluição das águas, porém o acúmulo de impurezas aumenta. O acúmulo de íons ferro, especialmente aquele causado

Esta circulação na superfície da tira de aço, resulta na deterioração do brilho da tira estanhada e no aumento do lodo.

Para completar a recirculação do eletrólito sem descarte, é necessário um sistema de purificação sem perda de materiais úteis.

O sistema de purificação desenvolvido é um sistema especial de troca de íons combinados com uma resina do tipo quelante (possui um grupo funcional $-N(CH_2-COOH)_2$) e tem características de adsorção seletiva, as quais asseguram a separação efetiva dos íons de estanho úteis, de outros (12,13).

1.4. Justificativas do trabalho

Apesar da ampla utilização das folhas de Flandres em diversos setores da indústria moderna, atualmente existem fatores forçando para que elas se tornem mais competitivas no mercado. Os Estados Unidos substituíram hoje quase que totalmente as embalagens de folhas de aço estanhadas pelas embalagens de alumínio. Essas últimas possuem excelente resistência à corrosão e melhores propriedades mecânicas na maior parte das vezes.

A diminuição da massa de revestimento de estanho é fator decisivo para baratear os custos e vários estudos neste sentido têm contribuído para que isto aconteça.

Um exemplo pode ser a nova técnica de soldagem de latas por resistência elétrica, que envolve um entrelaçamento das

partes que serão soldadas. Este método exige uma quantidade mínima de estanho livre quando comparada com o método tradicional (7). Isto gerou uma série de trabalhos tentando diminuir a quantidade de estanho depositada e abrangendo principalmente a formação da liga ferro-estanho após a refusão do revestimento (14,15).

Por outro lado, o próprio processo de eletrodeposição de estanho pode ser modificado sob alguns aspectos e tornar-se menos dispendioso. Uma técnica já utilizada e com bastante sucesso é a de anodos insolúveis (12,13).

Os anodos insolúveis usados neste sistema especialmente são os de titânio platinizado. Eles são fixos na célula e mantêm a distância constante e reduzida com a tira de aço, o que diminui o consumo de energia elétrica quando comparado ao sistema convencional. Também, como foi mencionado, ocorre a eliminação da etapa de reposição do anodo e torna possível a instalação de uma chaminé sobre a secção de deposição evitando a poluição do ambiente.

A vida do anodo é determinada pela espessura da camada de platina, pelo circuito elétrico em questão e pelos procedimentos de reposição. De acordo com resultados operacionais, os anodos platinizados com 3,5 μm de platina têm uma vida média de 10 meses (12).

Este trabalho será encaminhado no sentido de encontrar outros metais que possam ser utilizados como anodos insolúveis de

acordo com os objetivos descritos a seguir.

1.5. Objetivos do trabalho

Este trabalho tem por objetivo estudar e comparar o desempenho de alguns materiais metálicos que possam ser utilizados como anodos insolúveis, em lugar do anodo de titânio platinizado usado atualmente para eletrodeposição de estanho em chapas de aço carbono através do processo "Ferrostan"(11).

A escolha dos materiais que foram objetos de nossos estudos baseou-se em trabalhos anteriores sobre seu comportamento quanto à corrosão em diversos meios, principalmente meios ácidos; além disso considerou-se também as possibilidades de se obter amostras suficientes para os ensaios experimentais.

Para atingir o objetivo, a seguinte metodologia foi aplicada:

- estudo do comportamento dos materiais usados como anodos quanto à evolução do potencial em relação ao tempo, durante o processo de eletrodeposição;
- determinação da eficiência catódica do processo de deposição com anodos insolúveis através da dissolução anódica galvanostática do revestimento;
- ensaios gravimétricos para possibilitar o estudo do comportamento dos materiais usados como anodos quanto à corrosão no eletrólito, sem passagem de corrente elétrica; e

- levantamento das curvas de polarização anódica para possibilitar o estudo do comportamento dos materiais usados como anodos quanto à corrosão no eletrólito, com passagem de corrente elétrica.

1.6. Referências bibliográficas

- (1) LONG, J B. - Tin and its alloys. In:- Metals Handbook. 9^aed., vol.III, p.613.
- (2) TIN International, pub. ITRI, 1988, p.42.
- (3) THWAITES, D.R.R.- Tinplate and tin coating technology, Journal of Metals, p.42, agosto 1987.
- (4) BRESCIANI FILHO, E. - Seleção de metais não ferrosos, Ed. da UNICAMP, a ser editado.
- (5) HEDGES, E.S.- Tin and its alloys, 1^a ed., Londres, Edward Arnold Pub, 1960, cap.4.
- (6) idem, p.100.
- (7) BERTAZZOLI, R.- Modificação do processo de fabricação de folhas de Flandres através da inibição do crescimento da camada de liga Fe-Sn, Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Mecânica, UNICAMP, São Paulo, 1989, cap.1.
- (8) ROSAS, W.R.- Produtos siderúrgicos planos revestidos, Material didático para apresentação no curso "Siderurgia para não siderurgistas", ABM, Rio de Janeiro, 26 a 30 de outubro de 1987.

- (9) LINHA de estanhamento eletrolítico nº5, Publicação da Companhia Siderúrgica Nacional.
- (10) SILVA, P.- Estanhamento eletrolítico na usina de Volta Redonda, Boletim da ABM, São Paulo, pp. 331-354, julho 1957.
- (11) OPERATING manual for electroplating line.- United States Steel Corporation, 1970, pp.31-45.
- (12) SAKAI, K. et alii - Electro-tinning system using insoluble anodes only, First International Tinplate Conference, Londres, pp. 99-110, out. 1974.
- (13) SAITO, T.- Recent developments in electroplating of steel strip with the use of insoluble anodes, Third International Tinplate Conference, Londres, pp. 90-101, out.1976.
- (14) MORIYAMA, H. et alii - Characteristics of nickel- preplated, Third International Tinplate Conference, London, pp.214-226, 1984.
- (15) MOCHIZUKI, K. et alii - Development of lightly tin-coated steel with Ni-diffusion treatment for welded cans, Third International Tinplate Conference, London, pp.227-241, 1984.

Capítulo 2 - Fundamentos teóricos.

2.1. Introdução.

Este trabalho consistiu em estudar e comparar o desempenho de alguns materiais metálicos como possíveis substitutos do anodo insolúvel de titânio platinizado usado para eletrodeposição de estanho em chapas de aço carbono. O processo utilizado é chamado comercialmente de "Ferrostan", cujo eletrólito é baseado em ácido fenolsulfônico e sulfato de estanho.

Os materiais usados na confecção dos eletrodos devem satisfazer os requisitos básicos de um material próprio para anodo insolúvel que são: excelente resistência à corrosão ao meio em que será exposto (eletrólito), e polarização mínima assegurando altas densidades de corrente a baixos sobrepotenciais. A escolha desses materiais, em princípio, esteve baseada na pesquisa bibliográfica sobre seu comportamento quanto à corrosão em diversos meios e na disponibilidade de se conseguir amostras para a realização dos experimentos.

Os fatores de comportamento dos anodos insolúveis que foram observados, basearam-se na efetiva deposição de estanho sobre as chapas de aço-carbono, no desempenho quanto a resistência à corrosão e na potência gasta durante o processo.

De acordo com os resultados encontrados na literatura sobre resistência à corrosão em diversos meios (1-6), os materiais

escolhidos para o estudo experimental foram: o nióbio, o titânio e uma liga de ferro contendo alto teor de silício, conhecida pelo nome comercial de "Duriron".

Assim sendo, como fundamentos teóricos, exporemos os princípios básicos da eletrodeposição e eletrodissolução de metais que foram utilizados neste trabalho como ferramenta de análise. As relações obtidas entre corrente e potencial são derivadas da equação de Butler-Volmer que foi utilizada para interpretação das técnicas de deposição, dissolução anódica e polarização anódica dos eletrodos. Por este motivo será deduzida neste capítulo.

Para interpretar o comportamento específico de cada material de anodo no eletrólito, descreveremos os princípios de funcionamento dos anodos insolúveis e as propriedades dos materiais utilizados como anodos.

2.2. Comportamento de um metal em soluções eletrolíticas. Potencial de eletrodo.

A imersão de um metal, sob a forma de lâmina, placa, barra, fio, etc. numa solução eletrolítica acarreta o estabelecimento de uma diferença de potencial entre as duas fases, a sólida e a líquida.

De uma maneira mais específica, o eletrodo é o sistema formado pelo metal e pela solução eletrolítica vizinha ao metal.

O eletrodo constituído por um metal puro, imerso numa solução que contém os íons deste metal num estado de oxidação bem definido, é classificado como eletrodo de primeira espécie e representado por M / M^{n+} .

O sistema constituído pelo metal e a solução tende a evoluir espontaneamente de modo a atingir um estado de equilíbrio. Daí, se estabelece uma diferença de potencial entre as camadas de cargas elétricas de sinais opostos, que existem na interface metal-solução. Esta teoria admite que, num determinado momento, o metal pode apresentar uma carga elétrica numa região de sua superfície que apresente deficiência ou excesso de elétrons. A região da interface, que pertence à solução, contém moléculas do eletrólito na forma de dipolos. Estes dipolos se orientam na interface de acordo com o sinal da carga existente na superfície metálica e nela ficam adsorvidos. Na superfície metálica ficam também adsorvidos alguns íons existentes na solução, seja do metal ou do solvente. Alguns íons do metal existentes na solução, que não estão adsorvidos, ficam livres e outros ficam solvatados, isto é, ficam envolvidos pelas moléculas polares do solvente e se situam em regiões mais afastadas da superfície metálica. Esta situação constitui uma dupla camada em estado de equilíbrio dinâmico de modo a não interferir no prosseguimento da transferência de carga elétrica até que o equilíbrio seja perturbado.

Resumindo, encontramos o seguinte:

- quando o potencial dos íons metálicos na rede cristalina do metal for maior que o potencial dos íons metálicos em solução, haverá a tendência espontânea da passagem daqueles íons para a solução e a lâmina metálica ficará com um excesso de carga elétrica negativa, pois os elétrons não podem existir livres na solução e permanecem no metal. O potencial elétrico da lâmina diminui e a passagem de íons metálicos para a solução torna-se mais difícil. A transferência desses íons prosseguirá até que o potencial do metal da lâmina tenha diminuído o suficiente para ser igual ao dos íons em solução com sinal oposto; nestas circunstâncias, o metal terá adquirido um potencial elétrico negativo em relação à solução:

- quando ao contrário do caso anterior, o potencial dos íons metálicos em solução for maior que o dos íons na lâmina, ocorre a reação inversa: os íons em solução passam para a lâmina, que fica com excesso de carga positiva e com o potencial elétrico mais elevado. A transferência de íons prosseguirá até que se tenha novamente atingido o equilíbrio, com a igualdade de potencial entre o metal e a solução (com sinais opostos); neste estado, o potencial elétrico da lâmina é positivo em relação à solução:

- se desde o início do processo, o potencial da lâmina for igual ao da solução, não haverá transferência de íons de uma fase para a outra.

Exceto neste último caso, haverá sempre o estabelecimento da igualdade do potencial eletroquímico entre o metal e a solução.

Esta diferença de potencial é o potencial de equilíbrio reversível. Nas condições padrão (25°C, 1 atm e o metal imerso numa solução de seus próprios íons, com atividade igual a 1) este potencial é chamado de potencial padrão (E_0), que pode ser determinado através da equação de Nernst (Eq. 2.4).

Se uma corrente circular por esse eletrodo, o potencial variará, e o novo valor de potencial E dependerá da corrente aplicada. A diferença entre os dois potenciais é conhecida como sobrepotencial (η):

$$\eta = E - E_0 \quad (2.1)$$

Quando dois metais diferentes são ligados e mergulhados em um eletrólito estabelece-se uma diferença de potencial entre os eletrodos resultantes. Fechando-se o circuito externo observa-se uma diminuição dessa diferença de potencial com o tempo. O potencial do anodo se aproxima ao do catodo e o do catodo se aproxima ao do anodo. É a polarização anódica no anodo e polarização catódica no catodo.

As causas dessa variação podem ser diversas, podendo-se citar entre elas: as reações secundárias que conduzem à formação de películas protetoras; reforço das películas existentes ou a destruição delas; fenômenos de adsorção de gases contidos na solução ou de outras substâncias; e o estabelecimento de um estado estacionário que pode ser provocado pela saturação da solução nas vizinhanças do eletrodo ou pela diminuição da concentração de uma espécie iônica que se deposita ou desprende

no catodo.

A relação entre a polarização de um metal e a densidade de corrente elétrica correspondente foi estabelecida por Tafel (7) e expressa pela equação (2.2):

$$E - E_{eq} = \eta = a + b \log i \quad (2.2)$$

onde:

E = potencial do metal no eletrólito numa dada condição (V)

E_{eq} = potencial de repouso ou equilíbrio do mesmo metal no mesmo eletrólito (V).

η = sobrepotencial (medida da polarização anódica ou catódica) (V).

a e b = constantes que podem ser obtidas experimentalmente.

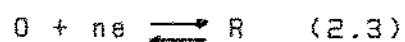
i = densidade de corrente elétrica (A/m^2).

No item 2.3 será colocado sob a forma de equações as principais reações que ocorrem nos eletrodos.

2.3. Principais reações de eletrodo.

2.3.1. Equação de Butler-Volmer (4).

Seja a equação a seguir:



Esta equação traduz o equilíbrio entre a espécie oxidada (O) e a reduzida (R). Para uma reação de eletrodo, o equilíbrio é caracterizado pela equação de Nernst, que liga o potencial de

eletrodo às concentrações dos participantes:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{C_{O}^*}{C_{R}^*} \quad (2.4)$$

onde:

C_{O}^* e C_{R}^* = concentrações dos participantes (moles/l)

E_0 = potencial formal padrão de eletrodo (V)

R = constante geral do gases ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)

T = temperatura absoluta (K)

F = constante de Faraday ($A \cdot s \cdot mol^{-1}$)

n = número de elétrons trocados

Considerando a equação (2.3), a reação direta ocorre a uma velocidade v_d que deve ser proporcional à concentração de O na superfície do eletrodo. A concentração de O a uma certa distância x da superfície num dado instante de tempo t é expressa como $C_O(x,t)$. Portanto a concentração na superfície do eletrodo será $C_O(0,t)$. A constante de equilíbrio (K) é a constante de proporcionalidade entre a velocidade da reação direta e a concentração da espécie oxidada (O) de maneira que:

$$v_d = k_d \cdot C_O(0,t) = \frac{i_c}{n \cdot F \cdot A} \quad (2.5)$$

onde:

v_d = velocidade da reação catódica ($mol \cdot s^{-1} \cdot cm^{-2}$)

k_d = constante de velocidade ($cm \cdot s^{-1}$)

i_c = corrente catódica (A)

n = elétrons por molécula ou átomo reduzido

F = constante de Faraday (A.s)

A = área do eletrodo (cm^2)

$C(o,t)$ = concentração na superfície do eletrodo

Analogamente a reação inversa pode ser equacionada como:

$$v_i = k_i \cdot O_R(o,t) = \frac{i_a}{n \cdot F \cdot A} \quad (2.6)$$

onde i_a é a corrente anódica.

