



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
DEPARTAMENTO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA**

GRAZIELLA AGUIAR GOMES PEDROZA

**EFEITO DO ÁCIDO FÓRMICO NA
ELETRODEPOSIÇÃO DE LIGAS Zn-Ni EM
SUBSTRATO DE AÇO**

TESE DE DOUTORADO

Salvador
2013

GRAZIELLA AGUIAR GOMES PEDROZA

**EFEITO DO ÁCIDO FÓRMICO NA
ELETRODEPOSIÇÃO DE LIGAS Zn-Ni EM
SUBSTRATO DE AÇO**

Tese de Doutorado apresentada ao programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do grau de doutora em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Caldas de Souza.

Salvador
2013



UFBA

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



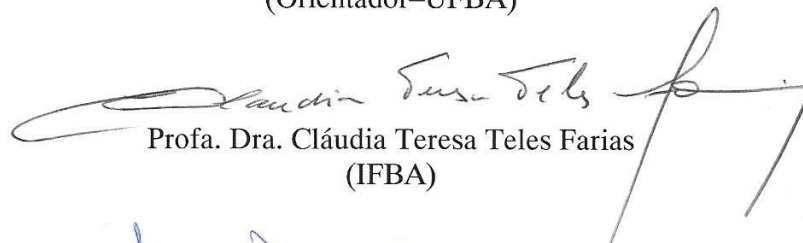
EPUFBA

A Comissão examinadora, abaixo assinada, aprova a Tese "EFEITO DO ÁCIDO FÓRMICO NA ELETRODEPOSIÇÃO DE LIGAS DE Zn-Ni EM SUBSTRATO DE AÇO", de Graziella Aguiar Gomes Pedroza como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química.

Salvador Ba, 05 de setembro de 2013.

Comissão Examinadora:


Prof. Dr. Carlos Alberto Caldas de Sousa
(Orientador-UFBA)


Profa. Dra. Cláudia Teresa Teles Farias
(IFBA)


Prof. Dr. Leonardo Senna Gomes Teixeira
(UFBA)


Prof. Dr. Luiz Rogério Lima de Andrade
(UFBA)


Prof. Dr. Daniel Veras Ribeiro
(UFBA)

Ao meu marido, sempre companheiro.

A você dedico esta minha conquista.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por sempre me guiar na caminhada profissional e por tudo que pude e pelo quanto me permitiu poder.

Aos meus familiares que sempre participaram dos momentos de vitórias e incentivaram nos momentos difíceis.

Ao Professor Dr. Carlos Alberto Caldas de Souza pela orientação, confiança e preocupação constante com o crescimento profissional dos seus alunos.

A coordenação do Programa de Doutorado em Engenharia Química.

A CAPES, pelo apoio financeiro concedido através da bolsa de doutorado.

A banca examinadora pelas valiosas contribuições que deram para este trabalho.

A Professora Dra. Soraia Brandão pela enorme ajuda financeira e valiosas contribuições nas análises no seu laboratório, tornando possível a realização este trabalho.

Aos alunos de iniciação científica Micheli, Endric, Caio e demais alunos que passaram pelo laboratório que por prontamente me ajudaram sempre que possível e necessário.

Aos laboratórios dos professores Carlos Augusto, Silvana, Zenis, Heloisa e Arthur, pela disponibilidade de espaço e equipamentos para análises.

Aos meus amigos de pós-graduação pelos bons momentos de estudos, em especial a Débora.

Enfim, a todas as pessoas que colaboraram de forma direta ou indireta.

PEDROZA, Graziella Aguiar Gomes. Efeito do ácido fórmico na eletrodeposição de ligas de Zn-Ni em substrato de aço. Tese de Doutorado – Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2013.

RESUMO

A utilização dos depósitos de Zn-Ni eletrodepositados para melhorar a resistência à corrosão de chapas de aço revestidas tem atraído um interesse crescente porque oferece uma alternativa particularmente promissora para o Zn puro, devido às suas melhores propriedades mecânicas e de resistência à corrosão. Portanto, os estudos sobre os fatores que aumentam a eficiência de deposição e resistência à corrosão de eletrodepósitos das ligas Zn-Ni são altamente relevantes. Este trabalho descreve uma investigação sobre o efeito da adição de ácido fórmico (0,03; 0,07; 0,13; 0,20; 0,26; 0,40 e 0,53 mol/L) para o banho de revestimento de Zn-Ni, com teores de 10 e 18% de Ni, sobre a eficiência de deposição e resistência à corrosão em soluções de NaOH 2 M e NaCl 0,5 M. A adição de ácido fórmico no banho de deposição, independentemente do pH, promove um aumento da eficiência de deposição que está relacionado com a diminuição do pH e elevação da condutividade do banho de deposição causada pela adição do ácido fórmico. Foi observado um aumento da resistência à corrosão do depósito apesar do fato de que a adição de ácido fórmico diminui o teor de Ni nos depósitos. Também foi observado que a adição de ácido fórmico promove a evolução significativa de hidrogênio para concentrações superiores a 0,07 mol/L de ácido fórmico. Através da realização de ensaios de tração, foi constatado que a adição de ácido fórmico não altera as propriedades mecânicas do substrato, não ocorrendo, portanto, a fragilização por hidrogênio.

Palavras-chave: eletrodeposição, ácido fórmico, zinco-níquel, resistência à corrosão, eficiência.

PEDROZA, Graziella Aguiar Gomes. Effect of formic acid on the electrodeposition of Zn-Ni alloy on steel substrate. Doctoral Thesis - Polytechnic School, Federal University of Bahia, Salvador, 2013

ABSTRACT

The use of Zn-Ni deposits electroplated to improve the corrosion resistance of coated steel sheet has been attracting an increasing interest because it provides a particularly promising alternative to pure Zn due to their improved mechanical properties and corrosion resistance. Therefore, studies on the factors that increase the efficiency of deposition and corrosion resistance of electrodeposited Ni-Zn alloys are highly relevant. This paper describes an investigation into the effect of the addition of formic acid (0.03; 0.07; 0.13; 0.20; 0.26; 0.40 and 0.53 mol / L) to the coating bath Zn-Ni, with levels of 10 and 18% Ni, about the efficiency of deposition and corrosion resistance in solutions of 2 M NaOH and 0.5 M NaCl. The addition of formic acid in the deposition bath, independently of pH, promotes an increase in the deposition efficiency is related to the decrease in pH and increase in conductivity of the deposition bath caused by the addition of formic acid. Increased corrosion resistance of the deposit despite the fact that the addition of formic acid decreases the Ni content in the deposits was observed. It was also observed that the addition of formic acid promotes the significant evolution of hydrogen at more than 0.07 mol / L formic acid concentrations. By performing tensile tests, it was found that the addition of formic acid does not alter the mechanical properties of the substrate, thus not occurring hydrogen embrittlement.

Key Words-: electrodeposition, formic acid, zinc-nickel, corrosion, efficiency.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO...	17
2 OBJETIVO GERAL	20
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	20
3 REVISÃO DE LITERATURA.....	21
3.1 LIGAS A BASE DE ZINCO (ZN)	21
3.1.1 <i>Níquel</i>	23
3.1.2 <i>Molibdênio</i>	27
3.1.3 <i>Ferro</i>	29
3.1.4 <i>Fósforo</i>	30
3.1.5 <i>Estanho</i>	31
3.2 BANHOS DE DEPOSIÇÃO	32
3.2.1 <i>Banho ácido</i>	32
3.2.2 <i>Banho alcalino</i>	34
3.3 FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO	36
3.4 ADITIVOS	37
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	50
4.1 PREPARAÇÃO DO SUBSTRATO	50
4.2 PREPARAÇÃO DOS BANHOS ELETOLÍTICOS.....	53
4.3 ANÁLISE DE pH E CONDUTIVIDADE	55
4.4 ELETRODEPOSIÇÃO DOS DEPÓSITOS	55
4.6 ENSAIO DE EFICIÊNCIA DE DEPOSIÇÃO	57
4.7 ENSAIO DE DEPOSIÇÃO POTENCIODINÂMICA	59
4.8 AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DOS DEPÓSITOS ...	60
4.9 ANÁLISE ESTATÍSTICA	63
4.10 ANÁLISE DO BANHO DE DEPOSIÇÃO	64
4.11 CARACTERIZAÇÃO DA MORFOLOGIA E DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS DEPÓSITOS	65
4.12 CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA DOS DEPÓSITOS.....	65

4.13 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS DEPÓSITOS POR MEIO DE ENSAIO DE TRAÇÃO	66
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	68
5.1 CONDUTIVIDADE E pH DOS BANHOS DE DEPOSIÇÃO	68
5.2 TESTE DE ADERÊNCIA	70
5.3 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS ELETRODEPÓSITOS	70
5.4 EFICIÊNCIA DO PROCESSO DE DEPOSIÇÃO GALVANOSTÁTICA DE ZINCO-NÍQUEL	73
5.5 DEPOSIÇÃO POTENCIODINÂMICA.....	78
5.6 RESISTÊNCIA À CORROSÃO	89
5.6.1 <i>Efeito da alteração do pH causado pela adição do ácido fórmico na resistência à corrosão</i>	<i>89</i>
5.6.2 <i>Efeito da adição do ácido fórmico na resistência à corrosão dos depósitos independentemente do pH do banho de deposição</i>	<i>105</i>
5.7 MORFOLOGIA DOS DEPÓSITOS DE ZINCO-NÍQUEL ANALISADA ATRAVÉS DE MEV.....	110
5.8 ANÁLISE ESTATÍSTICA	115
5.9 ANÁLISE DO BANHO DE DEPOSIÇÃO POR ESPECTROFOTÔMETRO UV-VIS	131
5.10 ANÁLISE DOS DEPÓSITOS DE ZINCO-NÍQUEL ATRAVÉS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	133
5.11 EFEITO DA ADIÇÃO DO ÁCIDO FÓRMICO SOBRE O TAMANHO DE GRÃO E AS TENSÕES DE COMPRESSÃO DOS DEPÓSITOS	137
5.12 ANÁLISE DO ENSAIO DE TRAÇÃO DOS DEPÓSITOS.....	139
6 CONCLUSÕES... ..	142
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	144
8 REFERÊNCIAS.. ..	145
9 ANEXOS.....	153

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1: Aplicabilidade de aditivos.	38
FIGURA 3.2: Comparação da eficiência de deposição dos processos de eletrodeposição de Ni e Zn-Ni, na presença da glicerina como aditivo (OLIVEIRA <i>et al.</i> , 2006 and PEDROZA <i>et al.</i> ,2012).....	47
FIGURA 4.1 Eletrodo de Trabalho, Face Circular.	52
FIGURA 4.2: Eletrodo de Trabalho, Face Plana.....	52
FIGURA 4.3: Eletrodo de trabalho, face barra.	53
FIGURA 4.4: Representação esquemática da célula eletrolítica e do processo de eletrodeposição.	56
FIGURA 4.5: Esquema de bancada utilizada no ensaio de perda de massa.	61
FIGURA 5.1: condutividade do banho de deposição Zn-10%Ni em função da concentração de ácido fórmico adicionado ao banho de deposição.	69
FIGURA 5.2: A condutividade do banho de deposição Zn-18%Ni em função da concentração de ácido fórmico adicionado ao banho de deposição.	69
FIGURA 5.3: Eficiência de deposição de Zn-10%Ni em função da concentração de ácido fórmico....	75
FIGURA 5.4: Eficiência de deposição de Zn-18%Ni em função da concentração de ácido fórmico....	76
FIGURA 5.5: Voltametrias de deposição do processo de eletrodeposição de Zn-Ni, com ausência do ácido fórmico.	79
FIGURA 5.6: Curvas voltamétrica de substrato de aço A633 imerso em banho de deposição de Zn-10%Ni contendo diferentes concentrações de ácido fórmico.	80
FIGURA 5.7: Curvas voltamétricas de substrato de aço A633 imerso em banho de deposição de Zn-18%Ni contendo diferentes concentrações de ácido fórmico.	80
FIGURA 5.8: Curvas voltamétricas do substrato de aço A633 no banho de deposição Zn-10%Ni, sem os sais de Zn e Ni e contendo diferentes concentrações de ácido fórmico: curvas voltométricas (a) branco catódico e (b) branco anódico.	82
FIGURA 5.9: Curvas voltamétricas do substrato de aço A633 no banho de deposição Zn-18%Ni, sem os sais de Zn e Ni e contendo diferentes concentrações de ácido fórmico: curvas voltométricas (a) branco catódico e (b) branco anódico.	82
FIGURA 5.10: Comparação das curvas voltamétricas do substrato de aço A633 dos banhos de deposição de Zn-10%Ni e Zn-18%Ni, sem os sais de Zn e Ni e contendo diferentes concentrações de ácido fórmico: curvas voltométricas (a) branco catódico e (b) branco anódico.....	83
FIGURA 5.11: Curvas voltamétricas do substrato de aço A633 no banho de deposição de Zn da liga Zn-10%Ni, na ausência e na presença de 0,26 mol/L de ácido fórmico.	84
FIGURA 5.12: Curvas voltamétricas do substrato de aço A633 no banho de deposição de Zn da liga Zn-18%Ni, na ausência e na presença de 0,13 mol/L de ácido fórmico.	84
FIGURA 5.13: Curvas voltamétricas do substrato de aço A633 no banho de deposição de Ni da liga Zn-10%Ni, na ausência e na presença de 0,26 mol/L de ácido fórmico.	86
FIGURA 5.14: Curvas voltamétricas do substrato de aço A633 no banho de deposição de Ni da liga Zn-18%Ni, na ausência e na presença de 0,13 mol/L de ácido fórmico.	86
FIGURA 5.15: Comparação das curvas voltamétricas do substrato de aço A633 no banho de deposição de Zn-10%Ni, Zn e Ni, na ausência (a) e na presença (b) de 0,26 mol/L de ácido fórmico.	87
FIGURA 5.16: Comparação das curvas voltamétricas do substrato de aço A633 no banho de deposição de Zn-18%Ni, Zn e Ni, na ausência (a) e na presença (b) de 0,13 mol/L de ácido fórmico.	88

FIGURA 5.17: Comparação das curvas voltamétricas do substrato de aço A633 nos banhos de deposição de Zn-10%Ni e Zn-18%Ni, na ausência de ácido fórmico.....	89
FIGURA 5.18: Taxa de corrosão em função banho de deposição da liga Zn-10%Ni na ausência (1) e presença do ácido fórmico nos respectivos teores (2) 0,03; (3) 0,07; (4) 0,13; (5) 0,20; 0,23; (6) 0,23; (7) 0,26; (8) 0,40 e (9) 0,53 mol/L, em meio NaOH 2 M.	93
FIGURA 5.19: Taxa de corrosão em função banho de deposição da liga Zn-18%Ni na ausência (1) e presença do ácido fórmico nos respectivos teores (2) 0,03; (3) 0,13 e (4) 0,26 mol/L, em meio NaOH 2 M.....	93
FIGURA 5.20: Taxa de corrosão em função banho de deposição da liga Zn-10%Ni na ausência (1) e presença do ácido fórmico nos respectivos teores (2) 0,03; (3) 0,07; (4) 0,13 M; (5) 0,20; (6) 0,23; (7) 0,26; (8) 0,40 e (9) 0,53 mol/L, em meio NaCl 0,5 M.	94
FIGURA 5.21: Taxa de corrosão em função banho de deposição da liga Zn-18%Ni na ausência (1) e presença do ácido fórmico nos respectivos teores (2) 0,03; (3) 0,13 e (4) 0,26 mol/L, em meio NaCl 0,5 M.	94
FIGURA 5.22: Curvas de polarização potenciodinâmica do eletrodo de Zn-10%Ni obtido a partir de uma solução NaOH 2M contendo diferentes teores de ácido fórmico. Velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹	97
FIGURA 5.23: Curvas de polarização potenciodinâmica do eletrodo de Zn-18%Ni obtido a partir de uma solução NaOH 2M contendo diferentes teores de ácido fórmico. velocidade de varredura de 10 mv s ⁻¹	97
FIGURA 5.24: Variação da resistência a polarização em relação ao depósito Zn-10%Ni com variação do ácido fórmico, obtido a partir de uma solução de NaOH 2 M.	98
FIGURA 5.25: Variação da resistência a polarização em relação ao depósito Zn-18%Ni com variação do ácido fórmico, obtido a partir de uma solução de NaOH 2 M.	99
FIGURA 5.26: Variação da resistência de polarização em relação ao depósito Zn-10%Ni com variação do ácido fórmico, obtido a partir de uma solução de NaCl 0,5 M	100
FIGURA 5.27: Variação da resistência de polarização em relação ao depósito Zn-18%Ni com variação do ácido fórmico, obtido a partir de uma solução de NaCl 0,5 M.	100
FIGURA 5.28: Diagrama de Nyquist e Diagrama de Bode Z representando a impedância (módulo e ângulo de fase) de um sistema eletroquímico de corrosão em função da frequência angular (MITTON <i>et al.</i> , 2002).	102
FIGURA 5.29: Diagrama de Nyquist e Bode do depósito de Zn-10%Ni na ausência e presença de 0,07M e 0,23M de ácido fórmico em solução de NaOH 2 M.	103
FIGURA 5.30: Diagrama de Nyquist e Bode do depósito de Zn-18%Ni na ausência e presença de 0,13 M e 0,26M de ácido fórmico em solução de NaOH 2 M.	103
FIGURA 5.31: Diagrama de Nyquist e Bode do depósito de Zn-10%Ni na ausência e presença de 0,07 M; 0,13 e 0,23M de ácido fórmico em solução de NaCl 0,5 M.	104
FIGURA 5.32: Diagrama de Nyquist e Bode do depósito de Zn-18%Ni na ausência e presença de 0,07M; 0,13 M e 0,23 M de ácido fórmico em solução de NaCl 0,5 M.....	104
FIGURA 5.33: Taxa de corrosão (mm/ano) em função do banho de deposição da liga Zn-10%Ni (1) na ausência e pH 3,0, (2) na ausência e pH 2,1, (3) na presença de 0,07 mol/L de ácido fórmico e pH 3,0 e (4) na presença de 0,23 mol/L de ácido fórmico e pH 2,1, em meio NaOH 2 M.....	106
FIGURA 5.34: Taxa de corrosão (mm/ano) em função do banho de deposição da liga Zn-10%Ni (1) na ausência e pH 3,0, (2) na ausência e pH 2,1, (3) na presença de 0,07 mol/L de ácido fórmico e pH 3,0 e (4) na presença de 0,23 mol/L de ácido fórmico e pH 2,1, em meio NaCl 0,5 M.....	106