A velocidade global do processo será:

$$v = v_d - v_i = k_d \cdot C_o(o,t) - k_i \cdot O_R(o,t) = \frac{i}{n \cdot F \cdot A} \quad (2.7)$$

e daí,

$$i = i_c - i_a = n \cdot F \cdot A \cdot [k_d \cdot C_o(o,t) - k_i \cdot O_R(o,t)] \quad (2.8)$$

Nas reações de eletrodo, podemos controlar a diferença de potencial e podemos determinar a maneira pela qual i depende do potencial. Da teoria do complexo ativado k_d e k_i pode ser escritos como (1):

$$k_d = k_o \cdot \exp [-\alpha \cdot n \cdot F \cdot (E - E_o)] \quad (2.9)$$

$$k_L = k_o \cdot \exp. \{ (1-\alpha) \cdot n \cdot f \cdot (E - E_o) \} \quad (2.10)$$

onde:

α = coeficiente de transferência (adimensional)

k_o = constante padrão de velocidade ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)

E = fem da reação (V)

E_o = potencial formal padrão de eletrodo (V)

E sendo, $f = \frac{F}{RT}$, onde:

F = constante de Faraday ($\text{A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}$)

R = constante geral dos gases ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

T = temperatura absoluta (K)

e substituindo as equações (2.9) e (2.10) na equação (2.8), obtemos:

$$i = n \cdot F \cdot A \cdot k_o \{ C_o(o,t) \cdot \exp. [-\alpha \cdot n \cdot f \cdot (E - E_o)] - C_R(o,t) \cdot \exp. [(1-\alpha) \cdot n \cdot f \cdot (E - E_o)] \} \quad (2.11)$$

que é uma das formas da equação de Butler - Volmer (1).

Se há equilíbrio então $i_c = i_a$, a corrente total i é nula e a equação (2.11) torna-se:

$$\begin{aligned} C_o(o,t) \cdot \exp. [-\alpha \cdot n \cdot f \cdot (E_{eq} - E_o)] &= \\ = C_R(o,t) \cdot \exp. [(1 - \alpha) \cdot n \cdot f \cdot (E_{eq} - E_o)] &\quad (2.12) \end{aligned}$$

ou ainda

$$\frac{C_o(o,t)}{C_R(o,t)} = \exp [n.f.(E_{eq} - E_o)] \quad (2.13)$$

Observando-se a equação (2.13), notamos que ela é a própria equação de Nernst, equação (2.4), na forma exponencial .

Quando a corrente catódica é igual à corrente anódica (corrente total nula) esta é chamada de corrente de troca (i_o) que será:

$$i_o = n.F.A.k_o.C_o^* \exp.[-\alpha.n.f.(E_{eq} - E_o)] \quad (2.14)$$

Se ambos os lados de (2.13) forem elevados a $-\alpha$, obtemos:

$$\exp.[-\alpha.n.f.(E_{eq} - E_o)] = \frac{C_o^{* -\alpha}}{C_R^*} \quad (2.15)$$

Substituindo (2.15) em (2.13), conseguimos:

$$i_o = n.F.A.k_o.C_o^{*(1-\alpha)} . C_R^{*\alpha} \quad (2.16)$$

A corrente de troca é proporcional a k_o , e pode ser substituída por k_o nas equações da cinética. Para o caso particular onde $C_o^* = C_R^* = C$,

$$i_o = n.F.A.k_o.C \quad (2.17)$$

Frequentemente a corrente de troca é relacionada a alguma unidade de área e torna-se densidade de corrente de troca,

$$i_o = i_o/A.$$

Uma vantagem de se trabalhar com i_o em vez de k_o é que a corrente pode ser descrita em termos do desvio do potencial de equilíbrio, que é o sobrepotencial η .

Dividindo a equação (2.11) pela equação (2.16) temos:

$$\frac{i}{i_o} = \frac{C_o(o,t) \cdot \exp[-\alpha \cdot n \cdot f \cdot (E - E_o)]}{C_o^* (1-\alpha) \cdot C_R^* \alpha} - \frac{C_R(o,t) \cdot \exp[(1-\alpha) \cdot n \cdot f \cdot (E - E_o)]}{C_o^* (1-\alpha) \cdot C_R^* \alpha} \quad (2.18)$$

ou

$$i = \frac{C_o(o,t)}{C_o^*} \cdot \exp[-\alpha \cdot n \cdot f \cdot (E - E_o)] \cdot \left(\frac{C_o^*}{C_R^*}\right)^\alpha - \frac{C_R(o,t)}{C_R^*} \cdot \exp[(1-\alpha) \cdot n \cdot f \cdot (E - E_o)] \cdot \left(\frac{C_o^*}{C_R^*}\right)^{-(1-\alpha)} \quad (2.19)$$

As razões $(C_o^* / C_R^*)^\alpha$ e $(C_o^* / C_R^*)^{-(1-\alpha)}$ são calculadas a partir das equações (2.13) e (2.16) e por substituição em (2.19), obtemos:

(2.20)

$$i = i_o \left\{ \frac{C_o(o,t)}{C_o^*} \cdot \exp[-\alpha \cdot n \cdot f \cdot \eta] - \frac{C_R(o,t)}{C_R^*} \cdot \exp[(1-\alpha) \cdot n \cdot f \cdot \eta] \right\}$$

onde $\eta = E - E_o$ é o sobrepotencial.

A equação (2.20), conhecida como equação corrente-sobrepotencial é também outra forma da equação de Butler - Volmer. Se observarmos o primeiro termo percebemos que ele descreve a componente catódica da corrente a qualquer potencial e o segundo dá a contribuição anódica.

A figura 2.1 mostra o comportamento desta equação. A linha cheia mostra a corrente total que é a soma das componentes anódicas (i_a) e catódica (i_c) que são representadas em linhas tracejadas. Para sobrepotenciais mais altos a componente anódica torna-se uma contribuição desprezível na região catódica e vice-versa. Caminhando-se na direção oposta ao potencial de equilíbrio a corrente aumenta rapidamente por causa do comportamento da equação (2.20). mas para altos valores de η a corrente atinge um valor limite (i_l). Neste ponto a reação de eletrodo atinge sua maior velocidade possível e a corrente é limitada pela transferência de massa e não pelos parâmetros cinéticos. Os fatores exponenciais da equação (2.19) são então mantidos sob controle pelos fatores $C_o(o,t)/C_o^*$ e $C_R(o,t)/C_R^*$ (8).

Durante a deposição de um metal em altos valores de sobrepotencial e em condições de agitação do eletrólito tais que $C_o(o,t) = C_o^*$ a equação (2.20) transforma-se em:

$$i = i_o \cdot \exp \alpha n f \eta \quad (2.21)$$

que fornece a relação entre potencial e corrente para todos os processos parciais que concorrem durante a eletrodeposição. Esta

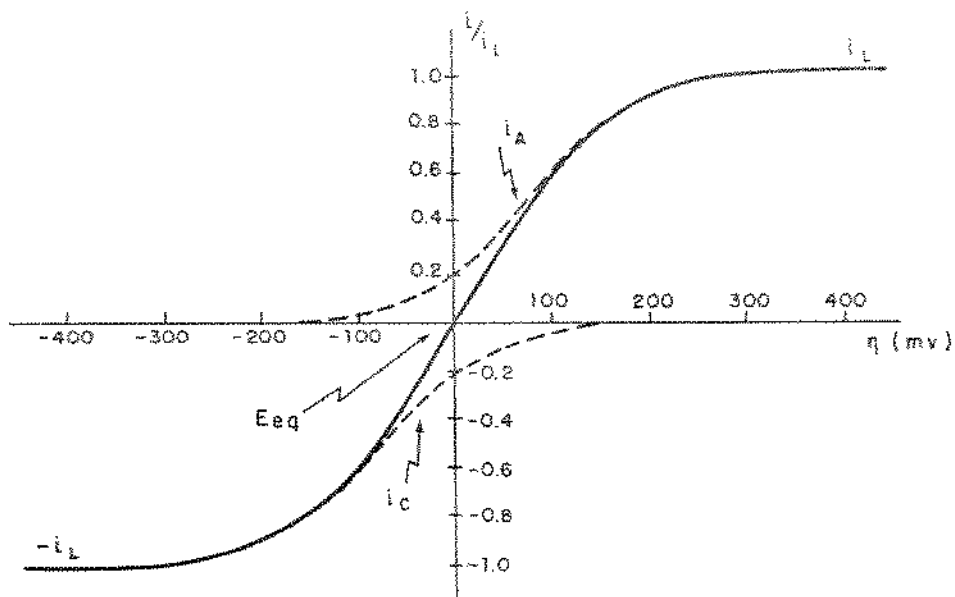


Figura 2.1: Curvas de corrente-potencial para um sistema $O + ne R$ com $\alpha = 0,5$, $n = 1$, $T = 298$ K, $i_{ic} = -i_{ia} = i_l$ e $i_o/i_l = 0,2$ (8).

equação pode ser escrita como:

$$\eta = \frac{RT \cdot \ln i_0}{\alpha n F} + \frac{RT \cdot \ln i}{\alpha n F} \quad (2.22)$$

A expressão (2.22) é conhecida como equação de Tafel que apresenta uma relação linear entre o sobrepotencial aplicado e o log da corrente durante uma polarização anódica ou catódica num meio qualquer. é a própria equação (2.2), cujas constantes podem ser identificadas como:

$$a = \frac{2,3 \cdot RT}{\alpha n F} \log i_0 = \frac{0,05191 \cdot \log i_0}{\alpha n} \quad (\text{a } 25^\circ\text{C}) \quad (2.23)$$

$$b = \frac{2,3 \cdot RT}{\alpha n F} = \frac{-0,0591}{\alpha n} \quad (\text{a } 25^\circ\text{C}) \quad (2.24)$$

A equação de Tafel é válida quando, durante uma polarização catódica, a contribuição anódica para a corrente total não ultrapassa 1% e vice-versa. Neste caso teremos que ter

$$\exp \frac{(1 - \alpha) n F \eta}{-\alpha n F \eta} = \exp (n F \eta) < 0,01 \quad (2.25)$$

o que implica que a 25°C

$$\eta > \frac{0,118}{n} \quad \text{V} \quad (2.26)$$

Isto significa que devemos esperar a linearidade prevista pela equação (2.23) para valores de sobrepotenciais maiores que o valor estimado em (2.26) (4).

2.4. Dissolução anódica galvanostática de metais eletrodepositados

A técnica de dissolução anódica galvanostática consiste em aplicar uma corrente anódica constante e acompanhar a evolução do potencial com o tempo. Teoricamente o potencial permanece constante durante a dissolução de um metal ou uma fase da liga, apresentando um patamar num gráfico de potencial em função do tempo. Para uma mesma corrente aplicada o potencial variará quando esgotado um metal ou liga e se iniciar a dissolução de outro.

Cada patamar significa uma certa corrente aplicada num intervalo de tempo permitindo também o cálculo da carga transferida para a dissolução (9,10).

Esses conceitos serão usados para o cálculo da massa de estanho que se depositou sobre as chapas de aço carbono.

2.5. Eletrodeposição usando anodos insolúveis

Os revestimentos metálicos são usados geralmente quando se deseja proteção contra corrosão, superfície lisa e brilhante para fins decorativos e aumento da resistência ao desgaste.

O processo de eletrodeposição é comumente utilizado para este fim porque se consegue revestimentos muito finos e relativamente livres de poros. Neste processo, o material a ser protegido é colocado como catodo de uma célula eletrolítica onde

o eletrólito contém sal do metal a ser usado no revestimento, podendo o anodo ser ou não do metal a ser depositado.

A espessura da película e suas propriedades dependem: da densidade de corrente aplicada, da concentração de sais, da temperatura do banho, da presença de aditivos e da natureza do metal base (catodo) (11).

No presente estudo, os revestimentos de estanho sobre aço-carbono foram obtidos através das técnicas de eletrodeposição com utilização de anodos insolúveis em lugar de anodos consumíveis de estanho.

Eletrodos insolúveis ou inertes são aqueles cuja principal função ou melhor, a única função é a de completar o circuito elétrico numa célula eletrolítica. Para isso é necessário que eles sejam bons condutores e sejam inatacáveis pela solução com ou sem passagem de corrente elétrica. Os eletrodos insolúveis são usados na forma de anodos para a eletrodeposição e, nesse caso, ocorre a liberação de oxigênio ou outro gás, por exemplo, cloro num eletrólito com cloretos. O anodo insolúvel tende a oxidar determinados constituintes do banho como agentes orgânicos e cianeto.

As reações reversíveis que ocorrem nos anodos insolúveis tendem a elevar a tensão na célula, acima da requerida para os anodos solúveis operando nas mesmas condições. O anodo ideal é aquele em que a polarização é mínima, assegurando alta densidade de corrente a baixos sobrepotenciais (12).

Os anodos são geralmente confeccionados com metais passivos, isto é, que formam uma película de óxido protetor na superfície, separando-os do contato direto com o eletrólito.

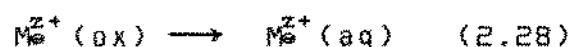
A figura 2.2 mostra um modelo de anodo metálico passivado em contato com um eletrólito.

O filme de óxido não tem estequiometria constante. Uma região rica em metal adjacente à superfície do metal e rica em oxigênio adjacente à superfície do óxido deve ser esperada.

Sob fluxo de corrente, somente elétrons devem ser transferidos para o eletrólito. As densidades de corrente parciais para o metal e íons oxigênio que constituem a rede de óxido, devem aproximar-se de zero, isto é:

$$j_e \gg j_{M^{z+}}, j_{O^{2-}} \quad (2.27)$$

Se esta condição for atingida, a estabilidade eletroquímica do anodo será excelente. Por outro, se houver desgaste do anodo será consequência da soma das reações, (2.28) e (2.29), de transferência de íons.



A figura 2.3 procura explicar esses mecanismos de transferência.

Pelo mecanismo (A), os íons metálicos atravessam o filme de óxido e entram através da interface 2 (óxido/solução) indo para solução; pelo mecanismo (B), tanto os íons metálicos, quanto os íons oxigênio invadem o filme de óxido, aumentando a sua

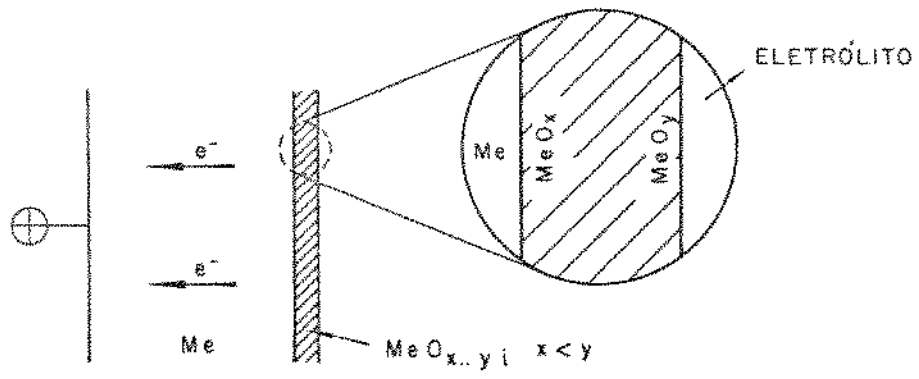


Figura 2.2: Camada modelo de um anodo metálico passivado (5).

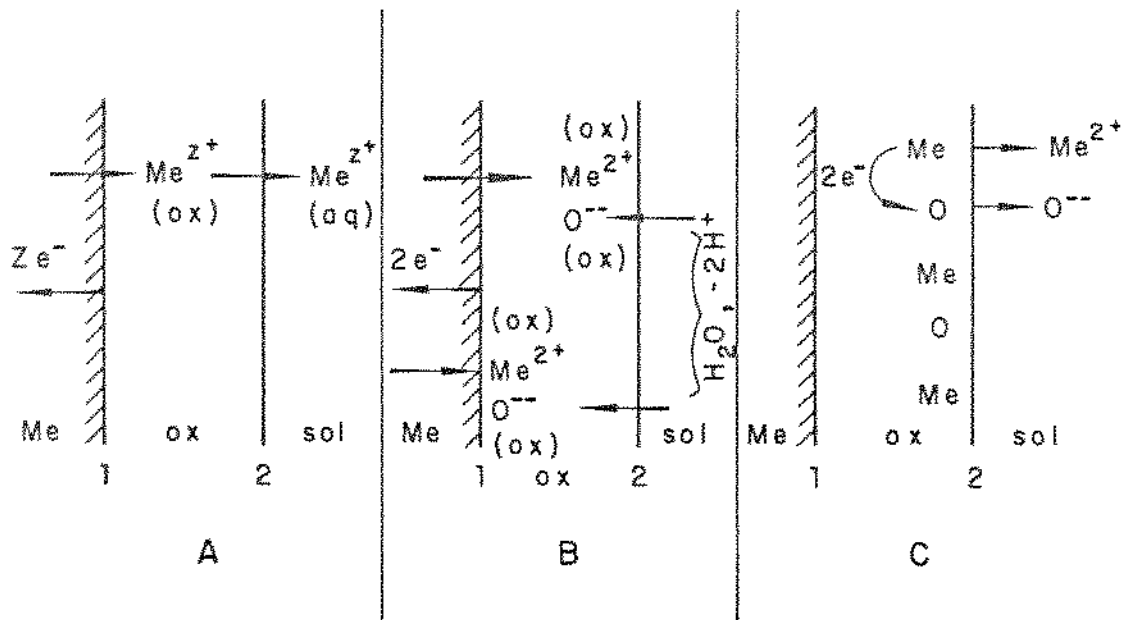


Figura 2.3: Representação esquemática dos mecanismos de desgaste de anodos do tipo metal passivado (5).

espessura. De acordo com o mecanismo (C), o filme de óxido gerado inicialmente sobre a superfície do metal dissolve-se quimicamente e o metal despassiva-se.

No caso de transporte de íons através do filme (mecanismos (A) e (B)), a barreira de energia eletroquímica entre as posições estáveis na rede de óxido é modificada por um vetor campo elétrico \mathcal{E} , que é introduzido pela densidade de corrente j ou pela aplicação de uma diferença de potencial ΔE na camada de óxido de espessura d :

$$\mathcal{E} = \frac{\Delta E}{d} = j\rho \quad (2.30)$$

onde ρ é a resistividade do material. A barreira de energia eletroquímica torna-se assimétrica e a migração de íon inicia-se na direção do campo elétrico. Obviamente campos elétricos intensos são possíveis somente em camadas passivas com resistividade elétrica relativamente alta.

Em filmes amorfos e com média resistividade elétrica, a transferência de íons fica desordenada.

Existem metais, no entanto, que formam camadas porosas as quais não oferecem proteção total e possuem uma intercamada fina e coesa que age como um filme protetor.

Se o eletrólito contiver espécies que atacam a camada passiva, estas podem atravessar a camada ativa através dos poros e destruir a intercamada passiva provocando corrosão sob a forma de pites.

A estabilidade química e eletroquímica de um anodo metálico, que necessita de uma longa vida útil, é conseguida por meio de uma apropriada composição da camada passiva de óxido.

Os filmes de óxido devem ser bem aderentes, não porosos e o nível de condutividade eletrônica deve ser tão alto quanto possível, não somente para exceder a contribuição iônica, mas também para prevenir o estabelecimento de campo elétrico muito intenso onde os íons podem tornar-se móveis (10,11).

2.6. Filmes de óxidos induzidos por polarização anódica.

Todos os metais exceto ouro, são instáveis à temperatura ambiente, em contato com o oxigênio e à pressão atmosférica; termodinamicamente, tendem a formar óxidos.

Metais como alumínio, titânio e tântalo tendem a deslocar o hidrogênio da água e produzir um sal ou óxido. Estas reações geralmente ocorrem a altas velocidades. Como exemplo, podemos citar o caso do tântalo que é muito solicitado para uso em meios corrosivos porque forma rapidamente uma camada espessa de óxido insolúvel ou fracamente solúvel que o separa do meio protegendo-o de novos ataques químicos. Nesse caso, como explicado no ítem 2.5, as reações só podem ocorrer por difusão ou migração de metal ou oxigênio através do filme porém, esses processos são lentos.

Por outro lado, se o metal revestido com óxido for usado como anodo de uma célula eletrolítica (em uma solução que não

dissolve o óxido) e uma corrente elétrica for aplicada, cria-se um campo eletrostático e isto provoca o crescimento contínuo do filme de óxido por provocar o movimento de íons metálicos ou oxigênio através do filme. O campo elétrico modifica a barreira de energia química entre as posições estáveis na rede de óxido, tornando-a assimétrica e a migração de íons inicia-se na direção do campo (4,15).

O crescimento de filmes de óxidos anódicos é então essencialmente um problema de condução iônica em campos elétricos de grande intensidade, acrescido pela presença de duas interfaces, metal/óxido e óxido/solução, nas quais os processos de transferência devem ocorrer.

Grande parte dos trabalhos de pesquisa relacionados com o crescimento de filmes de óxidos anódicos é dedicada aos chamados metais do tipo válvula, dos quais tântalo é o exemplo extremo. Com esses metais, um filme de óxido está sempre presente (16). A denominação eletrodo do tipo válvula é devida à natureza retificadora do filme de óxido para as reações de oxidação, criando, portanto, uma barreira para posterior dissolução do metal através do filme. Os referidos filmes são conhecidos como filmes do tipo barreira (17).

Como exemplos de metais que formam filmes de óxidos de alta resistência, ou seja, metais do tipo válvula podemos citar: nióbio, alumínio, tungstênio, bismuto e antimônio. Outros elementos como berílio, magnésio, silício, germânio, estanho,

titânio e urânio são algumas vezes incluídos na classificação, dependendo do comportamento de seus filmes de óxido em determinados meios (16).

Os subítens 2.6.1 e 2.6.2 serão dedicados ao estudo do comportamento, em diversos meios, do nióbio e do titânio respectivamente, por se tratarem de metais escolhidos para os ensaios experimentais neste trabalho, e serem classificados como metais do tipo válvula.

2.6.1. Nióbio usado como anodo de uma célula eletrolítica.

A escolha do nióbio para ser usado como anodo insolúvel neste trabalho se deu pelas informações adquiridas à respeito de sua alta resistência à corrosão em muitos meios aquosos comuns (1-3), o que pode ser confirmado observando-se a tabela 1.

A oxidação anódica do nióbio é de grande interesse científico e tecnológico, assim como no caso do tântalo e do alumínio, devido a utilização dos filmes anódicos desses metais em capacitores eletrolíticos, na preparação de filmes de semi-condutores e no crescimento de filmes protetores e decorativos.

Os filmes anódicos dessa classe de metais podem ser classificados como não porosos (denominados óxidos do tipo barreira) ou porosos. O nióbio é um metal sobre o qual há a possibilidade de formação de filmes anódicos do tipo barreira ou

seja, nióbio é um metal do tipo válvula.

A análise de diversas fases do crescimento do óxido sobre a superfície do nióbio é de extrema importância para que se obtenha um perfil do comportamento do metal quando anodizado.

A figura 2.4 (17) mostra a dependência da tensão de formação do óxido (E_f) em função do tempo de anodização (t) de um eletrodo de nióbio em solução de ácido bórico. Em todas as curvas observando-se primeiramente uma região linear que é característica do processo de formação de um filme de óxido do tipo barreira. Nesta região, surgem cores de interferência sobre a superfície do nióbio, indicando um aumento contínuo da espessura do filme. Após esta região, E_f desvia-se do comportamento linear, representando o início do processo de ruptura do filme ("breakdown"), caracterizado por uma flutuação no valor de E_f . A primeira flutuação assinalada na figura 2.4 é denominada de "tensão de primeira faísca", E_{f_1} . Após variações instantâneas no valor de E_f , este tende a um valor constante de potencial com o tempo, denominado de tensão de ruptura (E_B).

Verificamos também que uma diminuição no valor da densidade de corrente acarreta um decréscimo da velocidade de crescimento do óxido na região linear (13,17).

Existem muitos fatores que influenciam os fenômenos de ruptura do filme de acordo com o tipo de filme (18). No caso dos filmes anódicos do tipo barreira, estes fenômenos somente são influenciados por alguns deles. A tensão de ruptura (E_B), por

Tabela 1: Resistência à corrosão (desgaste em g/m².dia) (4)

Solução	Temp. (°C)	Ensaio (dias)	Ta	Metal		
				Nb	Zr	Ti
HCl 18%	14-26	36	0	0,000	0,004 ^a	14,100
HCl conc.	14-26	36	0	0,070 ^b	0,036	220,600
HCl conc.	110	7	0	2,340 ^b	0,850	-----
HNO ₃ conc.	19-26	36	0	0,000	0,000	0,016
HNO ₃ +HCl 1:2	19-26	35	0	0,012	c	0,066
HNO ₃ +HCl 1:2	50-60	1	0	0,540	c	-----
H ₂ SO ₄ 50%	19-26	35	0	-----	0,000	0,664
H ₂ SO ₄ 20%	45-100	4	0	0,012	0,031	-----
H ₂ SO ₄ conc.	19-26	36	0	0,012	c	14,790
H ₂ SO ₄ conc.	145	30	0	105,300	c	c
H ₃ PO ₄ 85%	19-26	36	0	0,012	0,004 ^c	2,130
FeCl ₃ 10%	19-26	36	0	0,000	0,140 ^c	0,019

- a- fragiliza
- b- rugoso
- c- ataque forte

exemplo, parece não ser afetada pela densidade de corrente, temperatura, topografia e método de pré-tratamento da superfície, condições de agitação do eletrólito e história da formação do filme anódico. Com isso, embora existam diferenças e contradições neste sentido (19), somente a natureza do metal anodizado e a composição e concentração do eletrólito provavelmente influenciem

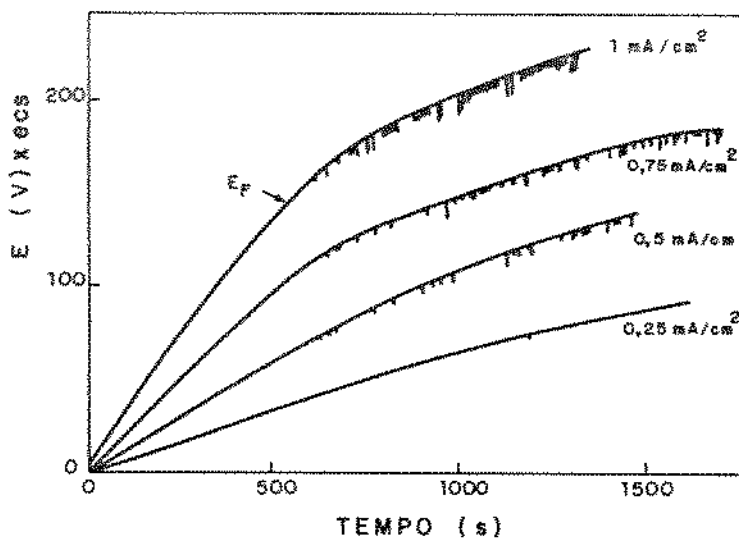


Figura 2.4: Variação da tensão de formação em função do tempo durante a oxidação do nióbio em solução aquosa de H_3BO_3 (0,5 N), a várias densidades de corrente. $T = 24 \text{ }^\circ\text{C}$ com agitação constante do eletrólito. Nióbio polido em lixa 400 e decapado (17).

o fenômeno de ruptura do filme ("breakdown").

Para se identificar o fenômeno de "breakdown" elétrico em um metal sendo anodizado galvanostaticamente estabeleceu-se alguns critérios como: aparição de faíscas visíveis, queda na subida constante do potencial, alcance de um máximo de tensão, ocorrência de sons audíveis de crepitação, rápida flutuação da tensão e aumento abrupto do número de pulsos de alta frequência no circuito do anodo.

Estes fenômenos podem ser explicados pelo modelo de Ikonopisov (20): o "breakdown" elétrico é causado pela constante injeção de elétrons do eletrólito no filme anódico até atingir um número suficiente para causar um aumento na corrente elétrica acima de um valor crítico, específico para cada óxido e em seguida o fenômeno de ruptura do filme é desencadeado.

Nigam et alii (19), discordam parcialmente desta teoria e afirmam que sua principal limitação é o não conhecimento exato do mecanismo de introdução do elétron do eletrólito no filme de óxido e afirma que a tensão de "breakdown" (E_B) depende da concentração, composição, temperatura do eletrólito e densidade de corrente empregada para anodização e que o critério usado para observar E_B é a evolução de gás na superfície do filme de óxido a qual faz com que a tensão fique estática por algum tempo (19).

No capítulo destinado à análise dos resultados experimentais usaremos essas informações para explicar o comportamento do nióbio utilizado como anodo no processo de eletrodeposição de

estanho.

2.6.2. Titânio usado como anodo de uma célula eletrolítica.

Titânio é um metal reativo que forma um filme de óxido protetor impedindo sua corrosão em muitos meios agressivos quimicamente.

O filme de óxido forma-se instantaneamente quando a superfície metálica limpa é exposta ao ar ou outro meio próprio à oxidação. Seu crescimento é acelerado sob condições fortemente oxidantes como ar aquecido, polarização anódica em algum eletrólito ou agentes oxidantes como ácido nítrico e outros.

A composição deste filme varia de TiO_2 na superfície, para TiO_3 e para TiO na interface com o metal. Um estudo da resistência à corrosão do titânio é basicamente um estudo das propriedades do filme de óxido.

A tabela 2 cita alguns exemplos de resistência à corrosão do titânio em determinados meios aquosos (4).

Como já citado no subítem 2.6.1, o titânio sob alguns aspectos, comporta-se como um típico metal válvula, sendo o crescimento do filme de óxido realizado através da migração de íons; porém, esse filme difere sob um importante aspecto dos filmes de óxido do tipo barreira formados por exemplo, sobre alumínio e nióbio: é menos estável. Sua estrutura cristalina

Tabela 2: Resistência à corrosão do titânio em meios aquosos (4)

Meio	Temperatura (°C)	Vel. de Corrosão (mm/ano)
HNO ₃ (90%)	116	3,8000 - 13,2000
HNO ₃ (90%)	135	17,2000 - 73,7000
HNO ₃ (90%)	154	18,3000 - 73,7000
CrO ₃ (20%)	21	0,1020 máx.
CrO ₃ (10%)	ebulição	< 0,1270
CrO ₃ (20%)	25	nenhuma
H ₂ SO ₄ (20%)	99	> 61,8000
H ₂ SO ₄ (6%)	25	0,0005
NaOH (40%)	66	0,0380
NaOH (75%)	121	0,0330
NaOH (25%)	108	0,3000

sofre alterações durante os fenômenos de ruptura do filme de óxido ("breakdown") quando o metal está sendo anodizado (21-23). Apesar de não estar firmemente estabelecido, a estrutura dos filmes finos de óxido sobre titânio ocorre em uma ou mais das três formas: rutilo, anatásio e brookita (24).

Deiplancke e Winand (25) realizaram um estudo sobre a anodização galvanostática do titânio utilizando como eletrólito, ácido sulfúrico 1M, no intervalo de temperatura de 25 a 75°C e concluíram que ocorrem dois tipos de comportamento eletroquímico.

A altas densidades de corrente corresponde ao comportamento clássico dos metais válvula caracterizado pela ruptura do filme de óxido acompanhada de faiscamento e flutuação da tensão. Abaixo de um certo valor de densidade de corrente, dependendo da temperatura do eletrólito, este efeito da ruptura não é mais observado.

Em resumo, o titânio apresenta características próprias dos metais válvula, porém, certas propriedades de seu óxido, como grau de cristalinidade e constante dielétrica, mostram uma incomum e forte dependência da velocidade de reação sobre a qual é formado (21).

2.7. Liga de ferro com alto teor de silício usada como anodo de uma célula eletrolítica.

Além de nióbio e titânio, materiais puros, realizamos ensaios com um material composto conhecido comercialmente pelo nome de "Duriron". Trata-se de uma liga de ferro com alto teor de silício, combinada com pequenas quantidades de outros elementos químicos como manganês, enxofre, fósforo, níquel, cromo e molibdênio.