FIGURA 5.35: Taxa de corrosão (mm/ano) em função banho de deposição da liga Zn-18%Ni com pH constante igual a 2,5, (1) na ausência e (2) presença de 0,13 mol/L de ácido fórmico, em meio NaOH 2 M.....	107
FIGURA 5.36: Taxa de corrosão (mm/ano) em função banho de deposição da liga Zn-18%Ni com pH constante igual a 2,5, (1) na ausência e (2) presença de 0,13 mol/L de ácido fórmico, em meio NaCl 0,5 M.....	107
FIGURA 5.37: Diagrama de Nyquist e Bode do depósito de Zn-10%Ni com mesmo pH 3,0, na ausência e presença de 0,07 mol/L de ácido fórmico em solução de NaOH 2 M.....	108
FIGURA 5.38: Diagrama de Nyquist e Bode do depósito de Zn-10%Ni com mesmo pH 3,0, na ausência e presença de 0,07 mol/L de ácido fórmico em solução de NaCl 0,5 M.....	108
FIGURA 5.39: Diagrama de Nyquist e Bode do depósito de Zn-10%Ni com mesmo pH 2,1, na ausência e presença de 0,23 mol/L de ácido fórmico em solução de NaOH 2 M.....	109
FIGURA 5.40: Diagrama de Nyquist e Bode do depósito de Zn-10%Ni com mesmo pH 2,1, na ausência e presença de 0,23 mol/L de ácido fórmico em solução de NaCl 0,5 M.....	109
FIGURA 5.41: Morfologia de um eletrodepósito de Zn-10%Ni obtido na (a) ausência com pH 2,1, (b) ausência com pH 3,0 e nas concentrações de ácido fórmico em (c) 0,07 mol/L, (d) 0,13 mol/L, (e) 0,23 mol/L e (f) 0,40 mol/L; aumento de 3000X.....	114
FIGURA 5.42: Morfologia de um eletrodepósito de Zn-18%Ni obtido na (a) ausência e nas concentrações de ácido fórmico em (b) 0,03 mol/L (c) 0,07 mol/L, (d) 0,13 mol/L e (e) 0,23 mol/L; aumento de 3000X.....	115
FIGURA 5.43: Varredura Ni no banho de deposição da liga Zn-10%Ni, na ausência e presença do ácido fórmico (0,0; 0,07; 0,13; 0,20 e 0,26 mol/L).....	131
FIGURA 5.44: Varredura Ni no banho de deposição da liga Zn-18%Ni, na ausência e presença do ácido fórmico (0,0; 0,07; 0,13; 0,20 e 0,26 mol/L).....	132
FIGURA 5.45: Difratoograma de Raios-X do depósito de Zn-10%Ni obtido na ausência do ácido fórmico.....	134
FIGURA 5.46: Difratoograma de Raios-X do depósito de Zn-10%Ni obtidas na presença de 0,03 mol/L de Ácido Fórmico.....	134
FIGURA 5.47: Difratoograma de Raios-X do depósito de Zn-10%Ni obtidas na presença de 0,07 mol/L de Ácido Fórmico.....	134
FIGURA 5.48: Difratoograma de Raios-X do depósito de Zn-10%Ni obtidas na presença de 0,13 mol/L de Ácido Fórmico.....	134
FIGURA 5.49: Difratoograma de Raios-X do depósito de Zn-10%Ni obtidas na presença de 0,23 mol/L de Ácido Fórmico.....	135
FIGURA 5.50: Difratoograma de Raios-X do depósito de Zn-10%Ni obtidas na presença de 0,26 mol/L de Ácido Fórmico.....	135
FIGURA 5.51: Difratoograma de Raios-X do depósito de Zn-10%Ni obtidas na presença de 0,40 mol/L de Ácido Fórmico.....	135
FIGURA 5.52: Difratoograma de Raios-X do depósito de Zn-10%Ni obtidas na presença de 0,53 mol/L de Ácido Fórmico.....	135
FIGURA 5.53: Difratoograma de Raios-X do depósito de Zn-18%Ni obtido na ausência do Ácido Fórmico.....	136
FIGURA 5.55: Difratoograma de Raios-X do depósito de Zn-18%Ni obtidas na presença de 0,03 mol/L de Ácido Fórmico.....	136

FIGURA 5.54: Difratoograma de Raios-X do depósito de Zn-18%Ni obtidas na presença de 0,13 mol/L de Ácido Fórmico.....	136
FIGURA 5.56: Difratoograma de Raios-X do depósito de Zn-18%Ni obtidas na presença de 0,26 mol/L de Ácido Fórmico.....	136
FIGURA 5.57: Tensão de compressão em função do tamanho do grão.	139

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1: Ligas eletrodepositadas a base de Zinco.....	22
TABELA 3.2: Tipos de aditivos e função na eletrodeposição de ligas a base de Zn.....	39
TABELA 4.1: Limite de composição química do aço ASTM A633.	51
TABELA 4.2: Procedência e pureza dos reagentes utilizados no preparo do banhos eletrolíticos.....	53
TABELA 4.3: Composição dos banhos eletrolíticos utilizado na obtenção de eletrodepósito de Zn-10%Ni e Zn-18%Ni (KURI <i>et al.</i> , 1996).	54
TABELA 4.4: Concentrações de ácido fórmico adicionadas aos banhos eletrolíticos.	54
TABELA 5.1: Medidas de pH dos banhos de deposição das ligas Zn-10%Ni e Zn-18%Ni nas diferentes concentrações de ácido fórmico.	68
TABELA 5.2: Teor de níquel nos depósitos de Zn-10%Ni	72
TABELA 5.3: Teor de Níquel nos depósitos de Zn-18%Ni.	72
TABELA 5.4: Teor de oxigênio nos depósitos de Zn-10%Ni	72
TABELA 5.5: Valores de eficiência encontrados a partir da eletrodeposição de Zn-10%Ni com ausência e presença do ácido fórmico.....	73
TABELA 5.6: Valores de eficiência encontrados a partir da eletrodeposição de Zn-18%Ni com ausência e presença do ácido fórmico.....	73
TABELA 5.7: Valores de eficiência encontrados a partir da eletrodeposição de Zn-10%Ni com ausência e presença do ácido fórmico, com mesmo pH igual a 3,0 e 2,1.	77
TABELA 5.8: Valores de eficiência encontrados a partir da eletrodeposição de Zn-18%Ni com ausência e presença do ácido fórmico, com mesmo pH igual a 2,5.	77
TABELA 5.9.: Valores de perda de massa (mg/cm^2) da liga Zn-10%Ni, imersa em NaOH 2M no tempo de 3h.....	90
TABELA 5.10.: Valores de perda de massa (mg/cm^2) da liga Zn-18%Ni, imerso em NaOH 2M no tempo de 3h.....	90
TABELA 5.11.: Valores de perda de massa (mg/cm^2) da liga Zn-10%Ni, imersa em NaCl 0,5M no tempo de 19h.....	91
TABELA 5.12: Valores de perda de massa (mg/cm^2) da liga Zn-18%Ni, imersa em NaCl 0,5M no tempo de 19h.....	91
TABELA 5.13: Resultado da ANOVA para a eficiência catódica de Zn-10%Ni com presença do ácido fórmico.....	116
TABELA 5.14: Resultado da ANOVA para a eficiência catódica de Zn-18%Ni com presença do ácido fórmico.....	117

TABELA 5.15: Comparação múltipla entre tratamentos de eficiência da liga Zn-10%Ni por teste Tukey em nível de significância de 5%	118
TABELA 5.16: Comparação múltipla entre tratamentos de eficiência da liga Zn-18%Ni por teste Tukey em nível de significância de 5%	119
TABELA 5.17: Resultado da ANOVA para a taxa de corrosão da liga Zn-10%Ni em solução de NaOH 2 M, com presença do ácido fórmico.	121
TABELA 5.18: Resultado da ANOVA para a taxa de corrosão da liga Zn-18%Ni em solução de NaOH 2 M , com presença do ácido fórmico.	121
TABELA 5.19: Comparação múltipla entre tratamentos da taxa de corrosão da liga Zn-10%Ni em solução de NaOH 2 M, por teste Tukey em nível de significância de 5%	122
TABELA 5.20: Comparação múltipla entre tratamentos da taxa de corrosão da liga Zn-18%Ni em solução de NaOH 2 M, por teste Tukey em nível de significância de 5%	123
TABELA 5.21: Resultado da ANOVA para a taxa de corrosão da liga Zn-10%Ni em solução de NaCl 0,5 M, com presença do ácido fórmico.	124
TABELA 5.22: Resultado da ANOVA para a taxa de corrosão da liga Zn-18%Ni em solução de NaCl 0,5 M, com presença do ácido fórmico.	124
TABELA 5.23: Comparação múltipla entre tratamentos da taxa de corrosão da liga Zn-10%Ni em solução de NaCl 0,5 M, por teste Tukey em nível de significância de 5%	125
TABELA 5.24: Comparação múltipla entre tratamentos da taxa de corrosão da liga Zn-18%Ni em solução de NaCl 0,5 M, por teste Tukey em nível de significância de 5%	125
TABELA 5.25: Resultado da ANOVA para a resistência de polarização da liga Zn-10%Ni em solução de NaOH 2 M, com presença do ácido fórmico.	127
TABELA 5.26: Resultado da ANOVA para a resistência de polarização da liga Zn-18%Ni em solução de NaOH 2 M, com presença do ácido fórmico.	127
TABELA 5.27: Resultado da ANOVA para a resistência de polarização da liga Zn-10%Ni em solução de NaCl 0,5 M, com presença do ácido fórmico.	127
TABELA 5.28: Resultado da ANOVA para a resistência de polarização da liga Zn-18%Ni em solução de NaCl 0,5 M, com presença do ácido fórmico.	127
TABELA 5.29: Comparação múltipla entre tratamentos da resistência de polarização da liga Zn-10%Ni em solução de NaOH 2 M, por teste Tukey em nível de significância de 5%	128
TABELA 5.30: Comparação múltipla entre tratamentos da resistência de polarização da liga Zn-18%Ni em solução de NaOH 2 M, por teste Tukey em nível de significância de 5%	128
TABELA 5.31: Comparação múltipla entre tratamentos da resistência de polarização da liga Zn-10%Ni em solução de NaCl 0,5 M, por teste Tukey em nível de significância de 5%	129
TABELA 5.32: Comparação múltipla entre tratamentos da resistência de polarização da liga Zn-18%Ni em solução de NaCl 0,5 M, por teste Tukey em nível de significância de 5%	130
TABELA 5.33: Valores da microtensão em compressão e do tamanho médio dos depósitos obtidos a partir do banho de deposição de Zn-10%Ni, contendo diferentes teores de ácido fórmico.	138
TABELA 5.34: Resultados obtidos através do ensaio de tração de um substrato de aço A633-D, na ausência e na presença de um depósito de Zn-10%Ni obtido a partir de banhos de deposição contendo diferentes concentrações de ácido fórmico.	141

LISTA DE SÍMBOLOS

M	Concentração Molar
i_{corr}	Corrente de corrosão
R_p	Resistência de polarização
M_{Zn}	Massa atômica do zinco
M_{Ni}	Massa atômica do níquel
C_{Zn}	Teor de zinco no depósito
C_{Ni}	Teor de níquel no depósito
ρ_{Zn}	Massa Específica do Zinco
ρ_{Ni}	Massa Específica do Níquel
m_{dep}	Massa do depósito
e	Espessura do depósito
A	Área a ser depositada
$D_{\text{revestimento}}$	Densidade do revestimento
m_t	Massa teórica
m_e	Massa obtida no processo de eletrodeposição
DMS	Diferença mínima significativa
q_{tabelado}	Amplitude total estudentizada ao nível de 5% de probabilidade
$q_{\text{calculado}}$	Amplitude entre dois tratamentos
s	Estimativa do desvio padrão residual
r	Número de repetições
Z	Impedância
R_e	Resistência do eletrólito
C_c	Capacitância do revestimento
R_{po}	Resistência da camada porosa
R_{ct}	Resistência de transferência de carga
C_{dl}	Capacitância de dupla camada
HER	Evolução de hidrogênio
I_0	Maior pico de difração
w	Metade da largura do pico máximo de difração
D	Tamanho do grão

k	Fator de forma
F	Força
S ₀	Área inicial da seção.

LETRAS GREGAS

β	Coeficiente de Tafel
η	Fase sólida do níquel no zinco
γ	Fase composto intermetálico Ni ₅ Zn ₂₁
α	Fase sólida do zinco no níquel
ω	Frequência angular
η	Parâmetro da função de mistura
θ	Ângulo de difração
λ	Comprimento de onda da radiação
ε	Microtensão
σ	Tensão

1 INTRODUÇÃO

A deposição eletroquímica de Zn ainda atrai muita atenção. A maioria dos estudos sobre a deposição de Zn está relacionada com eletrodeposição da liga a base de Zn. A deposição do zinco por eletrodeposição, processo esse conhecido como galvanização, é um dos processos industriais mais utilizados na proteção contra a corrosão de ligas ferrosas (NETO *et al.*, 2002).

O depósito de Zn, assim como de suas ligas, além de atuar como uma barreira na proteção contra a corrosão do substrato, atua também como anodo de sacrifício do substrato de aço, permitindo a sua proteção catódica. Esse efeito ocorre, pois, o depósito de Zn ou de sua liga, por ser menos resistente à corrosão que o substrato de aço, causa a redução do substrato e, portanto a sua proteção contra a corrosão. No entanto, o depósito de Zn apresenta uma baixa resistência à corrosão, tornando uma curta vida útil em ambientes agressivos, como ocorre com a atmosfera marinha. Portanto, para elevar a vida útil do depósito de Zn são adicionados outros elementos como Ni, Fe, Mo, P e Sn, que apresentem maior resistência à corrosão e/ou até mesmo melhorem a resistência à corrosão do Zn (ORDINE *et al.*, 2004, ABOU-KRISHA *et al.*, 2008, HAMMAMI *et al.*, 2009, PANAGOPOULOS *et al.*, 2009 e SZCZYGIEŁ *et al.*, 2010).

Os depósitos de Zn-Ni apresentam características de ligas, tais como elevada resistência à corrosão e dureza, (SHORT *et al.*, 1996 e RAMANAUSKAS, 1999) que permitem a utilização destas ligas em várias aplicações como o revestimento de aço. Estas ligas são amplamente utilizadas na indústria de automóvel no revestimento das peças, tais como painéis de carroçaria de automóveis, da pinça do travão, tubos de fornecimento de fluido, da cremalheira e do tambor. Nas indústrias de petróleo e gás são utilizados como revestimento de válvulas "slift" e nas indústrias aeronáuticas são utilizados como revestimento do trem de pouso de aeronaves.

O níquel é adicionado para melhorar a resistência à corrosão do depósito, tem de ser adicionado em quantidades adequadas para não alterar as características da proteção catódica dos depósitos. Tem-se observado que o teor de Ni em Zn-Ni eletrodepósitos varia numa gama ampla. A liga de Zn-Ni,

com Ni de 10-15% exibiram uma melhor resistência à corrosão em comparação com as amostras com maior teor de Ni (BARCELO *et al.*, 1998) e é utilizado como um substituto para o revestimento de cádmio na indústria automobilística (BYK *et al.*, 2008), enquanto que na indústria aeronáutica é normalmente usado um maior teor de Ni, 17-20 %.

A eletrodeposição de ligas de zinco com metais do grupo do ferro, tais como Ni provoca o fenômeno de codeposição anômalo, através do qual o zinco - o metal menos nobre - é depositado preferencialmente (BRENNER, 1963). Na deposição da liga Zn-Ni, a deposição de Ni é fortemente inibida pela presença de Zn^{2+} , enquanto que a deposição de Zn é induzida pela presença de Ni^{2+} (ABOU-KRISHA, 2005).

Uma desvantagem importante da adição de níquel na liga Zn-Ni é o elevado custo deste elemento, o qual é caracterizado pela ocorrência de codeposição anômala. Assim, a avaliação de novos aditivos para aumentar a eficiência de eletrodeposição e a resistência à corrosão do depósito de Zn-Ni é de grande interesse.

Recentemente tem sido relatado na literatura (SOARES *et al.*, 2005 e 2006, OLIVEIRA *et al.*, 2009 e PEDROZA *et al.*, 2012), que os componentes orgânicos, tais como a gelatina e a glicerina modificam as características no aumento da eficiência de eletrodeposição e/ou da resistência à corrosão do depósito de Zn-Ni. A adição de gelatina resulta em uma mudança no conteúdo de fase (ELIAZ *et al.*, 2010) e na morfologia da liga eletrodepositada (SOARES *et al.*, 2006). O efeito benéfico da adição de gelatina e glicerina sobre a eficiência de eletrodeposição e/ou a resistência à corrosão é atribuída principalmente a alterações na morfologia do depósito (SOARES *et al.*, 2006, OLIVEIRA *et al.*, 2009 e PEDROZA *et al.*, 2012).

O ácido fórmico é um composto orgânico usado como componente no banho de deposição de cromo eletrodepositado. Este aditivo atua como um agente complexante específico para o Cr (III), que permite a obtenção de depósito de cromo trivalente (SZYNKARCZUK *et al.*, 1989) ao invés do (VI), que é altamente tóxico. Além disso, o efeito o ácido fórmico pode também fornecer carbono ao depósito, aumentando a resistência à corrosão.

Foi relatado por Vykhodtseva *et al.* (2004) que, dependendo das condições de eletrodeposição, pode haver uma redução de ácido fórmico como

um constituinte orgânico do banho e, portanto, uma quantidade de carbono que deve ser incorporado no revestimento. A presença de carbono favorece a formação de um depósito com estrutura amorfa (VYKHODTSEVA *et al.*, 2004). Esta estrutura favorece o aumento de melhoria na resistência à corrosão das ligas que contêm elementos, tais como passivadores de cromo (HASEGAWA *et al.*, 1983). No entanto, verificou-se que a presença de carbono aumenta a resistência à corrosão de um teor de Cr eletrodepositado, independentemente do seu efeito amorfizante (KANG e LALVANI, 1992).