O conteúdo normal de silício encontrado no ferro fundido (aproximadamente 3%) tem pouco efeito em sua resistência à corrosão. Em ligas contendo grandes quantidades de silício, contudo, este último é responsável pelo desenvolvimento de um

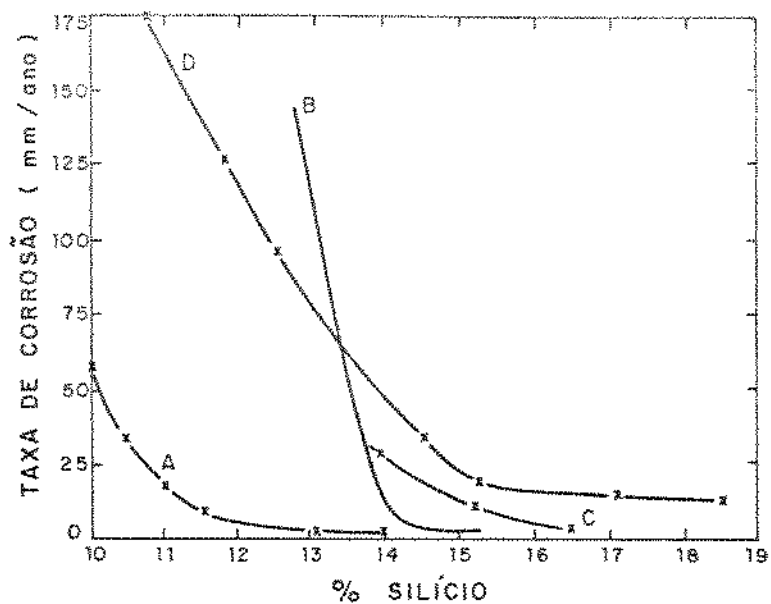


Figura 2.5: Dependência da resistência à corrosão da liga de ferro/silício em função do teor de silício (5).

Curva A: HNO_3 70% (ponto ebulição)

Curva B: H_2SO_4 20% (ponto de ebulição)

Curva C: HNO_3 10% (ponto ebulição)

Curva D: HCl 10% (80°C)

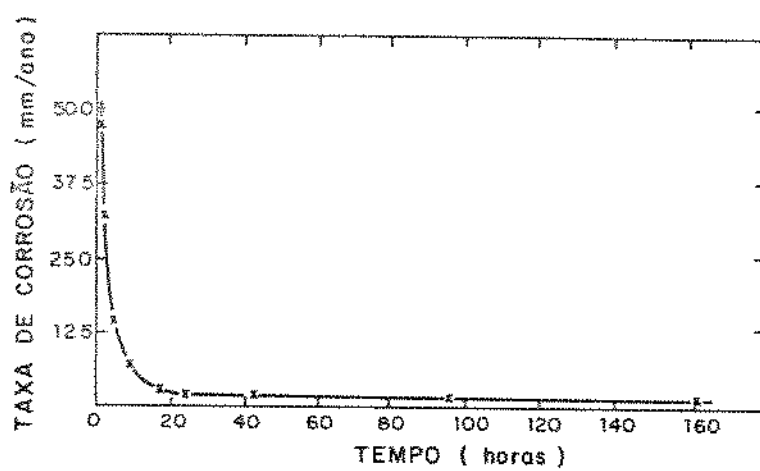


Figura 2.6: Variação da taxa de corrosão da liga de ferro com 14,5% de silício em H_2SO_4 (30%) ao ponto de ebulição com o tempo (5).

acentuado aumento na resistência aos ataques químicos.

Essas ligas podem ser divididas em dois tipos: aquelas contendo de 4 a 10% de silício, que são usadas em aplicações que requeiram ferro com boa resistência à oxidação em altas temperaturas; e aquelas contendo de 14 a 18% de silício que são usadas em aplicações que requeiram ferro com altíssima resistência aos ataques dos meios ácidos.

Todas essas ligas são caracterizadas pelos altos valores de dureza e baixa resistência ao impacto. Sua microestrutura, desde que elas contenham menos que 15,2% de silício, consiste de uma matriz silício-ferrítica, na qual a maior parte do carbono presente é distribuído como finos veios de grafita. A dureza e fragilidade dessas ligas é devido à própria natureza da matriz silício ferrítica.

A resistência à corrosão exibida pelas ligas de ferro com alto teor de silício é atribuída ao desenvolvimento de um filme protetor contendo uma grande proporção de sílica.

Como a formação do filme de sílica não depende de nenhuma propriedade particular do meio corrosivo, ferros com altos teores de silício podem resistir aos ataques de uma larga variedade de meios (5,6).

O gráfico 2.5 (5) mostra a variação da taxa de corrosão em função do teor de silício nas ligas de ferro com alto teor de silício em diversos meios ácidos. Observando este gráfico, verificamos que a taxa de corrosão diminui sensivelmente

conforme aumento o teor de silício da liga não importando o meio em que ela se encontra.

Já o gráfico 2.6 (5) refere-se à variação da razão de corrosão da liga de ferro com 14,5% de silício em H_2SO_4 (30%) na temperatura de ebulição com o tempo. Deste gráfico, concluímos que a razão de corrosão diminui fortemente com o tempo, indicando o crescimento de filme protetor sobre a superfície da liga.

2.8. Referências bibliográficas.

1. STERN, M, BISHOP, G.R.- Corrosion and electrochemical behavior. In:- *Columbium and Tantalum*, London and New York, John Wiley & Sons, 1983, pp.309-345.
2. HURLEN, T., BENTZEN, H., HORNKJOL, S. - Passive behavior of niobium. *Electrochimica Acta*, Vol.32, n° 11, pp. 1613-1617, 1987.
3. UHLIG, H.H.- *Corrosion Handbook*, New York, John Wiley & Sons, 1948, p.320.
4. CORROSION resistance of titanium. Pittsburg, Timet Division - Titanium Metals Corporation of Timet America.
5. SHREIR, L.L., *Corrosion of Metals and Alloys*, Wiley - Interscience, N.Y., 1978, Vol.1 , p.p. 3.118 - 3.126.
6. FERREIRA, M.A.A. et alii - Fabricação de anodos insolúveis para as linhas de estanhamento eletrolítico da CSN, Volta Redonda, Contribuição técnica a ser apresentada na 9° SETEC/CSN, dez. 1986.
7. GENTIL, V.- *Corrosão*, 2° ed., Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1982, pp.164-165.
8. BARD, A.J., FAULKNER, L.R.- *Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications*, 1° ed., London and New York, John Wiley & Sons, 1980, cap.3.

9. BERTAZZOLI, R. - Modificação do processo de fabricação de folhas de Flandres através da inibição do crescimento da camada de liga Fe-Sn, Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Mecânica, UNICAMP, Campinas, 1989, pp.39-40.
10. KUNZE, C.T., WILLEY, A.R. - Electrolytic determination of tin and tin-iron alloy coating weights on tin plate, Journal of the Electrochemistry Society, vol.99, n° 9, pp.354-359, set.1952.
11. GENTIL, V. - Corrosão, 2° ed., Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1982, p.334.
12. GRAHAM, A.K. - Electroplating Engineering Handbook, 3° ed., Van Nostrand Reinhold Company, 1971, pp.697-704.
13. IKONOPISOV, S., GIRGINOV, A., MACHKOVA, M. - Electrical breaking down of barrier anodic films during their formation, Electrochimica Acta, vol.24, pp.451-456, 1979.
14. HURLEN, T. et alii - Model studies on passive metal electrodes, Electrochimica Acta, vol.34, n° 4, pp.519-524, 1989.
15. BECK, F. - Wear mechanisms of anodes, Electrochimica Acta, vol.34, n° 6, pp.811-822, 1989.
16. YOUNG, L. - Anodic oxide films. 1° ed., London and New York, Academic Press, 1961, pp.1-2.

17. GOMES, M.A.B., BULHÕES, L.O.S. - Crescimento de filmes anódicos sobre nióbio, Anais do VI SIBEE, pp.346-353, 1988.
18. TAJIMA, S., Luminescence, Breakdown and Coloring of Anodic Films on Aluminium, J. Electrochimica Acta, 22, (9), 995 - 1011, 1967.
19. NIGAM, R.K., SINGH, K.C., MAKEN, S.- Electrical breakdown phenomenon and electronic conduction during the anodic growth of Nb₂O₅. CAN. J. CHEM., vol.65, n° 512, pp.512-517, 1987.
20. IKONOPISOV, S. - Theory of electrical breakdown during formation of barrier anodic films, Electrochimica Acta, vol.22, pp.1077-1082, 1977.
21. Mac ALEER, J.F., PETER, L.M.- Instability of anodic oxide films on titanium, Journal of Electrochemistry Society, vol.129, n° 6, pp.1252-1259, Jun.1982.
22. BLACKWOOD, D.J., PETER, L.M. - The influence of growth rate on the proprieties of anodic oxide films on titanium, Electrochimica Acta, vol.34, n° 11, pp.1505-1511, 1989.
23. CLIMENT, F., CAPELLADES, R. - Anodic Oxidation of titanium up to 100 V, Electrochimica Acta, vol.33, n° 3, pp.433-434, 1988.
24. DELPLANGKE, J.L., WINAND, R.- Galvanostatic anodization of titanium - I. Structures and compositions of the anodic films, Electrochimica Acta, vol.33, n° 11, pp.1539-1549, 1988.

Capítulo 3. Desenvolvimento experimental

3.1. Materiais

3.1.1. Nióbio

O nióbio utilizado como anodo para eletrodeposição de estanho em chapas de aço carbono possuía pureza de 99,8 %.

Os corpos de prova (eletrodos) foram confeccionados com um cilindro de nióbio metálico embutido em teflon com uma área aparente em contato com a solução de $0,5 \text{ cm}^2$.

O tratamento superficial recebido pelo eletrodo de nióbio consistiu em se efetuar um polimento mecânico com uma sequência de lixas de 320 até 600, seguida de polimento em feltro com pasta diamante de até $3 \mu\text{m}$. Depois sofreu um decapagem em solução mista de ácido fluorídrico (48%), ácido nítrico (65%), ácido sulfúrico (96%) e água numa proporção de 2:2:5:1 durante 10 segundos. Em seguida o eletrodo foi lavado em água destilada na temperatura de ebulição durante dois minutos para que os fluoretos, que tivessem sido absorvidos pela superfície, fossem eliminados (1,2).

3.1.2. Titânio

O titânio utilizado como anodo para eletrodeposição de estanho em chapas de aço-carbono possuía pureza de 99,9%.

Os corpos de prova (eletrodos) foram confeccionados da mesma

forma que no caso do nióbio descrita no item 3.1.1.

O tratamento superficial recebido também consistiu em polimento mecânico com a mesma sequência de lixas utilizada pelo nióbio diferindo apenas na solução de decapagem que era composta por ácido nítrico (65%), ácido sulfúrico (98%), ácido fluorídrico (48%) e água numa proporção de 2:1:1:1 (3), seguida dos outros procedimentos já descritos no item 3.1.1.

3.1.3 Liga de ferro com alto teor de silício.

A liga de ferro com alto teor de silício utilizada como anodo, conhecida comercialmente como "Duriron" foi preparada e posteriormente cedida para a efetivação deste trabalho pela Companhia Siderúrgica Nacional (CSN). A composição média da liga encontra-se na tabela 1.

Tabela 1: Composição média da liga de ferro com alto teor de silício fabricada pela CSN para trabalhos experimentais (4).

Elemento	C	Mn	Si	Cr	Mo	P	S
% média	0,890	1,700	14,50	0,240	0,160	0,0400	0,0120
desvio padrão	0,059	0,080	0,570	0,193	0,207	0,0045	0,0056

* A composição foi dada como média porque vários lotes da liga

foram fabricadas e não se pode precisar exatamente a qual delas a que foi usada em nossos ensaios pertence.

Os corpos de prova foram confeccionados da mesma forma já descrita nos subítens 3.1.1 e 3.1.2.

O tratamento superficial recebido consistiu de um polimento até lixa 600, seguido de desengraxamento em acetona num vibrador ultrasônico durante quatro minutos. A superfície não se tornou polida devido à grande porosidade exibida pelo material, o que não permitiu uma definição exata da área do eletrodo, mas foi considerada como sendo de $0,5 \text{ cm}^2$ ao longo de todo o experimento.

3.1.4. Chapas de aço-carbono

As chapas de aço-carbono, sobre as quais o estanho foi depositado, são as que normalmente se utiliza para a fabricação de folhas de Flandres, já descritas no capítulo 1.

Sofreram desengraxamento com desengraxante alcalino composto de 24,5 g de hidróxido de sódio, 10,5 g de carbonato de cálcio, 17,5 g de fosfato de sódio, 7,7 g de lauril sulfato de sódio e água até completar 1 litro de solução (5), a seguir foram colocadas num vibrador ultrasônico com acetona durante 15 minutos.

A decapagem foi feita com uma solução de ácido clorídrico a 10%.

Utilizamos resina plástica para delimitar a área de $0,5 \text{ cm}^2$

a ser recoberta com estanho.

2.1.5. Eletrólito

O eletrólito utilizado para os ensaios foi o mesmo que o processo conhecido como "Ferrostan" utiliza, e é composto por 54,5 g/l de sulfato de estanho (SnSO_4), 56,7 ml/l de PSA (ácido fenolsulfônico) e 2 g/l de ENSA (agente orgânico de adição) (6).

3.2. Equipamentos

3.2.1. Célula eletroquímica.

A célula eletroquímica foi composta em um béquer de 250 ml onde a chapa de aço-carbono foi colocada como catodo, juntamente com o material que seria o anodo. Usou-se como eletrodo de referência, o de calomelano em solução saturada de KCl.

Quando estudamos a dissolução anódica galvanostática do estanho, o contra-eletrodo foi um fio de platina.

3.2.2. Fonte de tensão estabilizada.

Para fornecer corrente elétrica do sistema (célula eletroquímica), utilizamos uma fonte de tensão estabilizada Tectrol - Modelo TC 320-001.

Os dados de corrente e potencial foram registrados com um registrador do tipo x-t Philips Modelo PM 8202.

3.2.3. Potenciostato

Para a dissolução anódica galvanostática e para levantamento das curvas de polarização anódica, utilizamos um potenciostato EAG 200 A, interface conversor analógico-digital e um microcomputador do tipo PC.

3.2.4. Balança analítica

Para os ensaios gravimétricos, utilizamos uma balança analítica Mettler H, a qual permite uma carga máxima correspondente a 160 g, para leitura dos dados e apresenta escala equivalente a 0,1 mg.

3.2.5. Microscópio óptico

Para observação das camadas de óxido formados e da própria superfície do substrato, utilizamos microscópio óptico, marca Olympus Modelo PME.

3.2.6. Multímetro

Para acompanhamento da variação do potencial, durante a eletrodeposição de estanho ou outras situações em que se fizer necessário, utilizamos um multímetro marca Analog M3525.

3.3. Descrição das experiências

3.3.1. Eletrodeposição do estanho

Os primeiros experimentos foram realizados utilizando-se nióbio como anodo insolúvel.

O eletrólito foi colocado no béquer, sob agitação constante, aquecido e mantido a uma temperatura em torno de 40°C . A seguir introduzimos o anodo, a chapa de aço como catodo e o eletrodo de referência.

Através da fonte de tensão estabilizada fornecemos uma corrente de 50 mA, o que significa uma densidade de corrente de 100 mA/cm^2 , já que a área das chapas é de $0,5 \text{ cm}^2$, durante 3 minutos ao sistema. Este procedimento se deu para que o filme de óxido crescesse sobre a superfície do anodo. A partir daí prosseguimos sempre com o mesmo eletrodo e uma nova solução para cada densidade de corrente aplicada.

A densidade de corrente foi variada desde 10 até 200 mA/cm^2 com intervalos regulares. Para cada valor de densidade de corrente utilizada o tempo de deposição foi de 3 minutos.

A variação do potencial do anodo em relação ao eletrodo de

referência foi totalmente registrada pelo registrador do tipo x-y, inclusive a correspondente ao crescimento do filme de óxido.

Para cada material utilizado como anodo o procedimento foi o mesmo, e para cada valor de densidade de corrente o ensaio foi repetido 3 vezes.

3.3.2 .Dissolução anódica galvanostática do estanho

Para a dissolução anódica galvanostática utilizamos o potenciostato, a interface analógico-digital e o microcomputador, já descritos no item 3.2.3.

A célula eletroquímica foi composta em um béquer de 250 ml onde a chapa de aço revestida com estanho foi colocada juntamente com um contra eletrodo de platina e um eletrodo de referência.

O eletrólito utilizado foi HCl (1N) mecanicamente agitado. Todo o processo de dissolução anódica pode ser acompanhado simultaneamente pois os valores de $(E \times t)$ do processo galvanostático foram transmitidos e registrados graficamente no monitor de vídeo, em tempo real.

As correntes elétricas impostas ao sistema foram o dobro das utilizadas para a deposição do estanho.

3.3.3. Levantamento da curva de polarização anódica

Para o levantamento da curva de polarização anódica,

utilizando a instrumentação para controle de potenciais, sendo a célula eletrolítica composta por um volume de 250 ml onde a amostra foi colocada juntamente com um eletrodo de platina e um eletrodo de referência. O eletrólito utilizado foi o mesmo das eletrodeposições de estanho especificado no item 3.1.10, a 10⁰g/l e mecanicamente agitado. Os pares de valores (i x E) foram determinados ponto a ponto com tempos de cinco minutos entre cada medida.

3.3.4. Ensaio gravimétricos

Um dos fatores que mais tem contribuído ao uso frequente dos métodos gravimétricos, para análise quantitativa da corrosão, é a disponibilidade, na maioria dos laboratórios, de equipamentos apropriados para esse fim, tais como as balanças analíticas que garantem uma boa exatidão dos resultados obtidos. Esse método é pouco útil quando o interesse primordial refere-se a corrosão localizada (por pites, intergranular ou seletiva). Entretanto a perda ou ganho de peso é muito conveniente quando se deseja medir a corrosão generalizada (7).

Nesse trabalho, o tempo total de ensaio foi de 720 horas, em solução de ácido fenolsulfônico aquecida em torno de 40^oC e agitada esporadicamente.

Momentos antes das pesagens, as amostras eram lavadas em água destilada, e depois colocadas em um vibrador ultrasônico com

... e os outros...
... e os outros...
... e os outros...

3.4. Referências bibliográficas.

1. GOMES M.A.B, DULHÕES L.O.S - Crescimento de filmes anódicos sobre níobio, Anais do VI SIBEC, pp 346 - 353, 1985.
2. STERN M., BISHOP C. R. - Corrosion and electrochemical behavior In: - Columbium and Tantalum, London and New York, John Wiley & Sons, 1963, pp 304 -345.
3. YOUNG L. - Anodic oxide films. 1sted., London and New York, Academic Press, 1961, p. 253.
4. FERREIRA M.A.A. et alii - Fabricação de anodos insolúveis para as linhas de estanhamento eletrolítico da CSN, Volta Redonda, Contribuição técnica a ser apresentada na 9^a SETEC/CSN, dez. 1986.
5. BERTAZZOLI R. - Tratamentos superficiais dos metais, Campinas, Apostila para o curso de graduação em Engenharia Mecânica UNICAMP, p.32.
6. OPERATING manual for electroplating line. United States Steel Corporation, 1970, pp. 31-45.
7. FREIRE, C.M.A. - Protecção contra a corrosão com revestimentos de zinco e alumínio depositados por aspersão térmica, Dissertação de mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Mecânica, UNICAMP, Campinas, 1986, p. 134.

Capítulo 4. Resultados e análise dos resultados.

4.1. Considerações gerais

No capítulo anterior foram definidos os diferentes tipos de ensaios realizados para a eletrodeposição do estanho em placas de aço-carbono e para análise do comportamento dos diversos materiais utilizados como anodos insolúveis. Neste capítulo serão apresentados e analisados os resultados obtidos.

Para todos os ensaios de eletrodeposição realizados, o eletrólito foi mesmo já definido no capítulo 3, agitado mecanicamente, aquecido em torno de 40°C e exibindo pH 1. O eletrodo de referência foi o de calomelano saturado ao qual todos os valores de potencial estão referenciados.

No caso das dissoluções anódicas galvanostáticas, que nos permitem determinar a quantidade de estanho que foi depositado a cada densidade de corrente, o eletrólito foi uma solução 1N de HCl à temperatura ambiente.

Para o levantamento da curva de polarização anódica utilizamos o mesmo eletrólito das eletrodeposições de estanho, em torno de 40°C e agitado mecanicamente.

Os ensaios gravimétricos foram realizados em um béquer contendo o mesmo eletrólito, descrito anteriormente, aquecido em torno de 40°C e agitado esporadicamente.

4.2. Eletrodeposição de estanho

4.2.1. Utilização de nióbio como anodo insolúvel.

A figura 4.1 representa a variação da diferença de potencial entre o nióbio e o eletrodo de referência quando uma chapa de aço-carbono está sendo estanhada, utilizando-se um anodo de nióbio com a superfície polida, desengraxada e decapada.

A curva A, da figura 4.1, representa o processo à uma densidade de corrente de 10 mA/cm^2 e a curva B, o processo à uma densidade de corrente de 50 mA/cm^2 , ambos à uma temperatura média de 40°C .

Observando a curva A, verificamos que a diferença de potencial aumenta à uma velocidade de aproximadamente 204 V/min. , até atingir um limite em torno de 63 V ($\pm 7 \text{ V}$). Já, a curva B, mostra o aumento da diferença de potencial a uma velocidade de aproximadamente 490 V/min. , também até o limite em torno de 63 V , com uma flutuação média de 7 V .

Portanto, se a densidade de corrente for aumentada, a velocidade de crescimento da diferença de potencial também aumenta.

Nesse período, ocorrem mudanças na coloração da superfície do eletrodo indo do dourado até um violeta bastante acentuado.

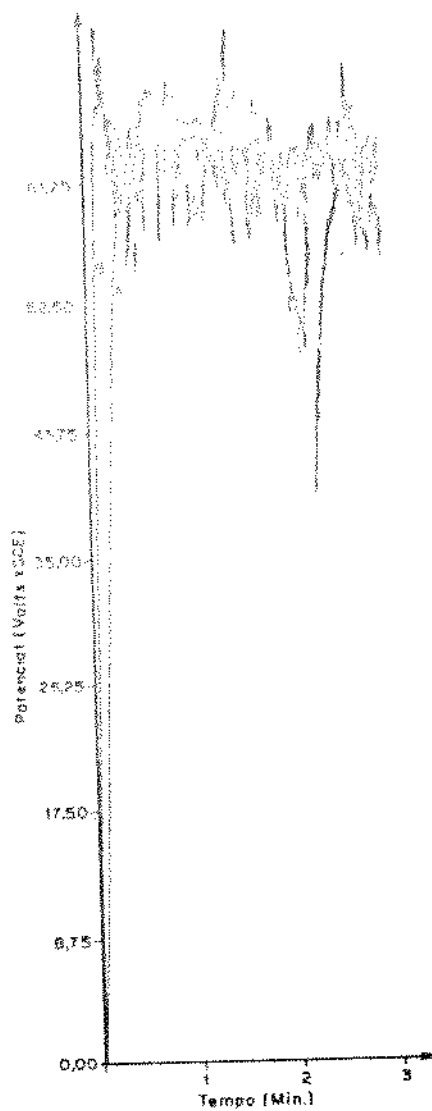


Figura 4.1: Evolução do potencial do anodo de nióbio com a superfície polida, desengraxada e decapada em relação ao tempo, durante a eletrodeposição de estanho sobre chapas de aço.

Curva A: densidade de corrente de 10 mA/cm^2

Curva B: densidade de corrente de 50 mA/cm^2

Estas são cores de interferência indicando um aumento contínuo na espessura do filme de óxido. É a mudança de formação do referido filme (1).

Quando o limite do potencial é atingido, ocorrem flutuações em torno desse ponto porém o processo torna-se estável (considerando-se as flutuações) indefinidamente.

Variando-se a densidade de corrente de 10 até 200 mA/cm², a única mudança observada é no tempo gasto para atingir o potencial em torno de 63 V, o qual diminui conforme a densidade de corrente aumenta. Daí em diante o comportamento do processo, em relação à diferença de potencial entre o anodo e o eletrodo de referência, é aproximadamente o mesmo para qualquer densidade de corrente aplicada, independentemente do tempo de anodização.

Para densidades de corrente acima de 50 mA/cm² aproximadamente, um som de crepitação ininterrupto é emitido através da célula eletrolítica.

Comparando qualitativamente a figura 4.1 com a figura 2.4 (cap.2), verificamos que ambas as figuras representam o mesmo tipo de comportamento de anodo de nióbio embora em eletrólitos diferentes.

Em todas as curvas há uma região linear característica do processo de formação de um óxido do tipo barreira e após esta região, a tensão de formação do óxido (E_f) desvia-se do comportamento linear, representando o início do processo de

ruptura do filme, caracterizado por uma flutuação na tensão.

O fato de uma diminuição no valor da densidade de corrente acarretar um decréscimo na velocidade de crescimento do óxido na região linear, está de acordo com a equação de Butler-Volmer (Eq. 2.20), pois conforme a densidade de corrente diminui, o potencial correspondente também diminui e dessa forma, o processo de formação do óxido torna-se mais lento.

Apesar de alguns fenômenos típicos, tais como a aparição de fagulhas visíveis, cristalização local ou formação de fissuras no óxido (2.34), não terem sido observadas - porque a solução de ácido fenolsulfônico e sulfato de estanho não é transparente - podemos afirmar que o nióbio comporta-se como um típico metal válvula (5), também neste eletrólito, restando-nos associar a influência dos fenômenos de ruptura do óxido ao desempenho do nióbio como anodo insolúvel.

A figura 4.2 representa o nióbio utilizado como anodo insolúvel numa célula de eletrodeposição de estanho, já tendo sofrido o processo de anodização para o crescimento do óxido, que foi realizado a uma densidade de corrente de 100 mA/cm², durante 3 minutos. A densidade de corrente para a eletrodeposição de estanho propriamente dita, que a figura 4.2 representa, também foi de 100 mA/cm².

Como o óxido foi previamente crescido sobre a superfície do eletrodo de nióbio, notamos que a diferença de potencial inicial

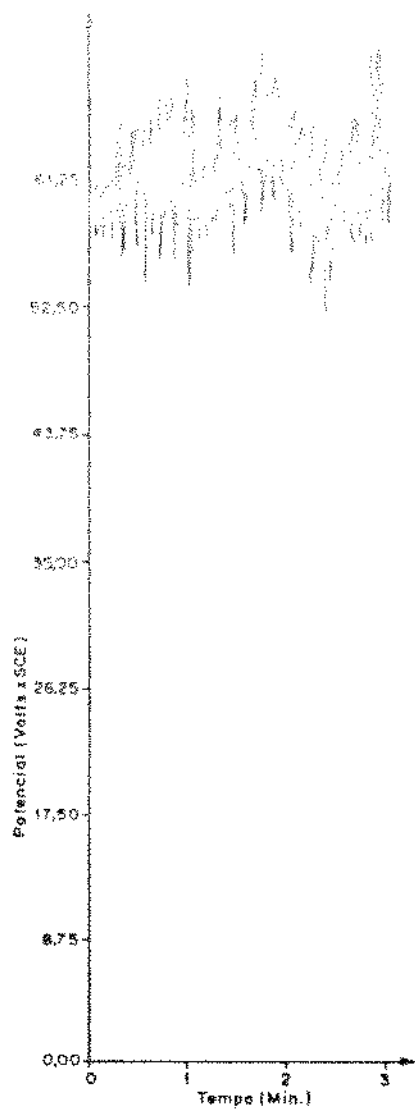


Figura 4.2: Evolução do potencial do anodo de nióbio com óxido previamente formado sobre a superfície (a 100 mA/cm^2 por 3 minutos) durante a eletrodeposição de estanho sobre chapas de aço.

entre o anodo e o eletrodo de referência é em torno de 53 V. Ao final dos 3 minutos de eletrodeposição, verificamos que apesar das flutuações em torno deste ponto, o potencial não mudou, conferindo certa estabilidade ao processo.

As densidades de correntes utilizadas em todos os ensaios de eletrodeposição foram de 10, 20, 30, 40, 50, 75, 100, 125, 150 e 200 mA/cm² e seus gráficos de potencial x tempo, não serão todos representados neste trabalho por serem quase que totalmente idênticos entre si, ficando a figura 4.2 como representante dos demais.

4.2.2. Utilização de titânio como anodo insolúvel.

A figura 4.3 representa a variação da diferença de potencial do anodo de titânio em relação ao eletrodo de referência ao longo do tempo, quando uma chapa de aço-carbono está sendo estanhada, utilizando-se o anodo com a superfície previamente polida, desengraxada e decapada. A curva A representa a variação de potencial do anodo a 10 mA/cm², a curva B a 20 mA/cm², a curva C a 30 mA/cm² e a curva D a 50 mA/cm².

Com densidades de corrente de 10 e 20 mA/cm², o potencial aumenta gradativamente até atingir um máximo, diminui em seguida, atinge um mínimo e aumenta novamente mas, neste caso, muito lentamente.

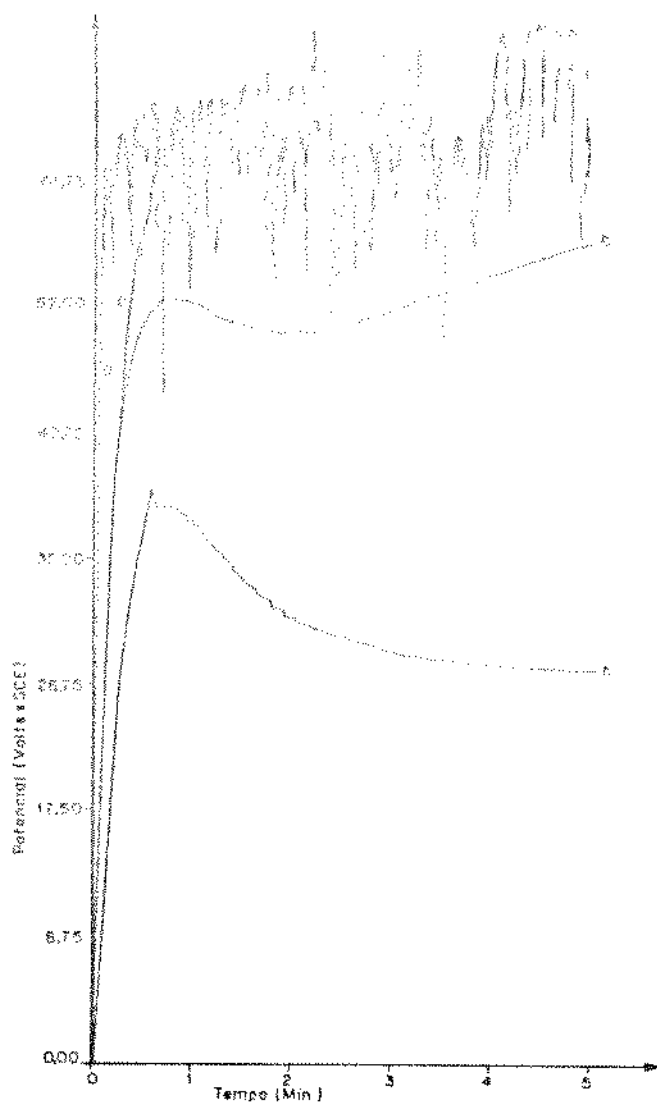


Figura 4.3: Evolução do potencial do anodo de titânio com a superfície polida, desengraxada e decapada em relação ao tempo, durante a eletrodeposição de estanho sobre chapas de aço.

Curva A: densidade de corrente de 10 mA/cm^2 .

Curva B: densidade de corrente de 20 mA/cm^2 .

Curva C: densidade de corrente de 30 mA/cm^2 .

Curva D: densidade de corrente de 50 mA/cm^2 .