Apesar do efeito benéfico da adição de ácido fórmico na resistência à corrosão de depósitos que contêm Cr, na literatura não existe informação sobre o efeito deste composto sobre as características do depósito da liga de níquel-zinco. O principal objetivo deste estudo é determinar a forma como a eficiência de deposição galvanostática e as características da liga Zn-Ni eletrodepositado são afetadas pela adição de ácido fórmico no banho de deposição. As características de depósito analisadas incluem a composição, a estrutura, a morfologia e a resistência à corrosão e eficiência de deposição.

2 OBJETIVO GERAL

Objetivo deste trabalho é estudar ligas de Zn-Ni, eletrodepositadas em um substrato de aço, contendo ácido fórmico no banho de deposição, avaliando o desempenho das ligas com variação de 10 e 18% de níquel e o efeito do aditivo na eficiência de deposição e resistência à corrosão.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Desenvolver ligas eletrodepositadas de Zn-10%Ni e Zn-18%Ni, que apresente boa relação custo/benefício para determinadas aplicações, superior a das ligas conhecidas.
2. Determinar a composição dos depósitos, com teores de Ni já conhecido no mercado.
3. Avaliar a influência do pH e da condutividade dos banhos de deposição.
4. Conhecer o efeito do aditivo na eficiência de deposição galvanostática e deposição potenciodinâmica, identificando os teores que proporcione a melhor relação custo/benefício;
5. Avaliar o efeito do aditivo na resistência à corrosão, através do ensaio de polarização potenciodinâmica linear (PPL), espectroscopia de impedância eletroquímica e teste de perda de massa;
6. Analisar a estrutura e morfologia dos depósitos.
7. Realizar o ensaio de tração dos depósitos, no qual é possível analisar as propriedades mecânicas do revestimento.
8. Comparar o desempenho em relação à resistência à corrosão e eficiência de deposição das ligas Zn-10%Ni e Zn-18%Ni.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 LIGAS A BASE DE ZINCO (Zn)

Nas décadas mais recentes tem havido um considerável interesse na eletrodeposição do zinco puro e de suas ligas, uma vez que esses depósitos protegem o substrato de aço contra a corrosão. Um grande salto de qualidade foi dado por vários setores industriais no controle da corrosão, uma vez que passaram a substituir revestimentos de Zn puro pelos de Zn-liga, principalmente, os setores automobilísticos, petroquímico, de implementos agrícolas, de rede de transmissão de alta voltagem, naval e indústrias bélicas. Esta mudança ocorreu devido aos constantes prejuízos econômicos e paradas de produção, causados pelo fenômeno da corrosão, onde a combinação do ferro com o oxigênio resulta em uma oxidação que consome o material, promovendo uma diminuição da espessura metálica (RAJA & SETHURAMAN, 2008).

Além de elevar a resistência à corrosão, o depósito de Zn melhora a aparência do produto e melhora também a aderência do aço a camada de pintura. A eletrodeposição do Zn com metais do grupo do ferro, tais como Ni, Fe e Co apresentam especial importância, principalmente, por conferirem boas características de ductilidade, maleabilidade, soldabilidade, aderência à pintura e resistência à corrosão (NETO *et al.*, 2002). A função fundamental destes elementos na formação de liga com o zinco é modificar o potencial de corrosão do depósito, onde a liga torna-se um pouco mais nobre do que o zinco e, por esta razão, a velocidade de corrosão é diminuída. Como resultado, a mesma espessura de camada eletrodepositada ou, em alguns casos, camadas menores resultam em maior proteção das peças do que com a eletrodeposição de zinco sem outros elementos de liga. Esse comportamento permite que esses depósitos protejam o substrato de aço mesmo que este apresente poros ou fissuras, o que é importante, já que a obtenção de um depósito sem defeitos é difícil e onerosa (PUSHPAVANUM *et al.*, 1991 e BALDWIN *et al.*, 1994).

Os revestimentos metálicos aplicados sobre uma superfície com o objetivo de proteger o substrato contra a corrosão devem ser contínuos, aderentes, e quimicamente inertes ou consideravelmente resistentes ao meio de trabalho. O depósito de Zn, no entanto, apresenta uma baixa resistência à corrosão, e, portanto uma curta vida útil em ambientes agressivos, como ocorre com a atmosfera marinha. Portanto, para elevar a vida útil do depósito são adicionados elementos como o Fe, Mo, P, Ni, Sn, Mn, Cr e Co, que apresente maior e/ou que melhorem a resistência à corrosão do Zn (ORDINE *et al.*, 2004, ABOU-KRISHA *et al.*, 2008, HAMMAMI *et al.*, 2009, PANAGOPOULOS *et al.*, 2009, SZCZYGIEL *et al.*, 2010, ORTIZ *et al.* 2009 e BOIADJIEVA *et al.*, 2008).

Ligas eletrodepositadas a base de zinco têm sido estudadas com o objetivo de melhorar o comportamento do depósito em relação ao elemento puro. Na Tabela 3.1 são citados vários estudos publicados na literatura, sobre ligas a base de Zn, e um resumo dos efeitos da adição do elemento de liga ao Zn.

TABELA 3.1: Ligas eletrodepositadas a base de Zinco.

LIGAS	CARACTERÍSTICAS	REFERÊNCIAS
Zn-Ni	Elevar a resistência à corrosão do depósito.	PUSHPAVANUM <i>et al.</i> , 1991 e BALDWIN <i>et al.</i> , 1994
	Refinar grãos e favorecer formação de poros.	BOONYONGMANEERAT <i>et al.</i> , 2009
	Aumentar a resistência à corrosão dos depósitos e refinar os grãos, na presença de 10% Ni.	HAMMAMI <i>et al.</i> , 2009
	Favorecer a oxidação de fases e dissolução de hidrogênio.	PETRAUSKAS <i>et al.</i> , 2009
Zn-Ni-Mo	Melhorar a dureza, sem influenciar na aderência e favorecer uma superfície mais lisa.	SZCZYGIEL <i>et al.</i> , 2010
Zn-Fe	Favorecer o mecanismo de nucleação e o crescimento de grão subsequente.	ZHANG <i>et al.</i> , 2001
	Aumentar a resistência à tração.	PANAGOPOULOS <i>et al.</i> , 2009

Zn-Fe-P	Melhorar as propriedades anticorrosivas, como aderência.	ORDINE <i>et al.</i> , 2004
Zn-Ni-Fe	Maior resistência à corrosão em comparação, quando comparada com Zn-Ni	ABOU-KRISHA <i>et al.</i> , 2008
Zn-Mn	Formar camada de passivação compacto e estável com uma baixa taxa de dissolução.	ORTIZ <i>et al.</i> 2009
Zn-Co	Formar camada de passivação compacto e estável, comparada Zn-alcalino.	ORTIZ <i>et al.</i> 2009
Zn-Cr	Minimizar a formação de produtos de hidróxido de Cr no eletrólito	BOIADJIEVA <i>et al.</i> , 2008
Zn-Sn	Elevar a resistência à corrosão do depósito.	ABBOTT <i>et al.</i> , 2007

Conforme mostrado na Tabela 3.1, os diferentes tipos de elementos adicionados à liga a base de Zn proporcionam diferentes características no melhoramento do revestimento a que se deseja depositar. Serão descritos a seguir o desempenho de elementos adicionados ao Zn discutidos na literatura e que serão utilizados para elaboração desta pesquisa.

3.1.1 Níquel

A liga Zn-Ni é uma proposta atual para a substituição de revestimentos de cádmio eletrodepositados, tanto na indústria aeronáutica como na indústria automobilística. O interesse nesta substituição surgiu da necessidade de se encontrar um processo menos poluente ao meio ambiente e ao operador que aplica o revestimento, economicamente viável e que também atendesse a legislação ambiental, cada vez mais restritiva. As ligas zinco-níquel são de especial interesse, porque além de apresentarem as características descritas anteriormente, também conferem ao substrato ferroso, uma proteção do tipo catódica (KARAHAN *et al.*, 2008). O mecanismo através do qual o depósito da liga Zn-Ni protege o substrato de aço contra a corrosão implica na atuação

do depósito como anodo de sacrifício, o qual passa a sofrer corrosão preferencial enquanto que o substrato se reduz, causando, como consequência, a proteção do substrato. A presença de um depósito constituído unicamente por Zn implica em uma corrosão preferencial acentuada com a dissolução prematura do depósito (PUSHPAVANUM, *et al.*, 1991). Já com a adição do Ni ao Zn a resistência à corrosão do depósito é elevada, aumentando, portanto a sua vida útil e como consequência prolongando o tempo durante o qual o substrato é protegido (PUSHPAVANUM *et al.*, 1991). No entanto, a partir de um determinado teor de Ni a resistência à corrosão do depósito da liga Zn-Ni aumenta a tal nível que este deixa de agir como um anodo de sacrifício deixando de ocorrer a proteção catódica do substrato (BALDWIN *et al.*, 1994).

A deposição do Zn-Ni sobre um substrato de aço, obtida através de eletrodeposição, apresenta uma maior resistência à corrosão que os depósitos de Zn, devido à presença do níquel, sendo, portanto, utilizada em aplicações que requerem uma vida útil mais elevada do material, como na indústria automobilística (em revestimento de autopeças), na indústria petroquímica (no revestimento de válvulas e bombas), e na indústria aeronáutica, em que são utilizados como recobrimento protetor do trem de pouso de aviões. No entanto, esses depósitos, devido à adição do Ni, apresentam o custo elevado como maior limitação ao seu emprego (MATHIAS *et al.*, 1990; BALDWIN *et al.*, 1994; BARCELO *et al.*, 1998 & BOEING 2002).

Nas ligas de Zn-Ni comercial, o teor de Ni pode variar normalmente entre 10% a 20% em massa. Na indústria de autopeças esse valor varia entre 10% a 14% em massa e na indústria aeronáutica entre 17% a 20% em massa (MATHIAS *et al.*, 1990; BALDWIN *et al.*, 1994; BARCELO *et al.*, 1998 & BOEING 2002).

A eletrodeposição de zinco com Ni ou com Fe é do tipo de processo no qual ocorre a codeposição anômala, onde o zinco que é o metal menos nobre é depositado preferencialmente. Portanto, a codeposição anômala é um fenômeno muito importante na eletrodeposição de zinco-níquel e há na literatura vários trabalhos que propõem mecanismos para explicar esse fenômeno. A codeposição anômala ocorre quando o metal menos nobre se eletrodeposita preferencialmente, tornando possível obter depósitos com elevada capacidade de proteger o substrato de aço contra a corrosão e com boas

propriedades mecânicas. Este comportamento não ocorre aleatoriamente, mas depende de condições bem determinadas de concentração e variáveis de operação, podendo ocorrer com íons livres ou complexados estando freqüentemente associado à eletrodeposição, contendo um dos três metais do grupo do ferro (cobalto, níquel e ferro) (SOARES, *et al.*, 2001).

Há na literatura estudos sobre a eletrodeposição do grupo ferro, que também contribuíram para entender a codeposição anômala do Zn-Ni. Resultados apresentados por Zech *et al.* (1999) mostraram que, na eletrodeposição da liga Ni-Fe, a deposição do Ni foi inibida pela presença do íon Fe^{2+} e a taxa de deposição do Fe aumentou pela presença de íons Ni^{2+} , comparando com a deposição de um único metal. Este comportamento foi coerente com os resultados obtidos por Abou-Krish (2005) para eletrodeposição do Zn-Ni, e demonstraram que a codeposição anômala de metais de grupo ferro envolve tanto os efeitos de inibição quanto de aceleração.

A formação, composição e estrutura de liga Zn-Ni eletrodepositada foram investigadas (BYK *et al.*, 2008) e mostraram que tanto a codeposição anômala e normal de zinco e níquel pode ser realizado, alterando a composição do banho e as condições de deposição, com o teor de níquel no depósito variado em uma escala (de 2 a 90%). Os revestimentos de uma composição da fase homogênea podem ser depositados em um banho amoniacal difosfato. Em contrapartida, dois revestimentos em γ -fase (Ni_5Zn_{21}) e Ni policristalinos ou Zn pode ser eletroquimicamente depositados a partir de um banho de cloreto. A liga Zn-Ni, consistindo de uma fase- γ cúbico (Ni_5Zn_{21}), apresenta a maior resistência à corrosão.

Estudos sobre a resistência à corrosão de ligas de Zn-Ni contendo um teor de Ni entre 8 a 14% em peso, têm constatado que a presença desse elemento aumenta de 6 a 7 vezes a resistência à corrosão em relação ao depósito contendo apenas Zn (MATHIAS *et al.*, 1990). Já Baldwin *et al.* constataram que com a elevação do teor de Ni no depósito da liga Zn-Ni de 14% para 18% em peso, o depósito deixa de atuar como anodo de sacrifício e, portanto, a resistência à corrosão do substrato diminui. No entanto, não está claro na literatura qual o teor ótimo de Ni na liga Zn-Ni em termos de resistência à corrosão e propriedades mecânicas. Tem sido constatado que a resistência à corrosão mais elevada do depósito da liga Zn-Ni é obtida com o

teor de Ni no depósito na faixa entre 10 a 15% em peso (BARCELÓ *et al.*, 1998). Já no processo de deposição da liga Zn-Ni utilizado pela empresa Boeing (2002) é recomendada a obtenção de depósitos entre 15 a 20% em peso de Ni, sem especificar, no entanto, o teor ótimo desse elemento no depósito.

De acordo com estudos de Chang *et al.* (2009) sobre os efeitos de diferentes modos de metalização sobre a microestrutura e resistência à corrosão da liga Zn-Ni, em que foram depositadas por métodos de corrente contínua (DC), pulso PC (atual) e pulso de corrente reversa (RPC), mostraram que os grãos de cristal do revestimento da liga preparado pela DC, PC e RPC, respectivamente, ficando menor e em menor ordem, e a superfície de camada tornou-se mais compacta e mais lisa correspondentemente e a resistência à corrosão de revestimentos de liga Zn-Ni depositados pelo método da RPC foi o melhor, e depois pelo PC e DC em seqüência. A resistência à corrosão dos revestimentos de liga depende da estrutura e composição da liga, a melhor resistência à corrosão da liga Zn-Ni depositados por RPC foi atribuída ao seu contorno dos grãos cristalinos e estrutura densa.

As propriedades de eletrodepósitos de ligas zinco-níquel, incluindo resistência à corrosão, são largamente controladas por suas composições químicas e estruturas. Boonyongmaneerat *et al.* (2009) estudaram sistematicamente a influência dos parâmetros de pulso para a eletrodeposição de pulso reverso de ligas de Zn-Ni, em um banho de cloreto, sobre a composição e estrutura dos depósitos. A aplicação do pulso reverso influenciou o conteúdo relativo dos elementos da liga, a estrutura de fases e a microestrutura de revestimentos eletrodepositados Zn-Ni. Variando a densidade de corrente anódica entre 0 e 0,1 A/cm² produziu revestimentos de fase- γ com Ni contendo 11-17% em massa. Os efeitos secundários de pulso anódico incluíram refino de grão e formação de poros. A técnica de eletrodeposição de pulso reverso, portanto, forneceu um caminho simples, mas eficiente para adequar as características das ligas de Zn-Ni em uma ampla faixa de composições e estruturas.

Eletrodepósitos de ligas Zn-Ni têm sido sintetizados a partir de banho de sulfato usando voltametria cíclica e técnicas cronopotenciometria sobre diferentes condições. Hammami *et al.* (2009) objetivaram otimizar as condições de revestimento durante a eletrodeposição de ligas Ni-Zn. Nas

condições analisadas, a eletrodeposição das ligas foi do tipo anômalo. A liga de Zn-Ni, com teor de níquel de 10% em massa, apresentou espessuras variáveis, com boa aderência para suportar o ambiente de corrosão. A caracterização eletroquímica, como estudos de polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica, mostrou um aumento na resistência à corrosão dos depósitos eletrodepositados em condições cronopotenciometria (5 mA e 10 mA). Além disso, essas amostras apresentaram uma melhor morfologia e um refino no tamanho de grão, em comparação com os depósitos galvanizados por voltametria cíclica.

A composição de fases de ligas Zn-Ni eletrodepositadas a partir de soluções acetato-cloreto, contendo íons de Zn^{+2} e Ni^{+2} , em razão de 1-12,8 a 50°C foi estudada pelo método potenciodinâmico (PETRAUSKAS *et al.*, 2009). Os resultados mostraram a presença de dois picos de densidade de corrente anódica (i_a) na curva potenciodinâmica, em $E < 0,0$ V e $E > 0,0$ V (vs. Ag/AgCl/KCl_{sat}), atribuído-se à oxidação de certas fases da liga Zn-Ni. A razão destas fases foi afetada pela velocidade de varredura (v) e densidade de corrente catódica máxima (i_c). A proporção de Zn e Ni em determinadas fases da liga de Zn-Ni foi determinada por técnica de potenciodinâmica parcial. Dados experimentais mostram que a liga de Zn-Ni, contendo 6,5% de Zn e 93,5% de Ni e dissolvido em i_a , pico de H ($E > 0,0$ V), proporcionou uma coloração negra.

3.1.2 Molibdênio

Ligas que contêm molibdênio são de grande interesse por apresentar dureza, alta condutividade térmica, resistência à corrosão e propriedades magnéticas. Em decorrência das suas características especiais, estas ligas podem ter grande utilidade em várias aplicações nas indústrias químicas, petrolíferas, petroquímicas, navais, de construções civis e automobilísticas (SANTANA *et al.*, 2007). A eletrodeposição representa uma boa maneira de revestir as superfícies metálicas, sendo hoje um processo amplamente utilizado. Uma das aplicações industriais mais importantes da eletrodeposição é o revestimento com a finalidade de inibir as corrosões metálicas, que ocorre na

superfície do metal e na sua estrutura sob a influência do meio ambiente. Eletrodepositar o molibdênio no seu estado puro em solução aquosa, não vem tendo êxito, no entanto, não há nenhuma dificuldade na eletrodeposição do molibdênio com os metais do oitavo grupo. Estudo da resistência à corrosão das ligas Ni-Fe-Mo mostraram que a liga de Ni-Fe-Mo (E_{corr} : -0,506V e R_p : $8,883 \times 10^3$ e I_{corr} $6,468 \times 10^{-7}$) apresenta boa resistência à corrosão, quando comparada à liga de Fe-Mo (SANTANA *et al.*, 2007). Esse comportamento pode estar associado à influência do níquel no depósito, deixando o potencial de corrosão mais positivo e aumentando, dessa forma, sua resistência à corrosão e melhorando a aderência e o brilho.

Para Sanches *et al.* (2003) a eletrodeposição de ligas de Fe-Mo e Ni-Mo, sobre eletrodos de PT em meio de solução ácidas de sulfato-citrato, foram estudadas para identificar o comportamento das ligas por voltametria cíclica em diferentes razões dos íons metálicos. Os estudos mostraram que o uso de voltametria de varredura linear aplicado a metal de Mo e eletrodeposições de liga produzem perfis altamente complexos, devido à formação de várias espécies diferentes no substrato durante a varredura de potencial. Concluiu-se que a análise de voltametria cíclica para eletrodeposição de metais puros ou liga Ni-Mo só alcança potenciais mais negativos quando em combinação com uma reação de evolução de hidrogênio, mesmo que a concentração de Mo na liga Ni-Mo seja maior que na liga Fe-Mo. A liga Ni-Mo caracteriza-se por uma deposição do tipo anômala.

A eletrodeposição através do banho de Pirofosfato foi considerada uma boa alternativa ao banho de citrato na deposição de ligas Ni-Mo amorfo. Donten *et al.* (2005) estudaram o aumento na concentração do íon molibdato no banho, resultando no aumento na quantidade de Mo nas ligas até 33-35% e uma diminuição na taxa de deposição. Para 20% ou mais de Mo, a estrutura torna-se característica de liga amorfa.

As ligas ternárias Zn-Ni-Mo (1,2% Ni, 4,5% Mo) e Zn-Co-Mo (6% Co, 4% Mo), bem como referência de revestimentos de ligas binários Zn-Ni e Zn-Co, foram eletrodepositadas a partir de banhos de sulfato-citrato (SZCZYGIEL *et al.*, 2010). O estudo mostrou a influência do molibdênio sobre a morfologia da superfície, da estrutura, da composição da fase, da corrosão e das propriedades mecânicas dos depósitos. Observou-se que os revestimentos com

molibdênio contiveram inclusões de Zn^{2+} , devido ao baixo sobrepotencial de evolução de hidrogênio nas ligas ternárias. A presença íons de MoO_4^{2-} no banho modificaram a morfologia dos depósitos (foram depositadas ligas com superfície mais lisa). Resultados de resistência de polarização mostraram a influência benéfica do Mo nas propriedades de corrosão de revestimentos das ligas analisadas. A presença de Mo melhorou a dureza das ligas a base de zinco, mas não influenciou negativamente sobre a aderência dos revestimentos ternários.

3.1.3 Ferro

Em estudo de Zhang *et al.* (2001) sobre o comportamento de ligas de Zn, Fe e Zn-Fe eletrodepositadas sobre soluções ácidas de cloreto, investigado por meio de voltametria cíclica e técnica de polarização, durante a formação da liga Zn-Fe nenhum depósito de baixo potencial foi observado, e o depósito de Zn-Fe seguiu o mecanismo de nucleação tridimensional (3D) e o crescimento de grão subsequente. Os íons de Zn^{2+} no eletrólito inibiram o depósito de Fe, enquanto íons de Fe^{2+} promovem o depósito de Zn. Também identificou-se experimentalmente que a co-deposição anômala de liga de Zn-Fe surge porque o nível de energia da órbita de elétron 4s do íon de Zn^{2+} ($E_{4s,Zn}$) é mais alto que os do íon de Fe^{2+} ($E_{4s,Fe}$).

Panagopoulos *et al.* (2009) estudaram a caracterização estrutural e metalúrgica do revestimento Zn-liga, contendo diferentes teores de Fe eletrodepositados sobre um substrato de aço. Este estudo mostrou o comportamento mecânico do substrato de aço revestido de Zn-Fe, com teor de Fe entre 0-14%, em massa, e espessura do depósito com cerca de 50mm. Observou-se que a resistência à tração do revestimento de Zn e liga Zn-Fe sobre o aço foi menor do que o substrato de aço sem os mesmos. Além disso, a ductilidade do Zn-Fe sobre o aço foi encontrada para diminuir significativamente o aumento do teor de Fe no revestimento.

As excelentes propriedades de revestimentos de liga Zn-Fe mostram uma aplicação muito promissora, especialmente para a indústria

automobilística, favorecendo um potencial na produção industrial por oferece vantagens econômicas e ambientais (LAN *et al.*, 2006).

A eletrodeposição de liga ternária de Zn-Fe-Ni foi estudada (ABOU-KRISHA *et al.*, 2008) em banho ácido de sulfato. A comparação entre os depósitos de Zn, Ni e Fe e co-deposição de Zn-Ni e Zn-Ni-Fe revelou que a inibição da deposição de Ni e Fe ocorreu devido à presença de Zn^{2+} no banho de deposição. Os depósitos ternário Zn-Ni-Fe apresentaram maior resistência à corrosão em comparação aos depósitos de Zn-Ni. O aumento da resistência à corrosão dos depósitos ternários não foi apenas atribuída à formação de (γ -Ni₂Zn₁₁) fases, mas também a co-deposição de ferro. Verificou-se também que a temperatura tem uma grande influência sobre a liga Zn-Ni-Fe, uma vez que o teor de níquel e o ferro aumentaram com o aumento da temperatura. Com o aumento da temperatura de deposição ocorreu um aumento na compactação dos depósitos de Zn-Ni-Fe e o tamanho de grãos foi reduzido devido a uma melhoria da taxa de nucleação, que também indica baixo teor de zinco.

3.1.4 Fósforo

Depósitos de ligas Zn-Ni e Zn-Fe modificados por incorporação de P, e revestidos com uma pintura a base de epóxi, foram estudados através de eletrodeposição, em um substrato de aço para avaliação da morfologia, composição e estrutura do depósito (ORDINE *et al.*, 2004). Observou-se que as ligas Zn-Ni-P cristalino apresentaram um desempenho notável, devido a mudanças de morfologia na liga como resultado dos efeitos de combinações de P no eletrólito. Esta liga evitou propagação de corrosão eficazmente ao redor de um defeito intencional na camada de pintura. O comportamento de corrosão de Zn-Fe-P amorfo foi semelhante a da liga Zn-Fe. Por outro lado, Zn-Fe-P cristalino apresentou a taxa de corrosão mais rápida. A propagação de corrosão ao redor do defeito de pintura pode ser melhorada por Zn-Fe-P amorfo, devido a uma melhor aderência entre a pintura e a camada da liga depositada. A presença de P em ligas de Zn pode melhorar as propriedades anticorrosivas efetivamente. Porém, este fenômeno parece estar além do amorfismo simples do depósito.

3.1.5 Estanho

Para depósitos de Zn-Sn, poucos mencionados na literatura, observa-se de que a adição de pequenos teores de sulfato de estanho eleva significativamente a resistência à corrosão do depósito. Com base em trabalhos que até onde se sabe se restringem a patentes, Dubent *et al.* (2007) estudaram o controle de composição de Zn-Sn eletrodepósitos através de meios de estratégias experimentais. Os revestimentos de Zn-Sn oferecem excelente proteção contra a corrosão e não sofrem a desvantagem do produto de corrosão branco volumosos de zinco puro ou revestimentos de alta liga de zinco. A correlação entre condições de funcionamento, composição e morfologia analisadas mostraram o estudo de elaboração de uma liga 70Sn-30Zn eletrodepositada, sendo conhecida por suas propriedades mais abrangente. A análise dos resultados experimentais sugeriu que o depósito de 70Sn-30Zn é melhor obtida quando a fixação da concentração do íon Sn, o pH e a densidade de corrente catódica em nível médio, enquanto a concentração de íon Zn é mantido em baixo nível.

Abbott *et al.* (2007) estudaram a deposição eletrolítica de Zn, Sn e liga Zn-Sn a partir de uma solução de cloreto e sais do metal, utilizando a uréia e o etileno glicol como líquidos iônicos, separadamente. Mostraram que a cinética de deposição e a termodinâmica diferem dos processos aquosos e que qualitativamente diferentes fases, composições e morfologias foram obtidos para os revestimentos de metal nos diferentes sistemas de líquidos iônicos. Este trabalho mostrou que líquidos iônicos baseados em misturas eutéticas de cloreto e doadores de ligação de hidrogênio, tais como etileno-glicol ou uréia podem ser utilizados como solventes eletroquímicos. Foi mostrado que o zinco e estanho pode ser eletrodepositado a partir destes líquidos tanto individualmente como forma de ligas. Mostrando pela primeira vez que a morfologia da liga e da composição pode ser alterada pela escolha criteriosa do líquido iônico. Também foi demonstrado que os materiais compósitos pode ser depositados e Al_2O_3 foi usado como um exemplo. Isto poderá abrir um novo

caminho para a deposição de revestimentos com melhor resistência ao desgaste.

3.2 BANHOS DE DEPOSIÇÃO

Os banhos de deposição do depósito de Zinco e ligas consistem em dois tipos: ácido ou alcalino.

Os banhos alcalinos destacam-se pelo custo dos seus componentes e boa capacidade de penetração e nem os banhos ácidos apresentam uma camada bem distribuída, nivelada e brilho superior ao processo alcalino (SILVA *et al.*, 2006).

3.2.1 Banho ácido

O banho ácido com pH em torno de 5, é utilizado quando é desejada uma elevada taxa de deposição com o máximo de eficiência de corrente. No entanto, a deposição realizada no banho ácido apresenta um baixo poder de penetração, sendo, portanto restrita a produtos com formato regular, como chapas planas (SILVA *et al.*, 2006). Um banho ácido típico para a deposição do Zn, além da presença de aditivos, é geralmente constituído por uma fonte de Zn, um cloreto ou sulfato de Zn, por amônia (NH_4Cl) para elevar a condutividade do banho, e por ácido bórico, o qual atua como tampão.

Já os banhos ácidos para depósitos de Zn-Ni são mais conhecidos e utilizados, podendo ser também à base de sulfato ou de cloreto. Nos banhos a base de sulfato são geralmente utilizados os sulfatos ZnSO_4 e NiSO_4 como fonte respectivamente de zinco e níquel, sendo adicionado Ácido Sulfúrico (H_2SO_4) para o ajuste do pH. Já nos banhos a base de cloreto as fontes de Zinco e níquel são, geralmente, ZnCl_2 e NiCl_2 , respectivamente, e o ajuste do pH é feito com a adição de ácido clorídrico. O teor de níquel presente nos banhos ácidos de deposição de Zn-Ni varia entre 10,5 a 40 g/L e o de Zn entre 5,2 a 40 g/L (BOEING, 2002 & LOAR *et al.*, 1991), sendo que esses banhos contêm também cloreto de amônia (NH_4Cl), ácido bórico e um aditivo para melhorar

as características do depósito. O NH_4Cl é normalmente utilizado em banhos comerciais de deposição de Zn-Ni como agente complexante. No entanto a presença desse elemento sofre restrições da legislação ambiental, o que encarece o tratamento dos resíduos do processo de deposição. Barceló *et al.* (1998) desenvolveram um banho ácido de deposição de Zn-Ni sem a presença do NH_4Cl , contendo além das fontes de Ni e Zn um tensoativo e um aldeído aromático, e obtiveram depósitos com propriedades semelhantes aos obtidos na presença do NH_4Cl .

Os banhos ácidos utilizados na deposição de Zn-Ni, geralmente, apresentam um pH entre 5,5 a 6,0 (LOAR *et al.*, 1991). No entanto, analisando um banho a base de cloreto, Hamid (1998) constatou que as condições ótimas para se obter um depósito de Zn-Ni liso e uniforme corresponde a uma faixa de pH entre 5,0 a 5,5. Já em uma deposição industrial de Zn-Ni a partir de um banho ácido a base de cloreto é recomendada a manutenção do banho numa faixa de pH entre 5,9 e 6,5 (BOEING, 2002).

A composição do depósito de Zn-Ni obtido a partir de um banho ácido é afetada significativamente pela densidade de corrente de deposição, para baixos valores desta. O teor de Ni no depósito diminui continuamente com a elevação da densidade de corrente de deposição, passando de 20 para 14% em peso quando a densidade de corrente aumenta de 20 para 100 mA/dm^2 . Porém, a partir de uma densidade de corrente, em torno de 100 mA/dm^2 , a composição do depósito praticamente se estabiliza com a elevação da densidade de corrente (BARCELÓ *et al.*, 1994 & LOAR *et al.*, 1991). O teor de Ni no depósito obtido a partir do banho ácido também é afetado significativamente pela temperatura do banho, sendo elevado de 14% para um teor superior a 20% em peso quando a temperatura do banho aumenta da temperatura ambiente para uma temperatura superior a 48°C (HAMID *et al.*, 1998).

As principais características positivas do processo de deposição de Zn-Ni a partir do banho ácido são: a elevada eficiência de deposição galvanostática, entre 95 a 100%, a elevada dureza do depósito obtido, entre 300 a 400 (100g) HV e; a elevada resistência à corrosão dos depósitos. No entanto, o custo do processo é considerado mais elevado que o da deposição a partir do banho alcalino, há dificuldades no tratamento de resíduos (amônia e níquel) do

processo e, o processo apresenta um pobre poder de penetração do depósito quando o substrato apresenta geometria complexa (LOAR *et al.*, 1991).

A deposição eletroquímica e dissolução do Zn sobre eletrodo Pt no eletrólito de sulfato foi estudada (BOIADJIEVA *et al.*, 2008), em uma tentativa de contribuir para a melhor compreensão dos mais complexos processos de eletrodeposição de liga Zn-Cr. Esse estudo levou a diminuição do pH (de 5,4 a 1,0) do eletrólito Zn, tornando um banho ácido, de modo a minimizar / evitar a formação de produtos de hidróxido de Cr no eletrólito de deposição de revestimentos de ligas de Zn-Cr, resultando na diminuição na eficiência de corrente para a reação de Zn e um aumento significativo da densidade de corrente para alcançar o potencial presumido de co-deposição de Cr (-1,9 V vs Hg / Hg₂SO₄).

3.2.2 Banho alcalino

O banho alcalino para deposição do zinco (Zn) apresenta um maior poder de penetração, possibilitando a ocorrência de depósito mais homogêneo. Durante vários anos o banho alcalino para a deposição do Zn, continha cianeto. No entanto, devido ao elevado nível de toxidez desse componente, atualmente se utilizam banhos alcalinos livre de cianeto. Um banho alcalino típico para a deposição do Zn, além da presença de aditivos, é geralmente constituído por uma fonte de Zn, um cloreto ou sulfato de Zn, e por hidróxido de sódio.

Enquanto que os banhos alcalinos de deposição de Zn-Ni são mais recentes e menos utilizados do que os banhos ácidos. Estudos (MOHAN, *et al.*, 2009) mostram que através de um banho sulfamato em pH 3-4 por pulso de revestimento, os depósitos de Zn-Ni tem um teor de Ni elevado, passando a ser responsável por uma melhor resistência à corrosão.

Esses banhos são mantidos em um pH superior a 14 e apresentam teores de Ni e Zn inferiores aos dos banhos ácidos, geralmente entre 7 a 10 g/l de Zn e apenas entre 1,4 a 1,6 g/L de Ni (LOAR *et al.*, 1991). Os banhos alcalinos não contêm cloreto de amônia, contendo além das fontes de Zn e Ni o hidróxido de sódio e um aditivo para manter o teor de Ni no banho e melhorar as características do depósito. Enquanto que no processo de deposição de Zn-Ni a

partir do banho ácido tanto um eletrodo de Ni quanto de Zn são geralmente utilizados como anodo, no processo de deposição a partir do banho alcalino geralmente utiliza-se um eletrodo de Ni, sendo usado o Zn em alguns casos específicos.

O teor de Ni contido nos depósitos de Zn-Ni obtidos a partir do banho alcalino geralmente esta entre 5 a 10% em peso, sendo menor do que nos depósitos obtidos a partir do banho ácido. A composição do depósito de Zn-Ni obtido a partir de um banho alcalino, diferentemente do que ocorre com o depósito obtido a partir do banho ácido, praticamente não é afetada pela densidade de corrente de deposição, e o teor de Ni no depósito apresenta um pequeno aumento com a elevação da temperatura do banho, sendo elevado de 7,5% para 8,5% em peso quando a temperatura do banho aumenta da temperatura ambiente para uma temperatura em torno de 40°C (LOAR *et al.*, 1991).

O processo de deposição galvanostática obtido a partir do banho alcalino apresenta uma eficiência de deposição entre 45 a 80%, a qual é inferior a da deposição realizada a partir do banho ácido, e a dureza do depósito obtido, a qual esta entre 200 e 250 VH, é inferior a do obtido a partir do banho ácido. Além do mais o depósito obtido a partir do banho alcalino apresenta um brilho menor. No entanto, a resistência à corrosão dos depósitos obtidos a partir dos banhos alcalinos é boa, e em relação ao banho ácido o custo do processo de deposição a partir do banho alcalino é menor, a ductilidade dos depósitos obtidos é maior, o poder de penetração do depósito é excelente (LOAR *et al.*, 1991).

Ortiz *et al.* (2009) estudaram a caracterização da morfologia, composição e capacidade de proteção contra a corrosão do revestimento de Zn e liga Zn-Mn e Zn-Co. Dois tipos de revestimentos de Zn foram estudados: Zn-ácido, obtido a partir de um banho eletrolítico ácido e Zn-alcalino, obtido a partir de um banho eletrolítico de cianeto alcalino livre. Avaliou-se que a capacidade protetora dos revestimentos através do teste de névoa salina revelou que o revestimento Zn-alcalino protegeu o substrato de aço por um tempo maior do que o Zn-ácido (298 vs 216h de exposição prévia a observação de corrosão vermelha), associando com a presença de nitrogênio no revestimento Zn-alcalino e com diferenças nas estruturas cristalográficas dos dois

revestimentos, levando a uma redução na corrente de passivação. Mostraram também que o revestimento de Zn-Mn tem a maior capacidade de proteção (432h de exposição prévia a observação de corrosão vermelha do substrato de aço AISI 1018). A presença de óxidos de manganês promoveu a formação de uma camada de passivação compacto e estável com uma baixa taxa de dissolução, provocando a revestimentos de liga Zn-Mn para ter uma maior capacidade de proteção. Finalmente, os estudos apontaram que a taxa de corrosão do revestimento de liga Zn-Co é maior que a do revestimento de liga Zn-Mn, mas menos do que o revestimento Zn-alcálico. No teste de salt spray, o revestimento de liga Zn-Co resistiu um tempo de exposição de 429h (próximo ao tempo de exposição do revestimento de liga Zn-Mn) antes do início de corrosão vermelha, que é consideravelmente maior do que o tempo de exposição para o revestimento Zn-alcálico (298h). A aparente discrepância entre a curva de polarização e os resultados de teste de sal spray foi atribuída à formação de uma camada de passivação mais compacto e estável no revestimento de liga Zn-Co em que o revestimento Zn-alcálico.