Para as densidades de corrente de 30 a 50 mA/cm² o potencial aumenta continuamente até atingir um limite em torno de qual flutuará; comportando-se dessa forma como um típico metal válvula (5).

Essas observações estão qualitativamente de acordo com os estudos de Delplancke et alii (6). Eles afirmam que o ressaltos das curvas obtidas para baixas densidades de corrente apresentam no início do aumento do potencial, está relacionado à estabilização do potencial por um curto período de tempo e que durante este período de estabilização, ocorre evolução de gás na superfície do anodo. Com "altas" densidades de corrente, no entanto, a evolução de oxigênio parece não influenciar o potencial.

A figura 4.4 ilustra a evolução do potencial do anodo de titânio, já tendo sofrido o processo de anodização a 100 mA/cm² para crescimento do filme de óxido, durante a eletrodeposição de estanho sobre a chapa de aço-carbono. A densidade de corrente utilizada na eletrodeposição a qual esta figura se refere foi de 50 mA/cm², porém, fizemos eletrodeposições com densidades de corrente de 10, 20, 30, 40, 75, 100, 125, 150 e 200 mA/cm², que não serão representadas aqui por serem todas idênticas.

Observando a figura 4.4 notamos que o potencial do anodo flutua em torno de 61 V, próximo ao caso do nióbio mas a amplitude das oscilações é em torno de 3 V.

Como o óxido foi crescido a 100 mA/cm² o comportamento do

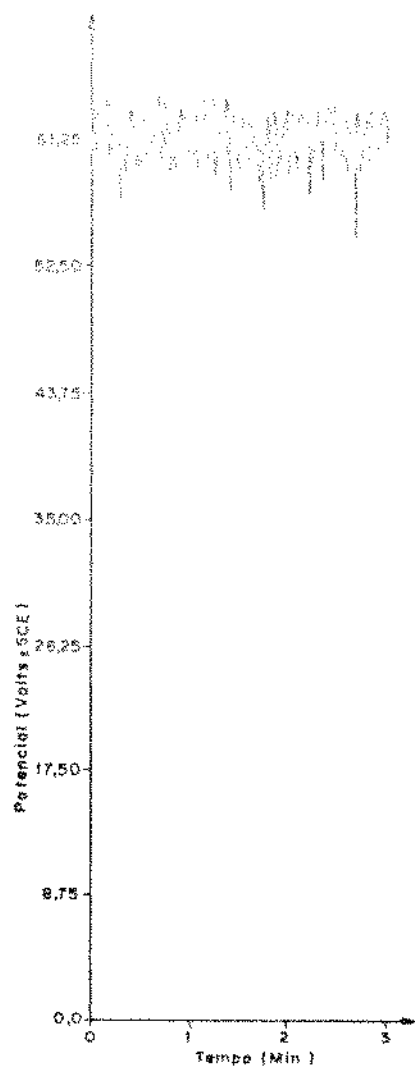


Figura 4.4: Evolução do potencial do anodo de titânio com óxido previamente formado sobre a superfície (a 100 mA/cm^2 por 3 minutos) durante a eletrodeposição de estanho sobre chapas de aço.

titânio, ao longo de todo o experimento, foi de um tipo válvula (S). Apesar de não termos observado falhas pela falta do eletrólito não ser transparente, os sons de crepitação foram nitidamente ouvidos ao longo de todo o experimento confirmando, mais uma vez, a atuação do titânio como um metal do tipo válvula, nesse eletrólito sob essas condições.

4.2.3. Utilização do "Duriron" como anodo insolúvel

A figura 4.5 representa a variação da diferença de potencial entre a liga de ferro com alto teor de silício ("Duriron") e o eletrodo de referência, quando a chapa de aço-carbono está sendo recoberta com estanho pelo processo de eletrodeposição utilizando-se a liga de ferro como anodo insolúvel.

Para cada densidade de corrente utilizada, o anodo sofreu todo o processo de limpeza e desengraxamento descrito no capítulo 3.

A curva A representa anodização a 10 mA/cm^2 , a curva B a 50 mA/cm^2 , a curva C a 100 mA/cm^2 e a curva D 200 mA/cm^2 .

Observando essa figura, verificamos que a diferença de potencial atinge instantaneamente o valor correspondente à densidade de corrente em questão e nele permanece até o final do experimento, que no caso foi de 3 minutos. Existe uma variação na diferença de potencial entre um valor de densidade de corrente e outro - conforme aumenta a densidade de corrente a diferença de

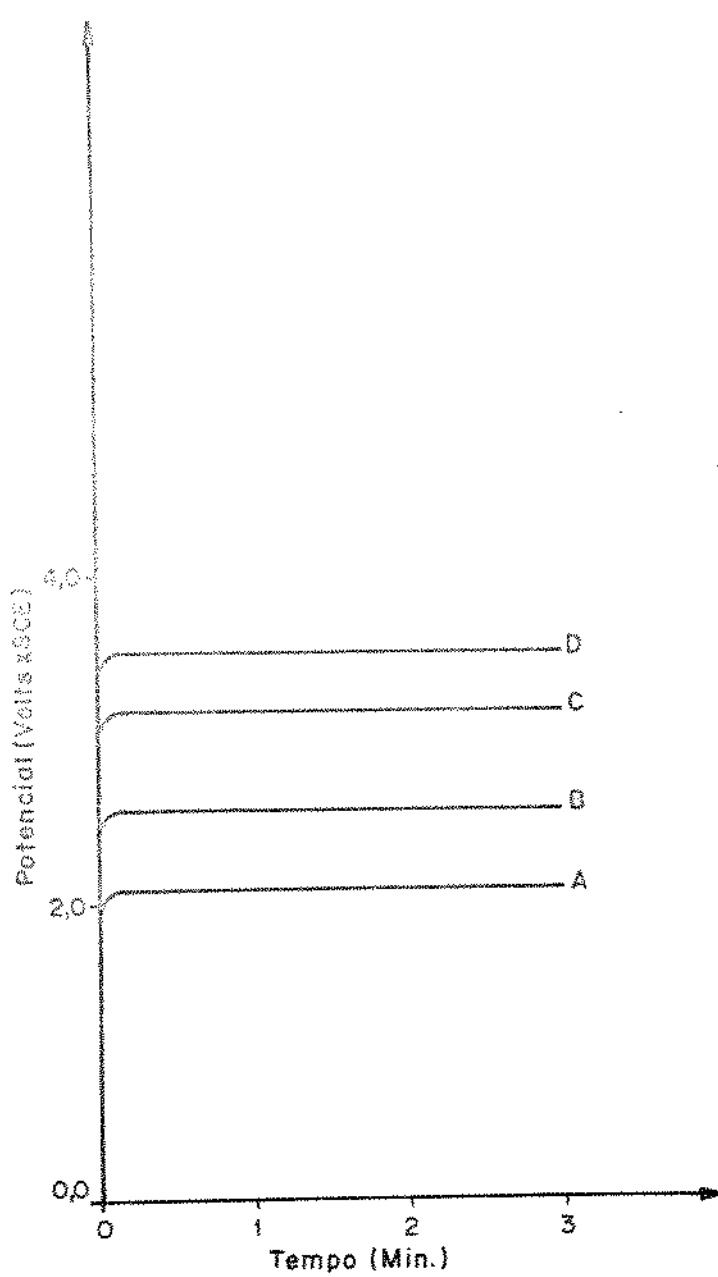


Figura 4.5: Evolução do potencial do anodo de "Duriron" com a superfície polida, desengraxada e decapada durante a eletrodeposição de estanho sobre chapas de aço.

Curva A: densidade de corrente de 10 mA/cm^2

Curva B: densidade de corrente de 50 mA/cm^2

Curva C: densidade de corrente de 100 mA/cm^2

Curva D: densidade de corrente de 200 mA/cm^2

potencial também aumenta e no caso está praticamente de acordo com a Equação de Butler-Volmer (2.20). Segundo a Figura 9.5 que é representada, na região linear, conforme aumenta a densidade de corrente, o potencial correspondente também aumenta.

A figura 9.6 ilustra a evolução do potencial do anodo durante a eletrodeposição de estanho sobre a superfície das chapas de aço-carbono, utilizando o eletrodo de ferro com alto teor de silício, já anodizado a 100 mA/cm^2 .

Notamos novamente que conforme aumenta a densidade de corrente de deposição, o potencial do anodo também aumenta, porém, o processo apresenta grande estabilidade dentro de cada condição experimental estudada.

As variações exibidas pelo potencial do anodo dentro das mesmas condições (mesma densidade de corrente, mesmo tempo de deposição) foram desprezíveis e podemos atribuí-las à sua própria superfície que por ser muito defeituosa, a cada processo de polimento, apresentava-se com áreas e aspectos diferentes.

Nas densidades de corrente aplicadas (de 10 a 200 mA/cm^2), o potencial variou de 3,4 a 5,22 Volts.

4.3. Dissolução galvanostática do estanho depositado sobre chapas de aço-carbono.

A técnica de dissolução anódica galvanostática de uma chapa

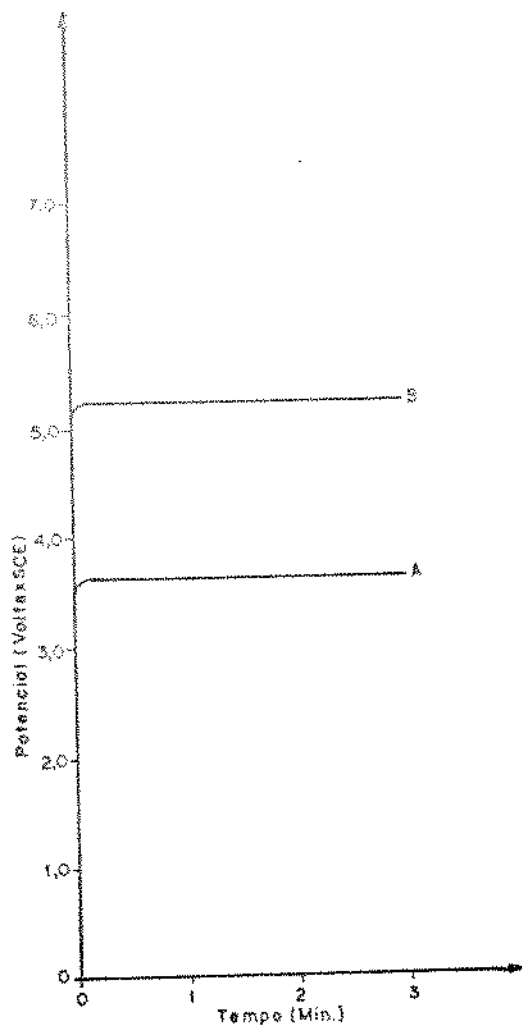


Figura 4.6: Evolução do potencial do anodo de "Duriron" com óxido previamente formado sobre a superfície (a 100 mA/cm^2 , por 3 minutos), durante a eletrodeposição de estanho sobre chapas de aço.

Curva A: densidade de corrente = 10 mA/cm^2

Curva B: densidade de corrente = 200 mA/cm^2

em eletrolitos revestido com estanho, não permite, utilizando o gráfico de potencial em função do tempo e a lei de Faraday (Eq. 4.1) (9,9,10), determinar a massa do estanho que foi depositado em cada ensaio realizado.

Conforme discutido no capítulo 2, o potencial se mantém aproximadamente constante durante a dissolução de uma fase ou elemento, e se altera quando a dissolução de outra fase ou elemento se inicia. Se consideramos que valores em torno de 1 N na concentração de ácido clorídrico na solução não altera os tempos de dissolução, e que o rendimento anódico desta solução é aproximadamente 100% (9.10) para dissolver estanho, é possível aplicar a corrente utilizada no processo e o tempo de dissolução e obter a massa de estanho depositado com a expressão (4.1). Em meio ácido o estanho dissolve-se ou deposita-se de acordo com o equilíbrio $\text{Sn} \rightleftharpoons \text{Sn}^{+2} + 2\text{e}$ e portanto, seu equivalente eletroquímico é 59,35 (11).

$$m = \frac{E \cdot i \cdot t}{F \cdot A} \quad (4.1)$$

onde:

m = massa do metal dissolvido/depositado (g)

E = equivalente eletroquímico do metal = $\frac{\text{massa atômica}}{\text{valência}}$

i = corrente elétrica imposta pela fonte (A)

t = tempo de circulação da corrente (s)

densidade de corrente, $i = 90000 \text{ A/m}^2$

4.7. Tabela 4.1

Os gráficos 4.7, 4.8 e 4.9, representam respectivamente a

evolução do potencial V em função do tempo durante a dissolução galvanostática do estanho depositado com anodo insolúvel de níquel, titânio e "Derizoa". Como todos os gráficos possuem as mesmas características, não representaremos aqui aqueles obtidos com outras densidades de corrente de deposição, ficando os três citados como representantes dos demais.

Nos gráficos 4.7, 4.8 e 4.9 o patamar A corresponde ao tempo gasto para dissolver o estanho e o patamar B corresponde à dissolução do substrato.

As correntes elétricas utilizadas na dissolução galvanostática foram o dobro das usadas na deposição do estanho sobre as chapas de aço. A tabela 4.1 fornece os valores obtidos utilizando-se os três anodos insolúveis.

Observando-se a tabela 4.1, verificamos que não há muitas discrepâncias quanto a eficiência catódica entre os três materiais usados como anodos insolúveis.

Mas conforme a densidade de corrente aumenta, essa eficiência diminui. Isto muito provavelmente se deve ao fato de estarmos trabalhando próximos à corrente limite (12). Neste ponto a reação de eletrodo atinge sua maior velocidade possível e a corrente é limitada pela transferência de massa e não mais pelos parâmetros cinéticos. Devido as condições hidrodinâmicas da

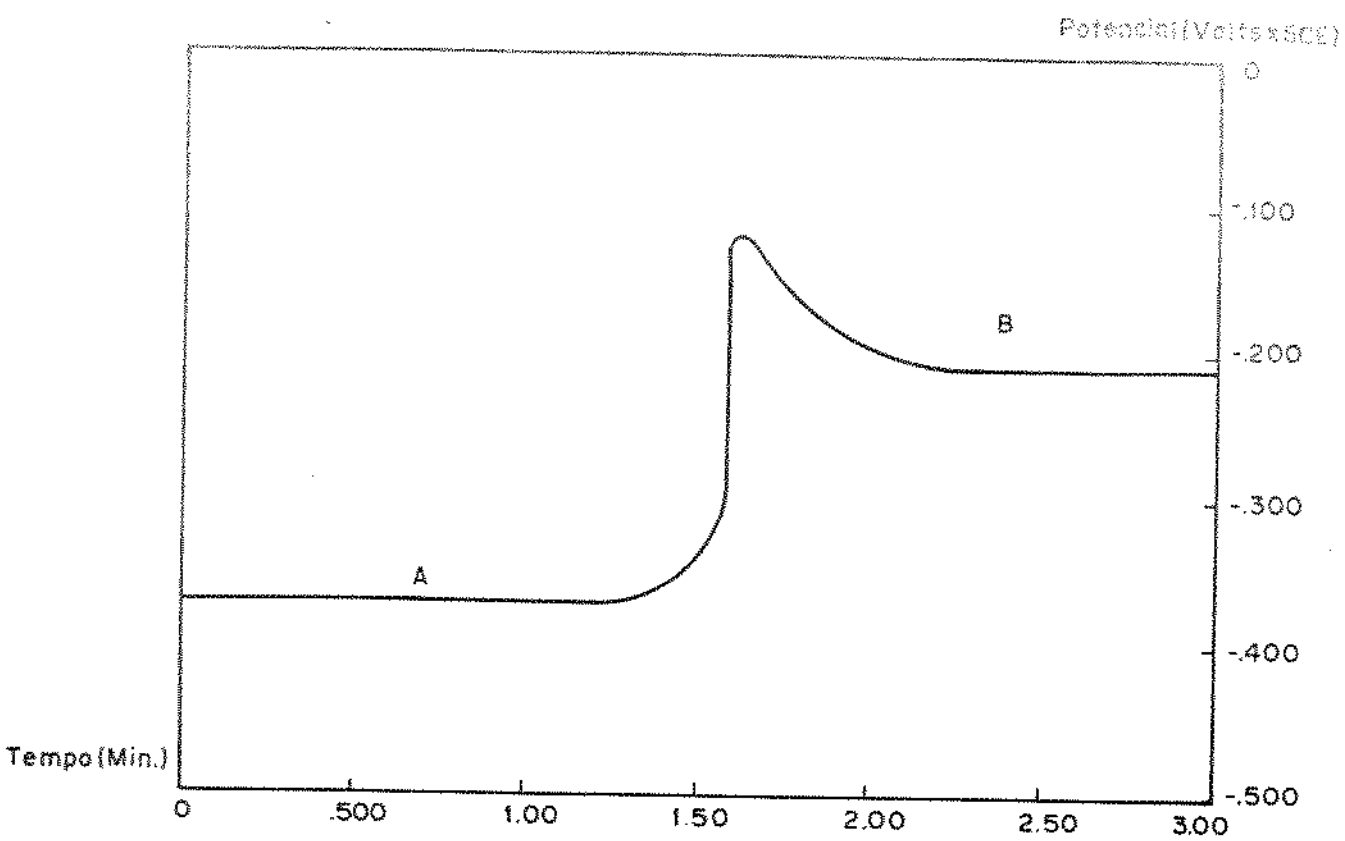


Figura 4.7: Evolução do potencial durante a dissolução anódica galvanostática do estanho eletrodepositado, usando nióbio como anodo insolúvel.
 Corrente de dissolução = 30 mA/cm²