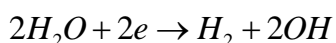
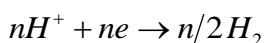
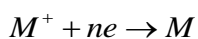
3.3 FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO

Na indústria aeroespacial, a fragilização por hidrogênio é uma consideração importante, porque a absorção de hidrogênio degrada a ductilidade do aço e, a níveis suficientes, pode causar a falha por fragilização, quando o metal é submetido a tensão. Peças de trem de pouso são componentes representativos de aço de alta resistência (PUSHPAVANAM and BALAKRISHNAN, 1996).

No entanto, uma das desvantagens da eletrodeposição é a possibilidade de ocorrer à fragilização por hidrogênio. A hidrogenização é um fenômeno químico que ocorre em metais e aços de alta resistência são os que apresentam máxima suscetibilidade à fragilização. O fenômeno ocorre através da difusão do hidrogênio, preferencialmente nos contornos de grão da micro-estrutura, reagindo com átomos de ferro e formando hidreto de ferro. O hidrogênio mono atômico (2H) e diatômico (H₂) são absorvidos pela superfície, vindo a difundir

preferencialmente nas regiões de maior espaçamento e se difunde no metal. Combinando com o carbono da matriz formando núcleos, estes núcleos se transformam em brister, nucleando trincas e a consequência é a queda das propriedades de deformação do metal podendo até mesmo ser eliminada totalmente a plasticidade. Fatores críticos que favorecem a hidrogenização são: composição do material, tenacidade, dureza, tensões internas, geometria de peça e tratamento posterior (GENTIL, 2007).

Um dos processos no qual o hidrogênio é absorvido está na deposição eletrolítica de metais, onde o hidrogênio, juntamente com o metal a depositar, é formado no catodo (GENTIL, 2007).



Uma das opções de que dispomos para minimizar a absorção do hidrogênio é a utilização do processo de zinco-níquel com superior proteção à corrosão e propriedade das camadas intrínseca de dureza, reduzindo o risco de fragilização por hidrogênio. A eletrodeposição do Zn-Ni é realizada por meio de banhos alcalinos ou banhos ácidos, sendo que os banhos ácidos são geralmente mais utilizados por proporcionarem uma maior eficiência de deposição. No entanto, a obtenção do depósito de Zn-Ni a partir de um banho ácido favorece o desprendimento de hidrogênio, o que causa a fragilização por hidrogênio do substrato de aço. Geralmente, o banho ácido utilizado na deposição do depósito de Zn-Ni contém cloreto de amônia e ácido bórico para elevar a condutividade do banho e manter o pH torno de 5 (PUSHPAVANAM and BALAKRISHNAN, 1996 e BARCELO *et al.*, 1998)

3.4 ADITIVOS

Os aditivos são adicionados ao banho de deposição para melhorar o rendimento de uma propriedade. Existem aditivos para diversas finalidades,

como corante, antioxidante, conservante, emulsionante, espessante, gelificante, edulcorante, estabilizante, lubrificante e outros dependendo de qual uso será feito. Na Figura 3.1 é mostrada a aplicabilidade de aditivos em diferentes áreas, incluindo em revestimento metálico.



FIGURA 3.1: Aplicabilidade de aditivos.

Revestimentos de ligas metálicas despertam grande interesse devido às suas propriedades decorativas, anticorrosivas, entre outras, possibilitando a obtenção de materiais com características diferenciadas daquelas existentes no substrato. Muitas vezes, porém, são adicionados aditivos ao banho de deposição, para melhorar as características do depósito, como aderência, brilho, nivelamento e resistência à corrosão. Os aditivos são também adicionados para elevar a eficiência de deposição. A aparência do metal depositado, bem como suas propriedades pode ser aprimorada com o uso de substâncias abrilhantadoras e aliviadoras de tensão. Tais compostos têm como função refinar os grãos obtidos no processo de eletrodeposição, mantendo os componentes morfológicos da superfície dos eletrodos no mesmo plano, produzindo assim camadas que reproduzem o brilho do metal original. Assim, cada aditivo utilizado em banhos eletrolíticos ocasiona o estudo de sua atuação e da sua influência no depósito formado (GARCIA *et al.*, 2007).

Tipos de aditivos utilizados nas ligas a base de Zn.

Os aditivos mais utilizados são os destinados a dar brilho ao depósito. No entanto, devido a baixa resistência à corrosão do depósito, torna-se importante o estudo de aditivos para melhorar essa propriedade. Na Tabela 3.2 são mostrados os tipos de aditivos utilizados na eletrodeposição de Zn e Zn-Ligas.

TABELA 3.2: Tipos de aditivos e função na eletrodeposição de ligas a base de Zn.

ADITIVOS	DEPÓSITO	FUNÇÃO	REFERÊNCIAS
Cloreto de Amônia	Zn-Ni	Aumentar a condutividade do banho de deposição.	Pushpavanam <i>et al.</i> (1996)
Ácido Bórico	Zn-Ni	Atuar como tampão para manter o pH ácido.	Pushpavanam <i>et al.</i> (1996)
Citrato de Sódio	Zn-Ni e Zn-Co	Atuar com agente complexante.	Michael <i>et al.</i> (1998)
Polyoxytyleno Sorbital Monolaurato	Zn-Ni	Minimizar o crescimento da dendrítia.	Baldwin <i>et al.</i> (1994)
Ácido Benzóico	Zn	Aumentar o brilho do depósito.	Barriola <i>et al.</i> (2008)
Acetona Benzilideno	Zn	Aumentar o brilho do depósito.	Barriola <i>et al.</i> (2008)
Aminas	Zn-Ni	Agente complexante para o Níquel.	Mouanga <i>et al.</i> (2007)
Sorbitol	Zn-Fe	Atuar como agente complexante.	Barbosa <i>et al.</i> (2008)
	Ni	Atuar como agente complexante.	Oliveira <i>et al.</i> (2006)
	Zn	Inibir a taxa de dissolução do metal.	Pereira <i>et al.</i> (2006)
	Zn-Ni	Aumentar da eficiência de deposição.	Oliveira <i>et al.</i> (2009.b)

Benzil Trietanol Brometo de Amônia	Zn-Ni	Aumentar o teor de Ni no depósito.	Hamid <i>et al.</i> (1998)
Manitol	Zn-Ni	Aumentar o teor de Ni no depósito.	Oliveira <i>et al.</i> (2009a)
	Ni	Atuar como agente complexante.	Oliveira <i>et al.</i> (2006)
Poliamina Alifática	Zn	Diminuir a taxa de corrosão do depósito.	Silva <i>et al.</i> (2006)
Tiocianato de Amônia	Zn-Mn	Diminuir a taxa de corrosão.	Díaz-Arista <i>et al.</i> (2009)
Gelatina	Zn, Zn-Fe e Zn-Fe-Ni	Aumentar a resistência à corrosão.	Karahan <i>et al.</i> (2008)
	Zn-Ni	Elevar a eficiência da deposição e a resistência à corrosão do depósito.	Soares <i>et al.</i> (2006)
Uréia	Zn	Elevar a resistência à corrosão do depósito.	Müller <i>et al.</i> (2002)
Cumarina	Zn-Co	Facilitar a deposição; melhorar a resistência à corrosão e diminuir o % de Co na liga.	Mouanga <i>et al.</i> (2008)
	Zn	Melhorar a resistência à corrosão.	Mouanga <i>et al.</i> (2006)
Ácido Malônico	Zn	Aumentar a eficiência de corrente.	Zhang <i>et al.</i> (2009)
Cloreto de Trietil- benzil-amônio	Zn	Aumentar a eficiência de corrente.	Zhang <i>et al.</i> (2009)
Glicerina	Ni	Aumentar a eficiência de deposição e propriedades niveladoras.	Oliveira <i>et al.</i> (2006)
	Zn-Ni	Inibir a deposição do revestimento.	Oliveira <i>et al.</i> (2009b)
Glicerina	Zn-Ni	Elevar a eficiência da deposição e a resistência à corrosão do depósito.	Pedroza <i>et al.</i> (2012)

Existem diferentes tipos de aditivos que atuam com funções de manter o pH, aumentar a condutividade do banho de deposição, atuar como agente complexante, dentre outras funções. Além dessas funções, também são importantes para melhorar a resistência à corrosão, inibir a taxa de corrosão e elevar a eficiência de deposição. Conforme mostrado na Tabela 3.2, os tipos de aditivos serão descritos abaixo de acordo com sua classificação.

a) Aditivos Inorgânicos

Além do cloreto de amônia e do ácido bórico, outros aditivos inorgânicos são adicionados no banho de deposição para melhorar as características do depósito. Pushpavanam *et al.* (1996) utilizaram o cloreto de amônia e o ácido bórico na composição do banho de deposição da liga Zn-Ni, promovendo um aumento na condutividade do banho de deposição e atuando como tampão para manter o pH da solução, respectivamente.

A eletrodeposição de ligas Zn-Mn foi realizada utilizando um banho ácido a base de cloreto, contendo tiocianato de amônia (NH_4SCN) como aditivo. A influência do NH_4SCN sobre o depósito da liga Zn-Mn foi estudado pela morfologia, composição e estrutura cristalográfica (DÍAZ-ARISTA *et al.*, 2009). Os resultados mostram que a presença de NH_4SCN na solução induz um aumento do teor de manganês de 3% na liga de Zn-Mn obtidos na ausência de aditivo para 6,2% na liga obtida na presença do aditivo. Os revestimentos foram compactos e lisos e exibiram uma menor taxa de corrosão em comparação com os revestimentos obtidos na ausência de NH_4SCN , sempre composto por uma mistura de Zn-ligas, ϵ -fase Zn-Mn e α -fase Zn-Mn.

Os aditivos inorgânicos são de grande importância para a construção de um banho de deposição, podendo proporcionar excelentes mudanças nas características do revestimento de interesse.

b) Aditivos Orgânicos

Sabe-se que os aditivos orgânicos são introduzidos em pequenas quantidades em soluções de metalização para modificar a estrutura, morfologia e propriedades dos depósitos, atuando como niveladores e branqueadores dos

eletrodepósitos. Assim, pesquisas e estudos de aditivos são de interesse geral. Silva *et al.* (2006) estudaram o efeito de uma poliamina alifática sobre a eletrodeposição do Zn e constataram que a presença desse aditivo diminui a taxa de corrosão. Pereira *et al.* (2006) estudaram a influência do sorbitol adicionado em um banho alcalino, nas características do depósito de Zn e foi constatado que a adição desse aditivo em uma concentração de 0,2 M inibe a dissolução do Zn, mostrando que é possível que o sorbitol que é uma substância orgânica ($C_6H_{14}O_6$), haja como um inibidor por adsorção, conduzindo a formação de filme por adsorção na superfície do eletrodo de Zn. A formação do filme interfere no processo de corrosão, inibindo a taxa de dissolução do metal.

Michael *et al.* (1998) mostraram que os depósitos da liga como Zn-Ni e Zn-Co obtidos a partir de banhos a base de citrato de sódio podem suportar temperatura até 250 °C e pode ser usado em compartimentos do motor de peças automotivas. Os depósitos obtidos a partir da liga a base de citrato no banho ácido de sulfato de hidrogênio exibiram baixa fragilização devido à fuga de hidrogênio lábil absorvido através da microfissuras / ou a estrutura aberta do grão depósitos da liga.

A gelatina comercial é uma proteína de baixo custo constituída por C, N, H e O. Como relação ao efeito da adição da gelatina, no banho de deposição de Zn-Ni, foi constatada que a presença desse aditivo eleva a eficiência da deposição galvanostática e da resistência à corrosão do depósito, utilizando como substrato uma liga de aço AISI 4340 (SOARES *et al.*, 2006). Os depósitos foram obtidos a uma densidade de corrente constante de 10 mA/cm², aplicada durante 18,5 minutos, o que resultou em depósitos de Zn-Ni contendo 15% em massa de Ni, com 5 µm de espessura. A adição da gelatina em diferentes concentrações no banho de deposição mostrou que não altera o teor de Ni no depósito, sendo provável, portanto, que a elevação da resistência à corrosão causada pela adição da gelatina, não esteja relacionada com alterações na composição, mas sim com o efeito desse aditivo na microestrutura do depósito. Observou-se também (SOARES *et al.*, 2001) que a gelatina no banho de deposição de Zn-Ni, promove mudanças na morfologia do depósito e com o aumento da concentração da mesma há uma diminuição no tamanho dos grãos

do depósito. Mostrou-se ainda que a gelatina tem grande influência sobre a eficiência do processo a baixas vazões.

O aditivo orgânico benzil trietanol brometo de amônia, conhecido como BTABr, quando adicionado no banho de deposição de Zn-Ni complexa tanto o Zn quanto o Ni. A presença desse aditivo causa um aumento significativo do teor de Ni, sendo constatado (HAMID, 1998) que a adição de 150 ppm desse aditivo em um banho ácido de deposição de Zn-Ni, eleva o teor do Ni de 15% para 21% em massa no depósito. No entanto, a elevação do teor de BTABr para 200 ppm causa a diminuição do teor de Ni para 20% em massa.

Barriola *et al.* (2008) utilizaram o ácido benzóico e acetona benzilideno, juntamente com polietileno glicol, como aditivos em banhos de eletrodeposição de zinco, mostraram que há uma relação direta entre a concentração de acetona benzilideno e brilho da peça depositada.

Em estudos dos fatores que aumentam o comportamento de corrosão do Zn eletrodepositado, Zn-Fe e Zn-Fe-Ni são altamente relevantes, devido ao uso industrial destas ligas como revestimento protetor para substratos de aço (KARAHAN *et al.*, 2008). Neste estudo relatou-se o comportamento de corrosão e estrutura de Zn, Zn-Fe e Zn-Fe-Ni depositados em uma solução ácida na ausência e na presença de gelatina, como aditivo. Com a presença de Fe ou Fe-Ni na matriz de Zn, aumenta-se a resistência à corrosão de revestimento. A presença de gelatina no banho de deposição aumenta a resistência à corrosão do Zn, Zn-Fe e Zn-Fe-Ni.

Müller *et al.* (2002) obtiveram ligas de Zn-Ni a partir de eletrólitos alcalinos, onde introduziram quatro aminas (dietilenotriamina; trietilenotetramina; N, N'-bis (3-etilenodiamina) aminopropil e tetraetilenopentamina). As aminas são boas agentes complexantes para o níquel e foram testadas para identificar os seus efeitos sobre o processo de deposição na placa final. A influência da Theed (N, N, N', N'-tetrakis (2-hidroxi-etil etilenodiamina)), um aditivo comumente usado com eletrólitos alcalinos, foi igualmente examinada. A análise eletroquímica mostrou algumas diferenças entre os processos de deposição ácida e alcalina, mas nenhuma influência foi observada quando variou-se o tipo de amina. Todas as quatro aminas deram um teor de níquel consistente em toda a gama de correntes testadas. A principal

diferença foi obtida na estrutura das ligas já que alguns dos revestimentos mostraram uma η -fase, com um teor de Ni elevado.

Mouanga *et al.* (2007) estudaram o efeito de alguns aditivos, como a tiouréia, uréia e guanidin sobre os depósitos de zinco, obtidos a partir de banhos de cloreto em corrente contínua. Foram investigados o comportamento da corrosão dos depósitos por curvas de polarização potenciodinâmica, resistência à polarização (R_p) e estudos de perda de massa. Observou-se que a Uréia melhorou a resistência à corrosão dos depósitos de zinco, enquanto que o uso de Tiouréia ou Guanidin não mostrou melhora na resistência à corrosão dos depósitos. A diferença nos efeitos entre Tiouréia, Uréia e Guanidin é atribuível à estrutura molecular dos aditivos.

O efeito do manitol na eletrodeposição da liga Zn-Ni em banhos ácidos foi investigado por voltametria cíclica e verificou-se que a densidade de corrente diminuiu, devido à adsorção de um complexo-bórico, manitol e / ou alterações na morfologia, mas o potencial de deposição inicial não foi afetado (OLIVEIRA *et al.*, 2009a). Nos potenciais de deposição mais negativos que -1,20 V, a eficiência de corrente obtida foi alta (80-85%) em todos os banhos estudados. A adição de manitol ao banho levou à formação dos melhores depósitos de Zn-Ni, composto por grãos globulares menor que 1 μm de diâmetro. O teor de Ni nos depósitos Zn-Ni produzido na presença de manitol aumentou de 6 para 10% em massa apenas no intervalo de -1,26 a -1,40 V. Sugeriu-se que os depósitos Zn-Ni produzidos nestes banhos provavelmente oferecem proteção de sacrifício ao substrato. Oliveira *et al.* (2009b) estudaram também a influência do sorbitol e glicerol na eletrodeposição da liga Zn-Ni e mostraram que a eficiência de corrente (CE) na presença do sorbitol ou na ausência foi de 82-85 %, para a faixa de potencial de -1,30 V a -1,40 V. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrou que a deposição de Zn-Ni em -1,26 V e -1,40 V em um banho com sorbitol levou à formação de um depósito mais compacto que com o glicerol.

Eletrodeposição da liga Zn-Fe em um banho alcalino na presença de sorbitol foi investigada por Barbosa *et al.* (2008), utilizando a técnica cronopotenciometria para analisar a eletrodeposição de um filme Zn-Fe em eletrodo de Pt. Foram testadas soluções em três diferentes concentrações molares de $\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e com a presença do sorbitol como agente complexante

do Fe^{3+} . A densidade de corrente aplicada de 15 mA/cm^2 caiu de 48% do banho menos rico em Fe^{3+} (banho com teor de 0,2M de sorbitol) para 9% no mais ricos (um banho com teor de 0,36M de sorbitol). Os resultados de MEV mostraram que as características morfológicas dos filmes foram em geral intimamente relacionadas com a densidade de corrente de deposição e a composição do banho. Além disso, os depósitos obtidos a partir de banhos com 0,2M e 0,36M de sorbitol foram liso, enquanto que aqueles do banho com 0,28M foram ásperas.

A influência de cumarina como aditivo em eletrodeposição da liga Zinco-Cobalto, obtido a partir de um banho ácido a base de cloreto foi investigada por Mouanga *et al.* (2008), onde resultaram em uma liga Zn-Co com um tamanho de grão mais fino e bem estruturada. Um aumento da eficiência de corrente foi observada na presença de cumarina. Observou-se que a cumarina facilita a deposição de zinco e aumenta a taxa de redução do zinco, tendo como consequência uma diminuição da porcentagem de cobalto em liga de zinco-cobalto. Quanto ao zinco ou depósitos de níquel, cumarina pode ser usado como aditivo para preparar a liga de zinco-cobalto, com um baixo teor de cobalto. Também investigado o efeito da cumarina na eletrodeposição do Zinco em banho ácido a base de cloreto (MOUANGA *et al.*, 2006). Verificou-se que a resistência à corrosão dos depósitos de zinco melhora com a utilização de cumarina como aditivo. A presença da cumarina resultou em um depósito de zinco com menor tamanho de grãos na superfície do substrato. Cumarina muito afeta os depósitos de zinco e seus efeitos podem ser atribuídos a uma incorporação desse aditivo durante o processo de galvanoplastia.

A influência do ácido malônico e cloreto de trietil-benzil-amônio como aditivos foram investigados durante o eletrolítico de zinco em soluções ácidas, contendo íons de sulfato de manganês (ZHANG *et al.*, 2009). Verificou-se que a adição de ácido malônico aumentou a eficiência de corrente e diminuição dos potenciais anódico e catódica e da tensão da pilha no eletrólito padrão. Já o cloreto de trietil-benzil-amônio caracterizou-se como o melhor aditivo por melhorar a eficiência de corrente na presença do Ni^{2+} e aumentar o potencial catódico de evolução de hidrogênio sobre o depósito de zinco.

Os aditivos apresentam diferentes características que podem mudar dependendo do tipo de revestimento a ser depositado na superfície do substrato

e/ou das peculiaridades do processo. Os mesmos podem atuar num ganho de resistência à corrosão e otimização do processo; aumento da durabilidade do material revestido, procurando não elevar o custo do processo; elevando a eficiência de deposição e melhorando as características de deposição. Como desvantagem, pode-se citar o aumento dos custos do processo em alguns casos com a presença de aditivos de alto custo.

A influência da glicerina no banho de eletrodeposição de Zn ligas não se encontra em muitas referências, mais sim em eletrodeposição de níquel, onde mostra que a presença da glicerina não deteriora o processo de deposição do Ni (OLIVEIRA *et al.*, 2006). Recentemente estudou-se a influência da glicerina na eletrodeposição da liga Zn-Ni (PEDROZA *et al.*, 2012 and OLIVEIRA *et al.*, 2009), onde obtiveram resultados positivos na elevação da eficiência de deposição e resistência à corrosão.

Carlos *et al.* (2001) estudaram a eletrodeposição potenciodinâmica de chumbo em aço A633, a fim de analisar a influência da glicerina sobre o processo de revestimento catódico do chumbo. As curvas potenciodinâmica indicaram que o processo de deposição de chumbo é altamente catalisado e controlado por transporte de massa, levando o não favorecimento da aderência dos eletrodepositos. A presença de glicerina como aditivo no banho de deposição modificou a densidade de corrente catódica do processo, sugerindo que esse composto afeta a morfologia dos depósitos. A partir dos resultados morfológicos, pôde-se entender que a glicerina tem um efeito benéfico sobre a deposição de chumbo, uma vez que reduz a propagação do crescimento dendrítico. Desde então, pôde-se ver que a glicerina influencia na eletrodeposição de elementos protetores, como o chumbo. Então, a partir daí foi dada continuidade a estudos para utilização da glicerina, como aditivo na eletrodeposição de outros elementos protetores. Foi aplicada glicerina em depósitos de níquel e zinco-níquel, utilizados na proteção catódica de substrato de aço. Em relação à eficiência de deposição e da proteção contra a corrosão, esses depósitos mostraram uma excelente elevação da eficiência de deposição (Figura 3.2) e resistência à corrosão, trazendo assim como consequência a elevação da vida útil dos depósitos a ser protegido e/ou a diminuição dos custos do revestimento protetor.

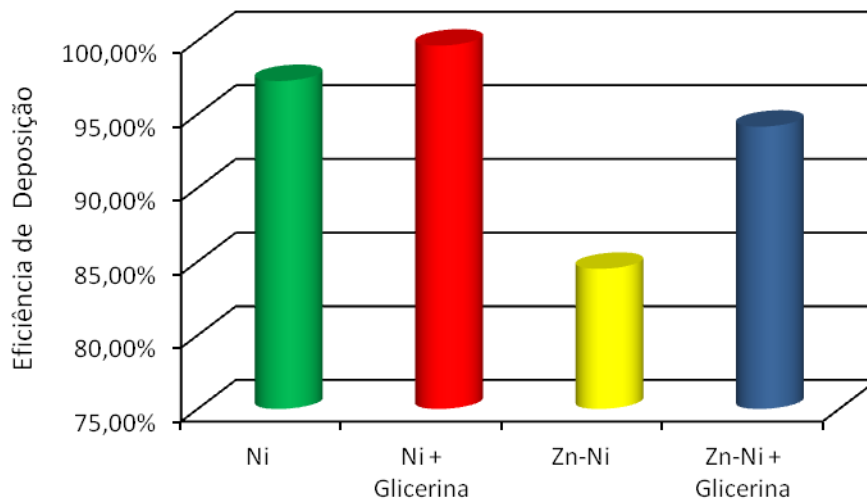


FIGURA 3.2: Comparação da eficiência de deposição dos processos de eletrodeposição de Ni e Zn-Ni, na presença da glicerina como aditivo (OLIVEIRA *et al.*, 2006 and PEDROZA *et al.*, 2012).

Estudos realizados por Oliveira *et al.* (2006) sobre a influência do glicerina, manitol e sorbitol, como aditivos na eletrodeposição do níquel em banho Watts e morfologia do filme de níquel, mostraram que os aditivos influenciam a cinética, mas não nas termodinâmicas do processo de deposição. As eficiências atuais dos banhos eletrolíticos que contêm polialcoóis foram altas (~95%). De acordo com os resultados, a presença destes aditivos no níquel em banho eletrolítico foi benéfica, uma vez que foram obtidos filmes de níquel sem rachaduras. Em particular, a glicerina em uma concentração de 0,39M mostrou boas propriedades niveladoras, como também mostrou o filme mais liso e uma melhoria em relação à eficiência (97,26% de Ni para 99,66%) com a presença deste teor de glicerina.

Mais adiante esses pesquisadores (OLIVEIRA *et al.*, 2009b) estudaram a influência do sorbitol ou glicerol na eletrodeposição de ligas Zn-Ni e na morfologia, composição e estrutura dos depósitos de Zn-Ni. Observou-se que a maior eficiência de corrente (CE), em torno de 90%, foi obtido na presença do glicerol na faixa de potencial de -1,30 V para -1,40 V, enquanto que na ausência do poliálcool, os valores de CE foram 82-85%, para a mesma faixa de potencial. Assim, concluiu-se que a presença de glicerol no banho de deposição inibe a deposição da liga Zn-Ni. O teor de Ni no depósito na ausência e

presença do glicerol foram obtidos no intervalo de 5,5-19,5% em massa de Ni, deslocando o potencial de deposição.

Pedroza *et al.* (2012) utilizaram um teor de 15% em massa de Ni e avaliaram o efeito da glicerina na resistência à corrosão no depósito da liga Zn-Ni, através da eletrodeposição. Verificaram que com adição de glicerina no banho de deposição elevou a eficiência de deposição, em um teor de 5 ml/l, suficiente para causar uma elevação significativa na eficiência de deposição (de 84,5% para 94,16%). Mostraram também que os resultados da resistência de polarização e densidade de corrente tiveram uma maior elevação da resistência à corrosão para o teor de 5 mL/L de glicerina comparada com os demais teores analisados. Esses resultados foram comprovados com o ensaio de perda de massa, com imersão em solução alcalina de NaOH 2M e por tempo de 1, 2 e 3h. Este ensaio resultou em uma menor perda de massa no teor de 5 ml/l de glicerina, onde a presença da glicerina no banho de deposição inibe a deposição da liga Zn-Ni. Em relação à característica do depósito, observou que a adição de glicerina no banho de deposição de Zn-Ni não afetou a estrutura que se manteve no estado cristalino. Os resultados de morfologia indicaram que na presença de 5 e 10 mL/L de glicerina resultou na diminuição do tamanho de grão dos depósitos e a adição de 10 mL/L de glicerina inibiu a formação de novos grãos.

Para uma aplicação eficiente do método de proteção contra a corrosão da liga Zn-Ni em escala industrial, ainda se faz necessário estudo de alguns aditivos, como o ácido fórmico nos processos galvanostáticos. O ácido fórmico abrange outras diversas aplicações, como na indústria têxtil e do couro, é usada em sínteses orgânicas na produção de intermediários, produtos farmacêuticos, tinturaria, agentes flavorizantes, catalisadores. É um poderoso solvente para materiais polares como poliacrilonitrilas, acetato de celulose, nylon e proteínas. Também usado como aditivo em poços de petróleo, acidificando e quebrando soluções (MAKENI, 2008). Não há referências sobre a influência do ácido fórmico no banho de eletrodeposição de ligas a base de Zn e sim em eletrodeposição de ligas a base de Fe-Cr-P, onde mostra que aditivos contendo carbono adicionado ao banho de deposição têm elevado significativamente a resistência à corrosão do eletrodepósito (KANG *et al.*, 1995). Desta forma, tornam-se importantes a busca de melhoria para a proteção contra a corrosão de

revestimento com baixa resistência à corrosão, adicionando a esse revestimento elementos mais protetores e/ou aditivos, favorecendo assim, um aumento na vida útil do revestimento metálico.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os procedimentos realizados no processo de obtenção dos depósitos de Zn-10%Ni e Zn-18%Ni, com ausência e presença de aditivo, na preparação do substrato, preparação do banho eletrolítico e eletrodeposição dos depósitos.

Serão abordados nesta seção os detalhes para o controle do revestimento sobre o substrato de aço A633, aplicando o teste de aderência, o ensaio de eficiência da deposição galvanostática, o ensaio de deposição potenciodinâmica e, condutividade e pH dos banhos de deposição. Avaliação da resistência à corrosão foram utilizados os ensaios de perda de massa, polarização potenciodinâmica linear (PPL) e espectroscopia de impedância eletroquímica. Foi avaliada a tensão-deformação dos depósitos através do ensaio de tração. Para validar os resultados foram aplicadas análises estatísticas da eficiência de deposição Galvanostática e resistência à corrosão.

Os depósitos de Zn-Ni foram caracterizados através de difração de raios-X (XRD) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), acoplado à energia dispersiva de raios-X (EDS) para determinação da composição química.

4.1 PREPARAÇÃO DO SUBSTRATO

A tendência moderna no sentido de utilizar estruturas maiores, tem levado os engenheiros, projetistas e construtores a considerar o emprego de aços gradativamente mais resistentes, para evitar o uso de estruturas cada vez mais pesadas. Tais considerações não se aplicam somente ao caso de estruturas fixas, como de edifícios ou pontes, mas igualmente e principalmente em estruturas móveis, no setor de transporte (indústria automobilística, ferroviária, aeronáutica, etc.) e em aplicação de válvulas de gás e linha de combustíveis, onde o maior interesse se concentra na redução do peso-morto da estrutura.

O substrato de aço (ASTM - A633, grau D), muito utilizado nos tratamentos de superfícies, possui alta resistência e baixo teor em ligas, conforme Tabela 4.1. Esse aço é de grande utilidade quando se deseja aumentar a resistência mecânica, melhorar a resistência à corrosão atmosférica, melhorar a resistência ao choque e o limite de fadiga e elevar a relação do limite de escoamento para o limite de resistência à tração, sem perda apreciável da ductilidade.

TABELA 4.1: Limite de composição química do aço ASTM A633.

Aço ASTM	%C	%Mn	%P	%S	%Si	%Cr	%Ni	%Cu	%Mo	Limite de Resistência à Tração [MPa (ksi)]	Limite de Escoamento [MPa (ksi)]	Ductilidade [%Al em 50mm (2pol.)]
A663	0,20	0,70 /1,60	0,04	0,05	0,15 /0,50	0,25	0,25	0,35	0,08	540 (78)	485 (70)	20

Foram utilizados três tipos de eletrodo de trabalho para eletrodeposição da liga Zn-Ni no substrato de aço (ASTM A633). Um eletrodo com face circular plana, com diâmetro 1,60 cm, para os ensaios de eficiência de deposição, impedância eletroquímica e microscopia eletrônica de varredura (MEV+EDS), um em forma de placa, com dimensão de 2 x 2 cm e espessura de 0,08 cm, para o ensaio de perda de massa, curvas de polarização potenciodinâmicas e difração de raios-X e outro na forma de barra, com dimensão de 25 x 3 cm e espessura de 4,5 cm, sendo eletrodepositado apenas 3 cm de comprimento para o ensaio de tração.

Antes da eletrodeposição, os eletrodos de trabalho passaram por processo de embutimento em resina de poliéster e em epóxi, representados pela Figura 4.1, 4.2 e 4.3, visando expor apenas a face de interesse ao processo de eletrodeposição. Por fim, os eletrodos foram polidos com lixas de carbetto de silício, com granulometria variando de 400 a 1200 mesh, deixando a superfície do substrato preparada para a eletrodeposição. Os eletrodos foram lavados com água destilada, secados com papel toalha e pesados antes de cada processo.

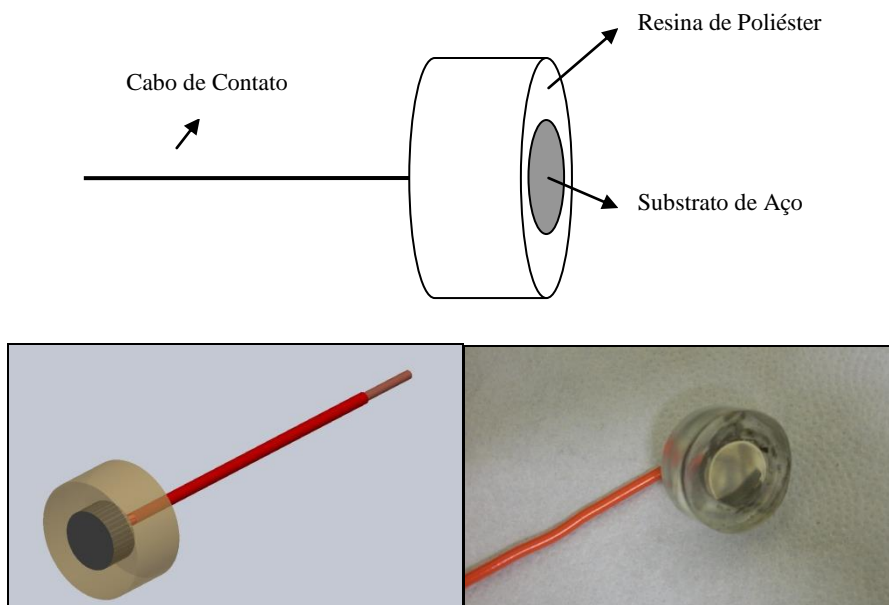


FIGURA 4.1 Eletrodo de Trabalho, Face Circular.

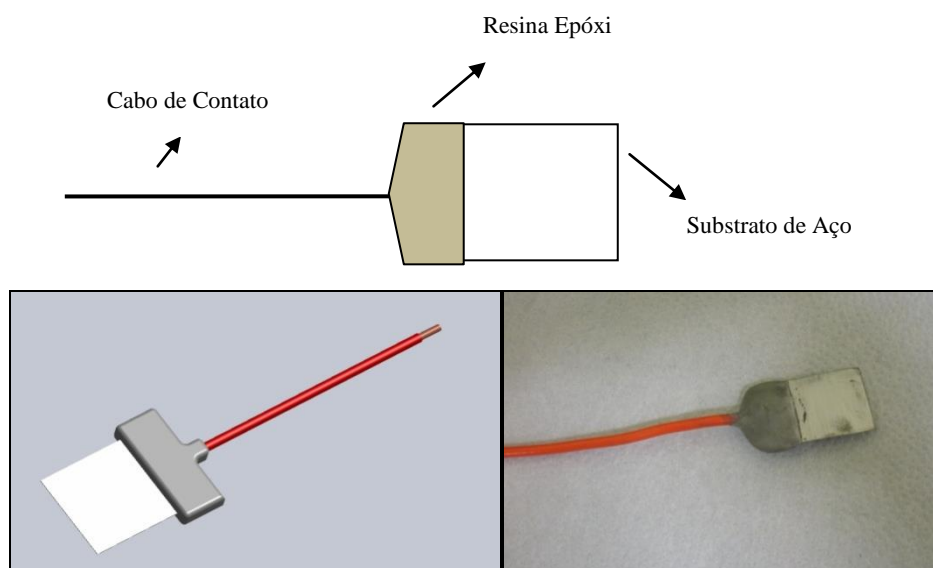


FIGURA 4.2: Eletrodo de Trabalho, Face Plana.

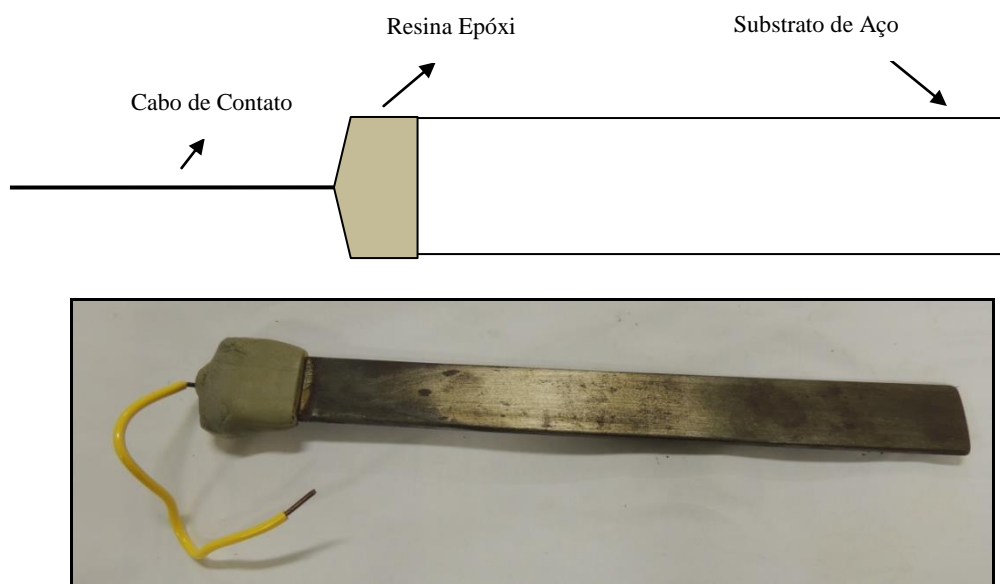


FIGURA 4.3: Eletrodo de trabalho, face barra.