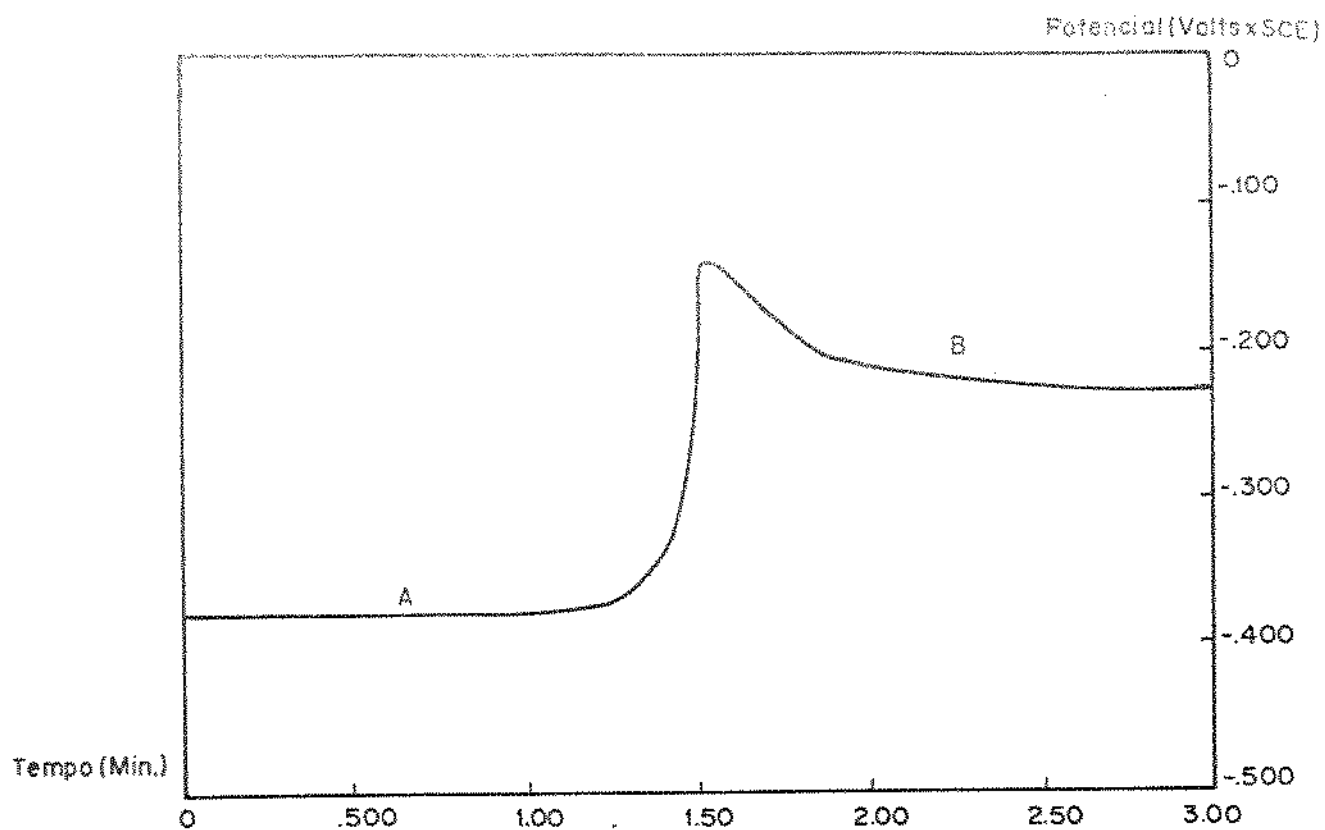


Figura 4.8: Evolução do potencial durante a dissolução anódica galvanostática do estanho eletrodepositado, usando titânio como anodo insolúvel.
 Corrente de dissolução = 30 mA/cm²

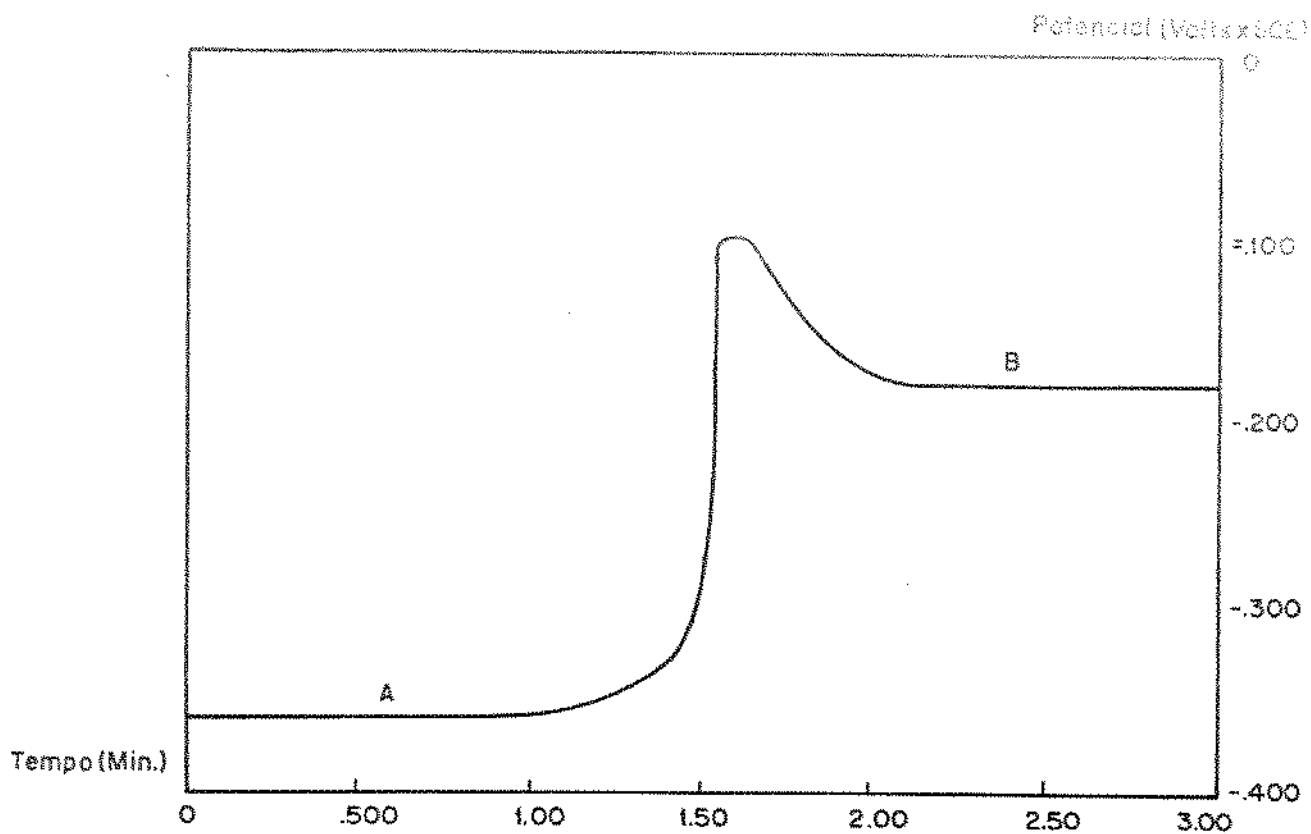


Figura 4.9: Evolução do potencial durante a dissolução anódica galvanostática do estanho eletrodepositado, usando "Duriron" como anodo insolúvel.

Corrente de dissolução = 30 mA/cm^2

célula não serem ideais (condições de agitação), ocorre polarização por concentração e a eficiência catódica diminui.

Tabela 4.1: Resultados obtidos na eletrodeposição de estanho utilizando-se anodos insolúveis

1	2	3			4		
		Nb	Ti	Du	Nb	Ti	Du
10	11,07	11,07	11,07	11,07	100	100	100
20	22,14	22,14	22,14	22,14	100	100	100
30	33,21	33,21	32,26	33,21	100	97,15	100
40	44,28	40,57	40,19	41,02	91,62	90,76	92,64
50	55,35	51,99	46,55	50,24	93,94	84,15	90,68
75	83,03	67,14	69,78	76,07	80,86	84,04	91,62
100	110,57	99,16	96,83	101,15	98,47	87,47	91,36
125	138,38	91,02	124,10	119,58	65,77	89,68	86,42
150	166,06	94,54	119,00	119,93	56,93	71,66	72,22
200	221,40	132,83	141,53	157,98	60,00	63,92	71,34

Legenda:

1 = Densidade de corrente (mA/cm^2)

2 = Massa teoricamente depositada (g/cm^2) $\times 10^{-4}$

3 = Massa dissolvida (g/cm^2) $\times 10^{-4}$

4 = Eficiência catódica (%)

Nb = Nióbio, Ti = Titânio, Du = Duriron

4.4. Curva de polarização anódica do "Duriron"

Levando-se em conta o fato de liga de ferro com alto teor de silício ter apresentado eficiências catódicas semelhantes aos outros dois materiais estudados, conforme demonstrado no item 4.3, porém, com um comportamento mais homogêneo em relação à variação de seu potencial ao longo do tempo de acordo com o item 4.2.3, resolvemos traçar apenas a sua curva de polarização anódica a fim de observarmos se ocorre passivação ou não no meio em questão.

A curva de polarização anódica foi obtida, variando-se o potencial ponto a ponto e observando-se a correspondente variação da corrente. O valor do potencial inicial foi o potencial de equilíbrio reversível exibido pelo material no eletrólito, à temperatura de 40°C, e que foi de -0,316 V x ecs.

A figura 4.10 representa a polarização anódica do "Duriron" no intervalo.

No intervalo de potencial apresentado, podemos localizar regiões onde claramente está ocorrendo corrosão (regiões A e C), pois em curtos intervalos de potencial, a corrente aumenta expressivamente. Nas regiões B e D, apesar de a curva apresentar certa inclinação, não podemos afirmar que esteja ocorrendo corrosão. Podemos atribuir essas inclinações à reações que estejam ocorrendo paralelamente como evolução de oxigênio por

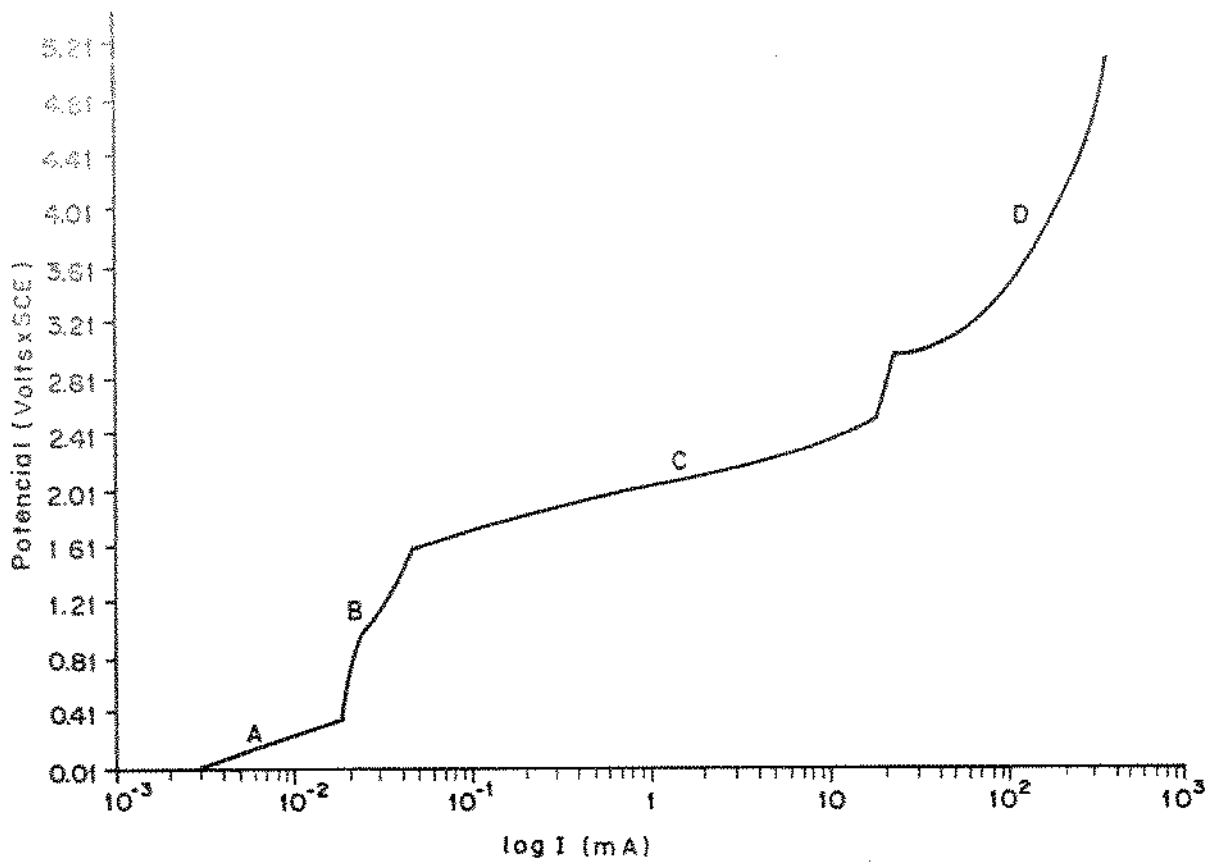


Figura 4.10: Curva de polarização anódica do "Duriron".

exemplo, e que talvez essas sejam as regiões de passivação que o material apresenta no intervalo de potencial estudado.

4.5. Ensaio gravimétricos

Os ensaios gravimétricos realizados tiveram duração de 720 horas, com os corpos de prova mergulhados na solução de ácido fenolsulfônico e sulfato de estanho aquecido a 40°C e agitada esporadicamente.

Os dados obtidos foram reunidos na figura 4.11. Como os corpos de prova utilizados não possuíam área definida, o gráfico apresentado é sobre a porcentagem de ganho ou perda de massa exibida pelo material em relação ao tempo de exposição.

De acordo com a figura 4.11, a curva A representa a porcentagem de variação de massa do "Duriron", a B do titânio e a C do nióbio. Segundo a curva A, o "Duriron" sofre contínua passivação, isto é, ocorre crescimento de um filme protetor sobre sua superfície evidenciado pelo aumento de massa até um certo período de exposição, depois provavelmente despassiva-se pois há uma perda brusca de massa que em seguida é recuperada e novamente é perdida porém, sem nunca ficar abaixo do valor da massa inicial do corpo de prova.