4.2 PREPARAÇÃO DOS BANHOS ELETOLÍTICOS

Na preparação das soluções eletrolíticas utilizadas para eletrodeposição de Zn-10%Ni e Zn-18%Ni, foram empregados reagentes com grau de pureza analítico, conforme mostra a Tabela 4.2, e água deionizada.

TABELA 4.2: Procedência e pureza dos reagentes utilizados no preparo do banhos eletrolíticos

Reagentes	Procedência	Grau de Pureza (%)
Cloreto de Níquel P.A. ($\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	Synth	Mín. 98,0
Cloreto de Zinco Puro (ZnCl_2)	Nuclear	Mín. 96,0
Cloreto de Amônio P.A. (NH_4Cl)	Vetec Química	Mín. 99,5
Ácido Bórico P.A. (H_3BO_3)	Vetec Química	Mín. 99,5
Ácido Fórmico	Vetec Química	Mín. 85,0

As concentrações dos reagentes utilizadas para o preparo dos banhos eletrolíticos estão apresentadas na Tabela 4.3.

TABELA 4.3: Composição dos banhos eletrolíticos utilizado na obtenção de eletrodeposição de Zn-10%Ni e Zn-18%Ni (KURI *et al.*, 1996).

Reagentes	Banho I	Banho II
	(mol/L)	(mol/L)
NiCl ₂ · 2H ₂ O	0,21	0,42
ZnCl ₂	0,28	0,28
NH ₄ Cl	2,80	4,49
H ₃ BO ₃	0,32	0,32

Os reagentes utilizados no preparo do banho de deposição desempenharam diferentes funções: em que o cloreto de níquel disponibilizou os íons de níquel para o eletrodeposição, o cloreto de zinco atuou disponibilizando íons de zinco, o cloreto de amônio operou aumentando a condutividade do banho e o ácido bórico atuou como tampão para manter o pH inicialmente em 5,0.

Para verificar a influência do ácido fórmico como aditivo nas ligas Zn-10%Ni e Zn-18%Ni, nos níveis de eficiência de deposição e na resistência à corrosão, foram adicionados ao banho de deposição diferentes concentrações de ácido fórmico (até 0,53 mol/L) como é apresentado na Tabela 4.4.

TABELA 4.4: Concentrações de ácido fórmico adicionadas aos banhos eletrolíticos.

Banho	Concentrações de ácido fórmico (mol/L)
1	0,0
2	0,03
3	0,07
4	0,13
5	0,20
6	0,23
7	0,26
8	0,40
9	0,53

4.3 ANÁLISE DE pH E CONDUTIVIDADE

Após a preparação dos banhos eletrolíticos, foram medidos o pH e a condutividade a 25°C das soluções de Zn-10%Ni e Zn-18%Ni, na ausência e presença do aditivo. A medida de pH dos banhos preparados foi realizada utilizando o pHmetro de bancada HI 9321, da Ihanna Instruments, previamente calibrado. A medida da condutividade foi efetuada em condutivímetro de bancada Q485M, da Quimis, previamente calibrado e ajustada a constante de célula.

4.4 ELETRODEPOSIÇÃO DOS DEPÓSITOS

Antes de se iniciar o processo de eletrodeposição, o substrato de aço A633 foi pesado em balança analítica e anotado sua massa inicial.

O sistema de eletrodeposição foi realizado sobre controle galvanostático utilizando uma fonte HP modelo 6181C e uma célula eletroquímica, conforme representação da Figura 4.4, que tem como cátodo o substrato de aço e como ânodo um eletrodo inerte de grafite. Esses eletrodos foram imersos no banho de deposição e conectados a uma fonte de tensão, com a função de fornecer a corrente necessária para o transporte dos íons dispersos no banho de deposição para o substrato. Foi utilizado também um multímetro analógico modelo ET 208-2B, associado em série com a fonte para medir a corrente elétrica aplicada.

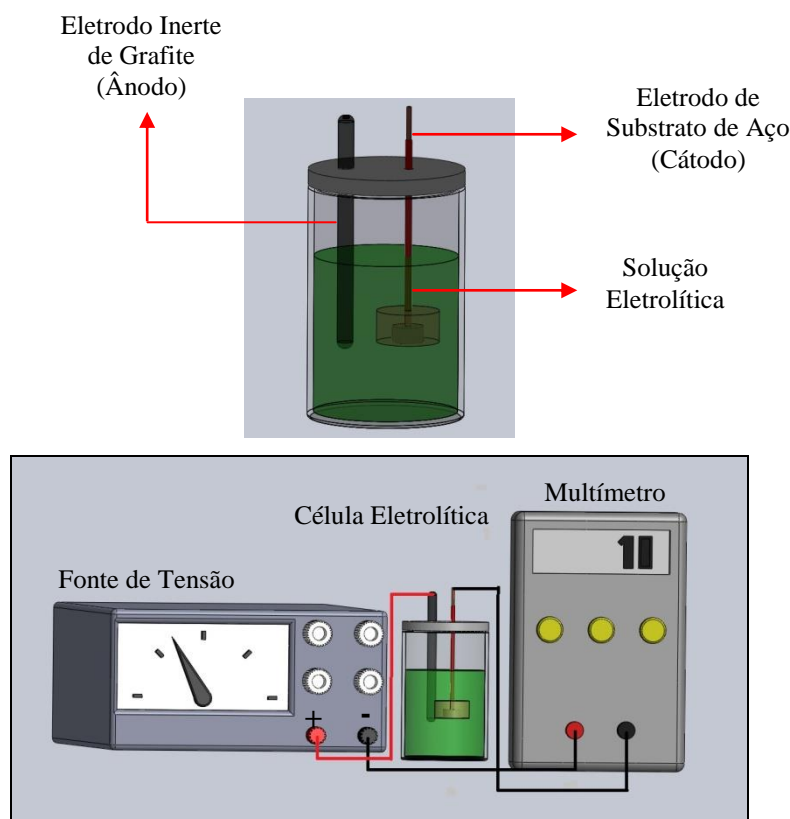


FIGURA 4.4: Representação esquemática da célula eletrolítica e do processo de eletrodeposição.

Depois do termino do processo de eletrodeposição, os substratos de aço, nas diferentes formas, foram lavados com água destilada e secos em papel toalha para posterior processo de pesagem, com a finalidade de obter a massa do eletrodepósito e assim calcular a eficiência do processo e a taxa de corrosão.

Condições para eletrodeposições das ligas Zinco-Níquel.

As eletrodeposições de Zn-10%Ni e Zn-18%Ni, foram realizadas a uma densidade de corrente de 10 mA/cm², aplicada durante um período de 18,5 e 18,8 min., respectivamente. As condições de deposição da liga Zn-10%Ni foram utilizadas em trabalhos anteriores (KURI *et al.*, 1996) e para a liga Zn-18%Ni foi obtido através do aumento de concentração dos sais de cloreto de níquel e cloreto de amônio, que favoreceram um aumento na composição do níquel. No entanto, essas condições implicaram na obtenção de depósitos de Zn-Ni com espessura de 5 µm em composição de 10 e 18% em massa de Ni, a qual se encontra dentro da faixa utilizada nos depósitos comerciais. Os banhos de deposição Zn-Ni foram utilizados na temperatura ambiente e sem agitação.

4.5 TESTES DE ADERÊNCIA

Após deposição galvanostática, foi feita o teste de aderência sobre os depósitos utilizado um método, conforme a American Welding Society (AWS, 1985), definido na Norma ASTM-D3359, “Standard Methods for Measuring Adhesion by Tape Test”, designado para revestimentos metálicos. Esse método consiste em sobrepor uma fita adesiva sobre o revestimento, posteriormente “arrancada” com um único golpe. Dependendo da área do material de revestimento destacada pela fita, a aderência é avaliada de forma qualitativa e feita de acordo com a norma. Assim, constatando uma boa aderência do depósito ao substrato, foram realizados testes de qualidade e caracterização dos revestimentos Zn-Ni.

A fita adesiva utilizada nos testes foi a filamentosa SCOTH-880, da 3M, com 12 mm de largura e dorso de poliéster. Esses testes foram realizados nos corpos de prova, com espessura de 5 µm dos revestimentos de Zn-10%Ni e Zn-18%Ni, na ausência e presença do aditivo, ácido fórmico.

4.6 ENSAIO DE EFICIÊNCIA DE DEPOSIÇÃO

Numa ação de deposição, de maneira geral, uma fração da corrente aplicada é utilizada em processos além da deposição dos materiais desejados. Um destes processos mais comuns é a redução do hidrogênio, que ocorre na deposição do níquel, cobre, cromo e outros metais. Para a pesagem das amostras, utilizou-se o eletrodo de face circular e uma balança analítica digital Metler - Modelo AB2004. O cálculo da eficiência do processo de eletrodeposição galvanostática foi obtido através da diferença da massa teórica calculada do eletrodepósito e da massa real obtida do eletrodepósito, nas diversas variações de teores do aditivo, conforme a equação abaixo:

$$Eficiência (\%) = \left[1 - \left(\frac{m_t - m_e}{m_t} \right) \right] \times 100 \quad (4.1)$$

Onde: m_t é a massa teórica e m_e é a massa obtida no processo de eletrodeposição.

Para o cálculo da massa teórica dos depósitos, com espessura e área de deposição conhecida, é necessário determinar a densidade do revestimento que se pretende obter. Para isto utiliza-se a relação a seguir:

$$D_{\text{revestimento}} = C_{M1} \times \rho_{M2} + C_{M2} \times \rho_{M1} \quad (4.2)$$

Onde: $D_{\text{revestimento}}$ – densidade do revestimento (g/mm^3);

ρ_{M1} – massa específica do Metal-1 puro (g/cm^3);

ρ_{M2} – massa específica do Metal-2 puro (g/cm^3);

C_{M1} – teor de metal-1 no depósito (%);

C_{M2} – teor de metal-2 no depósito (%).

Com o valor da densidade do revestimento, consegue-se obter o valor da massa teórica a ser depositada através da relação:

$$m_t = e \times A \times D_{\text{revestimento}} \quad (4.3)$$

Onde: m_t – massa teórica do depósito (g);

e – espessura do depósito (mm);

A – área a ser depositada (mm^2).

A variável m_t foi obtida através da seguinte equação de Faraday:

$$m_t = \frac{M i t}{Z F} \quad (4.4)$$

Onde: M - Massa atômica da liga (g/mol);

i - Corrente de deposição (A);

t - Tempo de deposição (seg);

Z - Número de elétrons;

F - Constante de Faraday (C).

Cálculo da massa teórica dos depósitos da liga Zn-Ni com ausência e presença do ácido fórmico.

Substituindo os valores da massa específica de cada metal, zinco (7,13 g/cm³) e níquel (8,91 g/cm³), e seus respectivos teores de Zn e Ni na composição dos revestimentos (Ni - 10 % e 18%, sendo o restante de Zn), na equação 4.2, chegou-se ao valor da densidade dos revestimentos de Zn-10%Ni (a) e Zn-18%Ni (b) igual a:

$$D_{\text{revestimento}} = 7,308 \times 10^{-03} \text{ g/mm}^3 \quad (\text{a})$$

$$D_{\text{revestimento}} = 7,486 \times 10^{-03} \text{ g/mm}^3 \quad (\text{b})$$

Com a espessura de deposição (5 µm), a área (16 mm de diâmetro) e o valor da densidade do revestimento, calculou-se o valor da massa teórica a ser depositada de Zn-10%Ni (a) e Zn-18%Ni (b) através da equação 4.3.

$$m_t = 7,381 \times 10^{-03} \text{ g} \quad (\text{a})$$

$$m_t = 7,488 \times 10^{-03} \text{ g} \quad (\text{b})$$

4.7 ENSAIO DE DEPOSIÇÃO POTENCIODINÂMICA

Para estudar o comportamento catódico do sistema de eletrodeposição frente às variações de aditivo, foram obtidas através de curvas resultante, conhecida como voltamograma potenciodinâmica, com velocidade de varredura igual a 10 mV s⁻¹. A voltametria é uma técnica utilizada para uma compreensão das reações que ocorrem no eletrodo de trabalho durante a eletrodeposição. Essas curvas foram obtidas a partir do banho de deposição das ligas Zn-10%Ni e Zn-18%Ni, contendo diferentes teores de aditivo. A

varredura na direção catódica foi iniciada no potencial de -0,8 V, logo após a imersão da amostra na solução de deposição. A reversão do potencial para a direção anódica foi feita no potencial de -1,5 V, sendo a varredura realizada até o potencial final de 0,0 V.

Para obter as curvas voltamétricas potenciodinâmicas foi utilizado um sistema potenciostato/galvanostato, modelo PGSTAT 100 – AutoLab e controlado a um *software* NOVA 1.7. Acoplado ao sistema três eletrodos, o eletrodo de grafite utilizado como eletrodo auxiliar, o elemento de referência foi de calomelano saturado (Hg/Hg₂Cl₂) e o eletrodo de trabalho o substrato de aço A633.

4.8 AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DOS DEPÓSITOS

A resistência à corrosão foi avaliada em solução aquosa de 2M de NaOH e 0,5M de NaCl por meio de ensaios de perda de massa e medidas eletroquímicas.

➤ *Ensaio de perda de massa*

Para determinar a velocidade do processo corrosivo dos depósitos e a agressividade dos meios corrosivos foi empregado ensaio de perda de massa. Após a eletrodeposição, os corpos de prova em formato de placa foram cortados e lavados com álcool etílico, água destilada, secos e pesados em balança analítica - Metler AB2004, com precisão de quatro casas decimais. O teste foi realizado em triplicata para cada concentração do aditivo, ácido fórmico.

Os ensaios de perda de massa foram realizados à temperatura ambiente (25 °C), utilizando-se recipientes plásticos como reservatório para as soluções preparadas com reagente de pureza analítica em meio aquoso. Para cada ensaio foram usados um corpo de prova imerso em 40 mL das soluções corrosivas de NaOH 2M e NaCl 0,5M, por tempo de imersão variando de 1 e 19h (Figura 4.5). Ao término dos ensaios de imersão os corpos de prova foram lavados em

água destilada e em seguida imersos em solução de glicina 1,36M por tempo de 30 segundos para dissolução dos filmes e/ou produtos de corrosão, lavados com água destilada novamente, secos e pesados. Este procedimento foi repetido até atingirem massa constante (Norma ASTM G31-72, 2004).

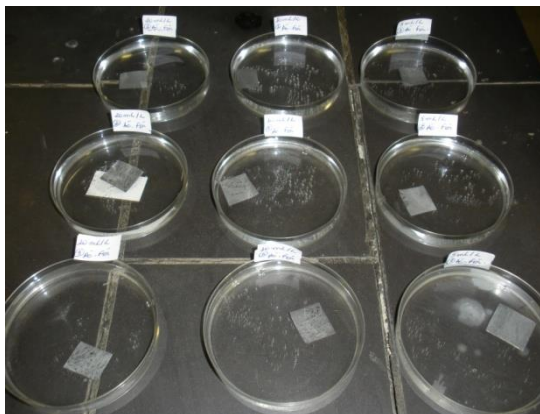


FIGURA 4.5: Esquema de bancada utilizada no ensaio de perda de massa.

A intensidade do processo corrosivo foi expressa a partir do cálculo da taxa de corrosão, em milímetro por ano (mm/ano), conforme Norma ASTM G31-72 (2004), empregando-se a Equação 4.7:

$$\text{Taxa de corrosão} = \frac{K \times \Delta M}{S \times t \times \rho} \quad (4.5)$$

Onde: K - constante – $8,76 \times 10^4$ (mm/ano);

ΔM - diferença de massa antes e após a exposição ao meio corrosivo (mg)

S - área do substrato exposta ao meio corrosivo (cm^2)

t - tempo de exposição ao meio corrosivo (horas)

ρ - massa específica da liga (g/cm^3).

➤ *Avaliação através de ensaios eletroquímicos*

A resistência à corrosão dos depósitos obtidos através de polarização galvanostática foi avaliada através de ensaios eletroquímicos, os quais

envolvem a obtenção de curvas de polarização potenciodinâmica (CPP) e a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).

As medidas eletroquímicas foram obtidas em soluções de NaOH 2 M e NaCl 0,5 M, em temperatura ambiente, utilizando-se um potenciostato/galvanostato, modelo PGSTAT 100 – AutoLab e controlado a um *software* NOVA 1.7, que permite a obtenção dos valores da resistência de polarização (R_p). Acoplado ao sistema três eletrodos, o eletrodo de grafite utilizado como eletrodo auxiliar e o eletrodo de referência foram utilizados o eletrodo de calomelano saturado (Hg/Hg₂Cl₂), e como eletrodos de trabalho utilizados um eletrodo de aço A633 revestido com Zn-Ni contendo diferentes teores de aditivo.

Através das curvas de polarização potenciodinâmica, foram obtidos parâmetros como resistência a polarização (R_p), determinada através do cálculo da tangente no potencial de corrosão, analisadas em soluções de NaOH 2 M e NaCl 0,5 M. As medidas de polarização potenciodinâmicas (CPP) foram feitas com uma velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹.

Os revestimentos de Zn-Ni também foram caracterizados por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) em soluções de NaOH 2M e NaCl 0,5M, que foram controlados no intervalo de frequência 10⁵ e 10⁻² Hz e uma amplitude de 10 mV. As medições de impedância foram realizadas em um tempo de imersão de 30 min. Os valores da resistência à corrosão (R_p) foram obtidos adicionando às configurações a resistência da camada porosa (R_{po}) e a resistência de transferência de carga na interface eletrodo/solução (R_{ct}) no circuito elétrico equivalente. Os resultados obtidos foram ajustados através do programa NOVA 1.7 a um circuito elétrico equivalente proposto (SOUSA *et al.*, 2006 e ELIAZ, *et al.*, 2010), o qual foi utilizado para obter os diferentes parâmetros eletroquímicos que permitiram avaliar adequadamente o comportamento à corrosão dos sistemas revestimento/substrato.