A curva B, que representa o caso do titânio é mais complexa porque apresenta períodos de ganho de massa intercalados com

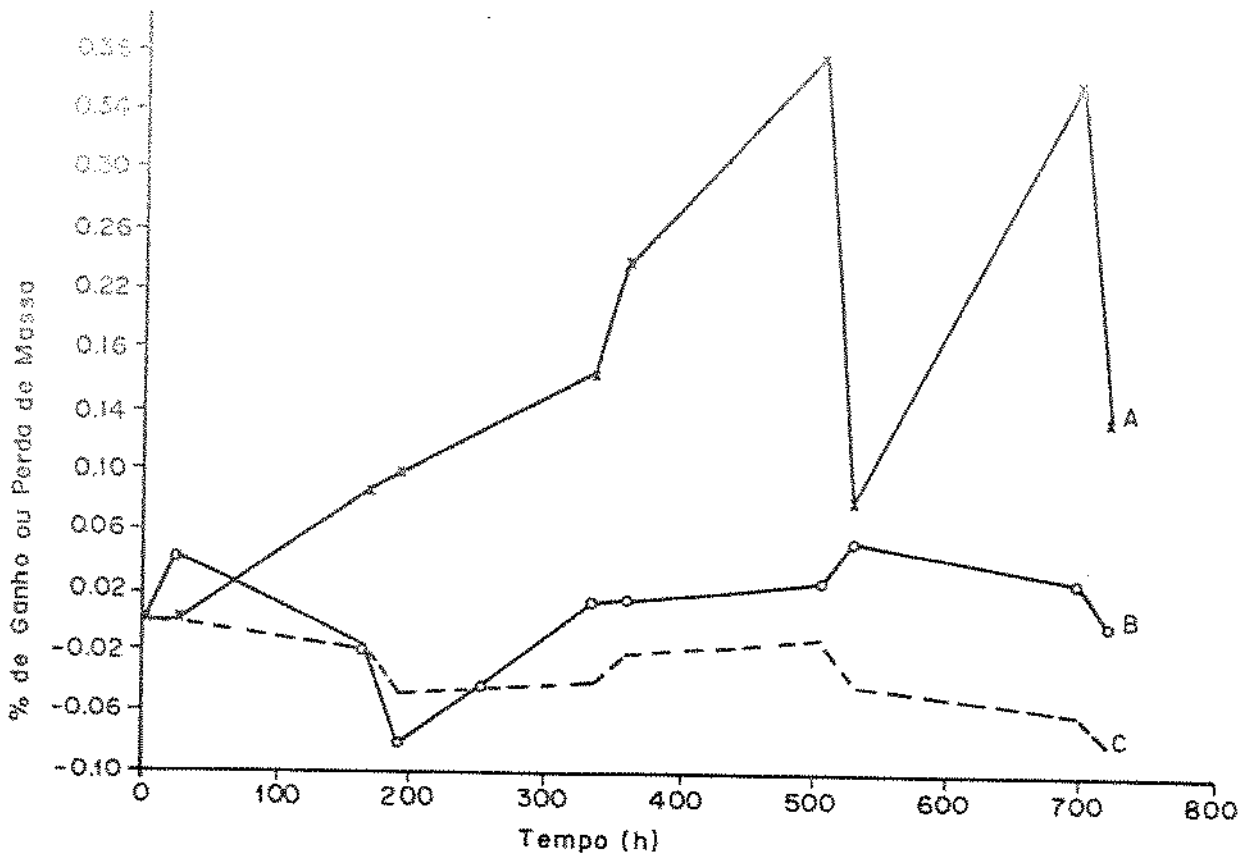


Figura 4.11: Ensaio gravimétrico do "Duriron" (curva A), do titânio (curva B) e do nióbio (curva C) em solução de ácido fenolsulfônico e sulfato de estanho a 40°C.

períodos de perda efetiva de massa, isto é, a massa apresentada, ao contrário da curva A, é abaixo do valor inicial do corpo de prova, sugerindo corrosão sem crescimento de filme de óxido protetor, para em seguida sofrer uma recuperação, ou seja, ocorre aumento do valor da massa porém sem nunca atingir os níveis exibidos pelo "Duriron". O filme de óxido formado nesse caso deve ser muito menos espesso.

No caso do nióbio, representado na figura 4.11 pela curva C, a perda de massa é exibida do início ao fim do experimento sugerindo que não houve crescimento de filme de óxido protetor e que o material sofreu corrosão em todo o período de exposição.

5.6. Referências bibliográficas.

1. BOMES M.A.B., BULHOES L.O.S. - Crescimento de filmes anódicos sobre nióbio, Anais do VI SIBEE pp. 346 - 353, 1988.
2. IKONOPISOV, GIRGINOV A., MACHKOVAM.- Electrical breaking down of barriers anodic films during their formation, Electrochimica Acta, Vol. 24, pp. 451 - 456, 1979.
3. NIGAM R.K., SINGH K.C., MAKENS S.- Electrical breakdown phenomenon and electronic conduction during the anodic growth of Nb₂O₅, Can. J. Chem, Vol. 65, Nº 512, pp. 512 - 517, 1987.
4. IKONOPISOV S. - Theory of electrical breakdown during formation of barrier anodic films, Electrochimica Acta, Vol. 22, pp. 1077 - 1082, 1987.
5. YONG, L - Anodic oxide films 1^a ed., London and New York, Academic Press, 1961, pp 1,2.
6. DELPLANCKE J. L., WINAND R. - Galvanostatic anodization of titanium - I. Structures and compositions of the anodic films, Electrochimica Acta Vol. 33 Nº 11, pp. 1539 - 1549, 1988.

7. ARRÊIR, L.L., Corrosion of Metals and Alloys, Wiley - Interscience, N.Y., 1976, Vol. 1, p.p. 3.118 - 3.128.
8. KUNZE, G.T., WILLEY, A. R. - Electrolytic determination of tin and tin-iron alloy coating weights on tin plate, Journal of the Electrochemistry Society, Vol 99, N^o 9, pp. 354 - 359, set. 1952.
9. NORMA ASTM B-504
10. NORMA DIN 50988.
11. FLDES, P.A. - Galvanotecnica Pratica. 1^a ed. São Paulo, Ed. Polígono, 1973, p. 300.

Capítulo 5. Conclusões.

5.1. Conclusões

De acordo com os resultados obtidos através dos diferentes ensaios realizados, pudemos chegar as seguintes conclusões quanto ao comportamento do nióbio, titânio e "Duriron" como anodos insolúveis no processo de eletrodeposição de estanho sobre chapas de aço-carbono:

5.1.1 Sob o aspecto da eficiência catódica os três materiais são equivalentes.

5.1.2 Sob o aspecto da evolução do potencial do anodo ao longo do tempo durante a eletrodeposição, o nióbio e o titânio comportaram-se de maneira semelhante atingindo potenciais que oscilaram em torno de 60 V; o potencial atingido pelo "Duriron" não ultrapassou 5,5 V e manteve-se constante durante todo o experimento. Como, em se tratando de anodos insolúveis, exige-se que o material consiga polarização mínima, assegurando altas densidades de corrente a baixos sobrepotenciais, operando sob as mesmas condições, o "Duriron" apresentou-se de maneira bem mais satisfatória.

5.1.3 O "Deriva" experimentado concluiu: passivação durante o período de exposição ao eletrólito, de modo que o níbio e o titânio apresentaram desgaste nos corpos de prova em determinadas etapas do experimento.

5.1.4 Considerando o que foi exposto nos subítens 5.1.1, 5.1.2 e 5.1.3 podemos afirmar que a liga de ferro com alto teor de silício satisfaz plenamente o objetivo principal deste trabalho, que foi o de encontrar um material resistente à corrosão com e sem passagem de corrente elétrica, que efetivamente funcionasse como anodo insolúvel no processo de eletrodeposição de estanho sobre chapas de aço-carbono, e cujo custo fosse menor que o já utilizado anodo de titânio platinizado.

5.2. Sugestões para trabalhos futuros

Neste trabalho procuramos determinar um material que quando utilizado como anodo insolúvel numa célula de deposição de estanho sobre chapas de aço-carbono produzem bons resultados, tanto quanto a sua própria resistência à corrosão, quanto a efetiva deposição do metal sobre outro. Dessa forma, seria interessante considerar, para continuação desse estudo, os seguintes tópicos:

5.2.1 Aprofundar os estudos sobre a fundição da liga de ferro com alto teor de silício, que sob as condições atuais se apresenta muito porosa e com pobres propriedades mecânicas, particularmente, baixa resistência ao impacto e baixa resistência térmica, tentando conseguir melhorias nessas propriedades.

5.2.2 Aprofundar os estudos sobre o tipo de filme protetor formado e suas propriedades.

5.2.3 Montar uma instalação fabril, em escala reduzida, do processo de eletrodeposição para analisar certos aspectos da produção das chapas estanhadas como: formação de lama e resíduos na cuba eletrolítica.

5.2.4 Análise de aspectos econômicos como: custo dos anodos, tempo de duração dos mesmos, dispensa ou utilização de certos equipamentos, comparação entre a potência consumida durante o processo "Ferrostan" e o processo estudado.

BIBLIOGRAFIA

- LARD, A.J., PAULKNER, C.W. - Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications, 1^o ed., London and New York, John Wiley & Sons, 1980, cap.3.
- BECK, F. - Wear mechanisms of anodes, *Electrochimica Acta*, vol.34, n^o 6, pp.811-822, 1989.
- BERTAZZOLI, R.- Modificacao do processo de fabricacao de folhas de Flandres atraves da inibicao do crescimento da camada de liga Fe-Sn, Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Mecânica, UNICAMP, Campinas, 1989, pp.39-40.
- BERTAZZOLI R. - Tratamentos superficiais dos metais, Campinas, Apostila para o curso de graduação em Engenharia Mecânica UNICAMP, p.32.
- BLACKWOOD, D.J., PETER, L.M. - The influence of growth rate on the proprieties of anodic oxide films on titanium, *Electrochimica Acta*, vol.34, n^o 11, pp.1505-1511, 1989.
- BRESCIANI FILHO, E. - Selecao de metais não ferrosos, Ed. da UNICAMP, a ser editado.
- GLIMENT, F., CAPELLADES, R. - Anodic Oxidation of titanium up

to 100 V, Electrochimica Acta, vol.33, n° 3, pp.493-104. 1988.

CORROSION resistance of titanium. Pittsburg, Timet Division - Titanium Metals Corporation of Timet America.

DELPLANGKE J. L., WINAND R. - Galvanostatic anodization of titanium - I. Structures and compositions of the anodic films, Electrochimica Acta Vol. 33 N° 11, pp. 1539 - 1549, 1988.

FERREIRA, M.A.A. et alii - Fabricacao de anodos insolúveis para as linhas de estanhamento eletrolítico da CSN, Volta Redonda, Contribuição técnica a ser apresentada na 9° SETEC/CSN, dez. 1986.

FLDES, P.A. - Galvanotecnica Pratica. 1^a ed. São Paulo, Ed. Polígono, 1973, p. 300.

FREIRE, G.M.A. - Protecção contra a corrosão com revestimentos de zinco e alumínio depositados por aspersão térmica, Dissertação de mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Mecânica, UNICAMP, Campinas, 1986, p. 134.

GENTIL, V.- Corrosão, 2° ed., Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1982, pp.164-165.

ERTIL, V. - Corrosão, 2ª ed., Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1962, p.394.

GONES M.A.B, BULHÕES L.O.S - Crescimento de filmes anódicos sobre nióbio, Anais do VI SIBCC, pp 346 - 353, 1988.

GRAHAM, A.K. - Electroplating Engineering Handbook, 3ª ed., Van Nostrand Reinhold Company, 1971, pp.697-704.

HEDGES, E.S.- Tin and its alloys, 1ª ed., Londres, Edward Arnold Pub, 1960, cap.4.

HEDGES, E.S.- Tin and its alloys, 1ª ed., Londres, Edward Arnold Pub, 1960, p.100.

HURLEN, T., BENTZEN, H., HORNKJOL, S. - Passive behavior of niobium. Electrochimica Acta. Vol.32, nº 11, pp. 1613-1617, 1987.

HURLEN, T. et alii - Model studies on passive metal electrodes, Electrochimica Acta, vol.34, nº 4, pp.519-524, 1989.

IKONOPISOV, S., GIRGINOV, A., MACHKOVA, M. - Electrical breaking down of barrier anodic films during their formation,

Electrochimica Acta, vol.24, pp.951-958, 1979.

IKONOPISOV, S. - Theory of electrical breakdown during formation of barrier anodic films, Electrochimica Acta, vol.22, pp.1077-1082, 1977.

IKONOPISOV S. - Theory of electrical breakdown during formation of barrier anodic films, Electrochimica Acta, Vol. 22, pp. 1077 - 1082, 1987.

KUNZE, G.T., WILLEY, A.R. - Electrolytic determination of tin and tin-iron alloy coating weights on tin plate, Journal of the Electrochemistry Society, vol.99, n° 8, pp.354-359, set.1952.

LINHA de estanhamento eletrolítico n°5, Publicação da Companhia Siderúrgica Nacional.

LONG, J B. - Tin and its alloys. In:- Metals Handbook. 9^a ed., vol.III, p.613.

Mac ALEER, J.F., PETER, L.M.- Instability of anodic oxide films on titanium, Journal of Electrochemistry Society, vol.129, n° 6, pp.1252-1259, jun.1982.

MOCHIZUKI, K. et alii - Development of lightly tin-coated

Steel with Bi-diffusion treatment for welded cans, Third International Tinplate Conference, London, pp.227-241, 1984.

YOSHIZAWA, H. et alii - Characteristics of nickel- preplated, Third International Tinplate Conference, London, pp.214-226, 1984.

NIGAM, R.K., SINGH, K.G., MAKEN, S.- Electrical breakdown phenomenon and electronic conduction during the anodic growth of Nb₂O₅. CAN. J. CHEM., vol.65, n° 512, pp.512-517, 1987.

NORMA ASTM B-504

NORMA DIN 50988.

OPERATING manual for electrotinning line.- United States Steel Corporation, 1970, pp.31-45.

ROSAS, W.R.- Produtos siderurgicos planos revestidos, Material didático para apresentação no curso "Siderurgia para não siderurgistas", ABM, Rio de Janeiro, 26 a 30 de outubro de 1987.

SAITO, T.- Recent developments in electrotinning of steel strip with the use of insoluble anodes, Third International Tinplate Conference, Londres, pp. 90-101, out.1976.

SAKAI, K. et alii - Electro-tinning system using insoluble anodes only, First International Tinplate Conference, Londres, pp. 99-110, out. 1979.

SHREIR, L.L., Corrosion of Metals and alloys, Wiley - Interscience, N.Y., 1978, vol. 1, p.p. 3.118 - 3.128.

SILVA, P.- Estanhamento eletrolítico na usina de Volta Redonda, Boletim da ABM, São Paulo, pp. 331-354, julho 1957.

STERN M., BISHOP C. R. - Corrosion and electrochemical behavior in: - Columbium and Tantalum, London and New York, John Wiley & Sons, 1963, pp 304 -345.

TAJIMA, S., Luminescence, Breakdown and Coloring of Anodic Films on Aluminium. J. Electrochimica Acta, 22, (9), 995 - 1011, 1967.

THWAITES, D.R.R.- Tinplate and tin coating technology, Journal of Metals, p.42, agosto 1987.

TIN International, pub. ITRI, 1988, p.42.

UHLIG, H.H.- Corrosion Handbook, New York, John Willey & Sons, 1948, p.320.

YONG, L - Anodic oxide films 1st ed., London and New York,
Academic Press, 1961, pp 1,2.

YOUNG L. - Anodic oxide films. 1sted., London and New York,
Academic Press, 1961, p. 253.