4.9 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Para avaliar a hipótese nula dos ensaios de eficiência de deposição e resistência à corrosão aplicou-se o teste F, no qual permitiu verificar se a variância entre tratamentos, ausentes ou com diferentes teores de aditivos, diferiram entre si por fatores não casuais. O teste F relaciona as estimativas de variância entre os tratamentos com as estimativas de variância encontradas entre as repetições de cada tratamento para afirmar ou rejeitar a hipótese de nula. Para calcular o valor de F dividiu-se o quadrado médio dos desvios entre os tratamentos pelo quadrado médio dos desvios obtidos entre as repetições (dentro do tratamento).

A distribuição F origina-se da seleção aleatória de amostras de duas populações normalmente distribuídas, entretanto com variâncias iguais. Os valores de $F_{\text{crítico}}$ foram obtidos em tabelas específicas de livros de estatísticas em função do grau de liberdade. Quando se verifica que o valor do teste F é superior ao valor padrão de $F_{\text{crítico}}$ rejeita-se a hipótese nula, ou seja, as amostras das populações diferem entre si por fatores não casuais, logo os tratamentos são diferentes entre si.

Após teste de hipótese nula, realizou-se o teste Tukey de comparação múltipla entre os tratamentos, evidenciando, ou não, a hipótese de diferença significativa entre pares de tratamento. Segundo Gomes (2000), o teste Tukey está baseado na amplitude total studentizada (“studentized range”, em inglês) e pode ser utilizado para comparar todo e qualquer contraste entre duas médias de tratamentos.

Para a realização do teste Tukey procedeu-se calculando a amplitude absoluta entre as médias e o valor do DMS (diferença mínima significativa), conforme equação 4.4 e 4.5.

$$\textit{Amplitude} = M_{\text{maior}} - M_{\text{menor}} \quad (4.6)$$

Onde: M_{maior} – Média da eficiência do tratamento que apresentou maior valor (%);

M_{menor} – Média da eficiência do tratamento que apresentou menor valor (%).

$$DMS = q_{\text{tabelado}} \times s / \sqrt{r} \quad (4.7)$$

Onde: DMS – Diferença mínima significativa;

q_{tabelado} – Amplitude total estudentizada ao nível de 5% de probabilidade¹;

s – Estimativa do desvio padrão residual;

r – Número de repetições.

Mediante a comparação do valor do DMS e da Amplitude confirma-se ou não a existência de diferença significativa entre as médias de dois tratamentos. A partir da equação 4.6 obtém-se o valor de $q_{\text{calculado}}$, que para confirmação de diferença significativa necessariamente deverá ser superior ao q_{tabelado} .

$$q_{\text{calculado}} = \frac{\text{Amplitude}}{DMS/q_{\text{tabelado}}} \quad (4.8)$$

Para as análises estatísticas foi utilizado o software STATDISK² versão 7.0.

4.10 ANÁLISE DO BANHO DE DEPOSIÇÃO

Foram analisadas a absorbância dos banhos de deposição de Zn-Ni utilizando um Espectrofotômetro UV-VIS de absorção molecular, modelo UV-1650PC do fabricante SHIMADZU.

¹ Valor tabelado em função do número de tratamentos e grau de liberdade dos resíduos (ver anexo).

² Referência software: TRIOLA M. F., “Introdução à Estatística”. 7ª edição, Editora LTC, 1999.

4.11 CARACTERIZAÇÃO DA MORFOLOGIA E DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS DEPÓSITOS

A morfologia dos depósitos foi analisada através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), acoplado a Energia Dispersiva de Raios-X (EDS) para análise de composição química - utilizando um microscópio SHIMADZU modelo SS-550. As amostras passaram por um processo de metalização em ouro antes de serem analisadas, de forma a melhorar a observação das micrografias.

4.12 CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA DOS DEPÓSITOS

A caracterização da estrutura dos depósitos foi analisada a partir de um difratograma obtido através de um Difratômetro de Raios-X SHIMADZU modelo XRD-6000, com radiação $\text{CuK}\alpha$ (40 kV e 40 mA). As amostras foram analisadas sobre um suporte de alumínio.

A microtensão dos depósitos de Zn-Ni foi estimada pelo conjunto linear de dados do difratograma de raios-X. Foi realizada a montagem do pico por função analítica. O pico de difração (330) e a função de pseudo-Voigt foram utilizados:

$$f(2\theta) = I_0 \eta \left[1 + \left(\frac{2\theta - 2\theta_0}{w} \right)^2 \right]^{-1} + I_0 (1 - \eta) \exp \left[-\ln 2 \times \left(\frac{2\theta - 2\theta_0}{w} \right)^2 \right] \quad (4.9)$$

Onde: I_0 – Maior pico de difração;

w - Metade da largura do pico máximo de difração (expressas em graus);

η - Parâmetro da função de mistura;

θ - Ângulo de difração.

Após remoção da ampliação da linha instrumental, que foi estimado usando o padrão γ -Ni₅Zn₂₁, o tamanho do grão (D) foi calculado usando a equação (CULLITY and STOCK, 2001):

$$D = \frac{k\lambda}{2w\cos(\theta)} \quad (4.10)$$

Onde: w - Metade da largura do pico máximo de difração;

θ - Ângulo de difração;

k - Fator de forma (assumido como 0,9);

λ - Comprimento de onda da radiação (0,15405 nm, no caso presente).

O valor do microtensão (ϵ) foi estimado usando o método de Williamson-Hall, em que os efeitos da tensão e do tamanho da partícula sobre a meia-largura, no máximo, metade são aditivos e expressos pela seguinte equação:

$$\frac{w\cos(\theta)}{\lambda} = \frac{k}{D} + \frac{\epsilon \sin(\theta)}{\lambda} \quad (4.11)$$

Onde: w - Metade da largura do pico máximo de difração;

θ - Ângulo de difração;

D - Tamanho do grão;

k - Fator de forma (assumido como 0,9);

λ - Comprimento de onda da radiação (0,15405 nm).

4.13 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS DEPÓSITOS POR MEIO DE ENSAIO DE TRAÇÃO

Para avaliar as propriedades mecânicas dos depósitos de Zn-10%Ni e Zn-18%Ni, na ausência e presença do ácido fórmico, foi aplicado o ensaio de tração utilizando uma prensa hidráulica, fabricante EMIC - modelo DL 10000,

com capacidade acima de 10.000 Kgf. Este ensaio consiste em aplicar uma força uniaxial no material, tendendo-o a alongá-lo até o momento de sua fratura. Os corpos de prova, em formato de placa, a princípio eletrodepositados com as ligas Zn-Ni, na ausência e presença de diferentes concentrações de ácido fórmico, foram fixados pelas suas extremidades nas garras de fixação da máquina de tração. Sendo posteriormente submetido a um esforço, aplicando uma carga gradativa e registrando cada valor de força correspondente a um diferente tipo de alongamento do material (alongamento este medido por um extensômetro). O ensaio terminou quando o material se rompeu, passando pelo limite de resistência à tração (fase elástica) e posteriormente limite de resistência à ruptura (limite de escoamento).

Portanto, a tensão aplicada foi calculada através da equação:

$$\sigma = \frac{F}{S_0} \quad (4.12)$$

Onde: σ – Tensão;

F – Força aplicada;

S_0 – Área inicial da seção.

Aplicando a equação descrita acima pode-se encontrar os valores de tensão.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados referentes à investigação da influência do ácido fórmico, nos teores de 0,0; 0,03; 0,07; 0,13; 0,20; 0,23; 0,26; 0,40 e 0,53 mol/L, adicionado ao banho de deposição das ligas Zn-10%Ni e Zn-18%Ni, sobre a aderência, a eficiência catódica, a deposição potenciodinâmica, a resistência à corrosão, a tração, a estrutura, composição e morfologia dos depósitos de Zn-10%Ni e Zn-18%Ni. Também serão apresentados tratamentos estatísticos dos resultados e leitura do pH e condutividade do banho de deposição.

5.1 CONDUTIVIDADE E pH DOS BANHOS DE DEPOSIÇÃO

Antes de cada eletrodeposição galvanostática foi medido o pH dos banhos de deposição das ligas Zn-10%Ni e Zn-18%Ni, na ausência e presença do ácido fórmico, conforme mostra a Tabela 5.1.

TABELA 5.1: Medidas de pH dos banhos de deposição das ligas Zn-10%Ni e Zn-18%Ni nas diferentes concentrações de ácido fórmico.

Concentração de Ácido Fórmico (mol/L)	pH _ Zn-10%Ni	pH _ Zn-18%Ni
0,0	4,98	4,39
0,03	3,50	3,37
0,07	3,00	2,56
0,13	2,35	2,29
0,20	2,14	2,09
0,23	2,05	1,88
0,26	1,98	1,77
0,40	1,80	-----
0,53	1,69	-----

Nas Figuras 5.1 e 5.2 estão representados os resultados de condutividade dos banhos de deposição das ligas Zn-10%Ni e Zn-18%Ni,

respectivamente, com ausência e presença do ácido fórmico. Os resultados mostram que com a adição do ácido fórmico leva a diminuição do pH e ocorre a elevação da condutividade dos banhos de deposição. No entanto, observa-se, através desses resultados, que a elevação da condutividade do eletrólito com a diminuição do pH depende da composição do banho de deposição da liga, já que a condutividade dos banhos de deposição da liga Zn-10%Ni é superior à dos banhos de deposição da liga Zn-18%Ni, no qual apresentam um pH ligeiramente inferior.

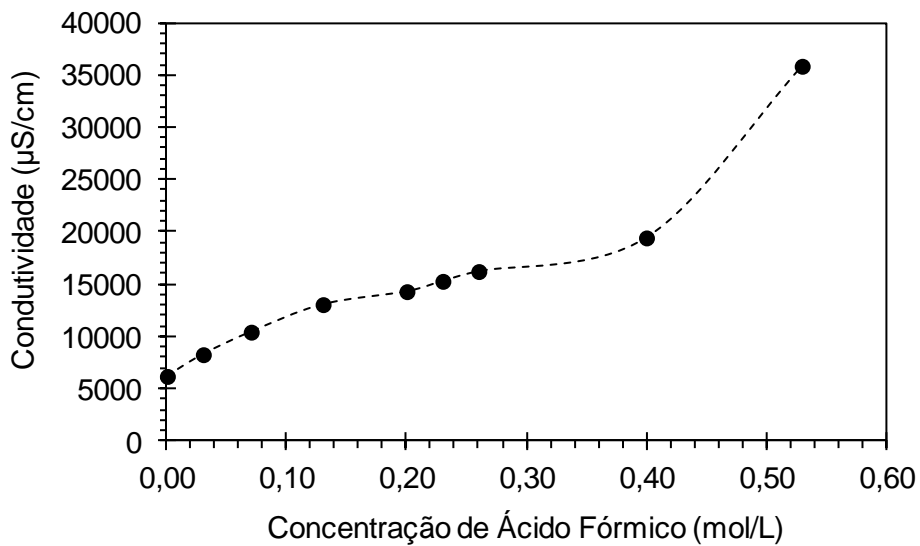


FIGURA 5.1: condutividade do banho de deposição Zn-10%Ni em função da concentração de ácido fórmico adicionado ao banho de deposição.

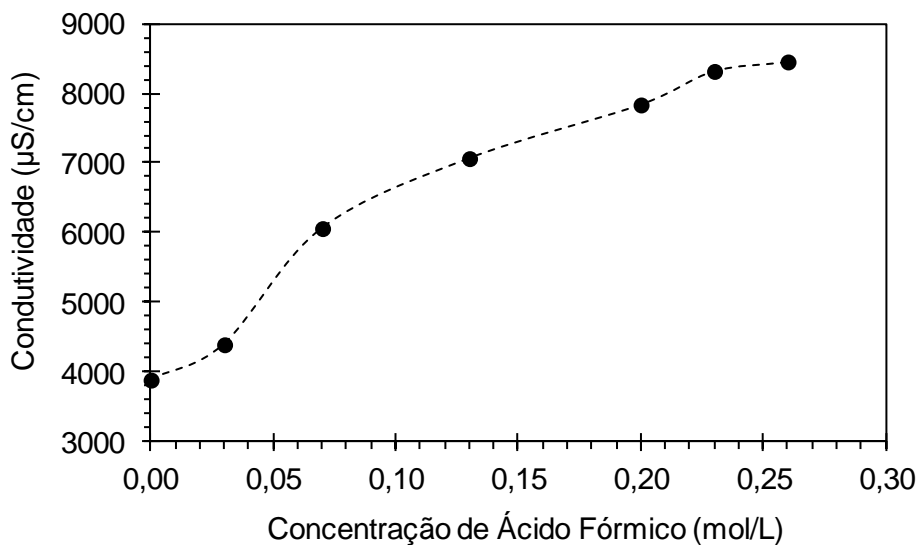


FIGURA 5.2: A condutividade do banho de deposição Zn-18%Ni em função da concentração de ácido fórmico adicionado ao banho de deposição.

5.2 TESTE DE ADERÊNCIA

O teste com fita adesiva (Standard Methods for Measuring Adhesion by Tape Test) foi aplicado como uma avaliação preliminar da condição dos revestimentos obtidos nos experimentos. Após a aplicação do teste nos corpos de prova, com espessura de $5\mu\text{m}$ dos revestimentos de Zn-10%Ni e Zn-18%Ni, com variação do ácido fórmico (0,0; 0,03; 0,07; 0,13; 0,20; 0,23; 0,26; 0,40 e 0,53 mol/L) e (0,0; 0,03; 0,07; 0,13; 0,20; 0,23 e 0,26 mol/L), respectivamente, foi visto não ter havido qualquer destacamento dos depósitos em nenhum dos corpos de prova. Portanto, os depósitos de ambas as ligas Zn-Ni se mostraram satisfatórios na aderência do revestimento no substrato de aço A633.

Para teores superiores a 0,53 mol/L e 0,26 mol/L de ácido fórmico nas ligas Zn-10%Ni e Zn-18%Ni, respectivamente, verificaram-se problemas na aderência das eletrodeposições de Zn-Ni, não aderindo na superfície do substrato de aço A633. Fato esse, podendo ser devido à presença de alta concentração de ácido fórmico, em que prevaleceu a função corrosiva do mesmo. Consequentemente, descartou-se a possibilidade de não trabalhar com teores de ácido fórmico superiores aos estudados.

5.3 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS ELETRODEPÓSITOS

As Tabelas 5.2 e 5.3 mostram o teor relativo ao Ni (análise por EDS) presentes nos depósitos obtidos por deposição galvanostática, a partir de banhos de deposição na ausência e na presença de diferentes teores de ácido fórmico. A Tabela 5.2 se refere aos depósitos obtidos a partir do banho I, descrito no item 4.2, que apresenta uma menor concentração do sal de níquel e da amônia (0,21 M de $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e 2,80 M de NH_4Cl). Já a Tabela 5.3 se refere aos depósitos obtidos a partir do banho II, descrito no item 4.2, que apresenta uma maior concentração do sal de níquel e da amônia (0,42 M de $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e 4,49 M de NH_4Cl).

Os resultados descritos nas Tabelas 5.2 e 5.3 mostram que na ausência do ácido fórmico o teor de Ni no depósito obtido a partir do banho I está em torno de 10%p. e o teor de Ni presente no depósito obtido a partir do banho II está em torno de 18%p. Como visto anteriormente, esses teores de Ni, estão dentro da faixa de composição dos depósitos de Zn-Ni normalmente utilizados em aplicações comerciais (teores de Ni de 8%p. a 21%p.). Os depósitos obtidos a partir do banho I são denominados de depósitos de Zn-10%Ni e os depósitos obtidos a partir do banho II são denominados de depósitos Zn-18%Ni.

Com a adição do ácido fórmico, observa-se através das Tabelas 5.2 e 5.3 que ocorre uma diminuição da concentração de Ni nos depósitos, sendo que essa diminuição é mais intensa nos depósitos de Zn-18%Ni. Nos depósitos Zn-10%Ni com a adição do ácido fórmico o teor de Ni passa a variar entre 8%p. e 9%p., apresentando um decréscimo de até 79,29%. Nos depósitos Zn-18%Ni a partir da adição de 0,07 mol/L de ácido fórmico o teor de Ni no depósito diminui em torno de 62,16% e se mantém com a elevação da concentração de ácido fórmico.

É possível que o efeito do ácido fórmico sobre o teor de níquel nos depósitos esteja relacionado com a co-deposição anômala. A eletrodeposição de ligas de zinco com metais do grupo do ferro, tais como o níquel provoca o fenômeno de co-deposição anômala, através do qual o zinco - o metal menos nobre - é depositado preferencialmente. Esta co-deposição foi explicada pelo mecanismo de supressão de hidróxido (DAHMAS *et al.* 1965 e HAL, 1983), o qual é baseado na formação do filme de $Zn(OH)_2$. Durante o processo de eletrodeposição, a água é reduzida para o gás H_2 e íons OH^- no cátodo. Uma vez que a concentração de íons OH^- na interface foi aumentada por esta reação, o pH aumenta próximo ao cátodo, permitindo a formação de filmes $Zn(OH)_2$ sobre o cátodo. Estes filmes inibem a redução dos íons de Ni^{2+} , mas não inibem a redução dos íons de Zn^{2+} , de modo que o metal de Zn é depositado preferencialmente. Uma vez visto que a adição de ácido fórmico aumenta o teor de oxigênio no depósito, conforme mostra a Tabela 5.4, é, portanto, possível que este aditivo promova a formação de hidróxido de zinco, inibindo assim a deposição de níquel.

TABELA 5.2: Teor de níquel nos depósitos de Zn-10%Ni

Concentração de Ácido Fórmico (mol/L)	Teores de Ni (%)
0,0	10,14
0,03	9,04
0,07	8,04
0,13	8,81
0,23	8,53
0,26	8,87
0,40	8,66
0,53	9,36

TABELA 5.3: Teor de Níquel nos depósitos de Zn-18%Ni.

Concentração de Ácido Fórmico (mol/L)	Teores de Ni (%)
0,0	18,50
0,03	17,00
0,07	11,50
0,13	11,50
0,26	11,00

TABELA 5.4: Teor de oxigênio nos depósitos de Zn-10%Ni

Concentração de Ácido Fórmico (mol/L)	Teores de Oxigênio (%)
0,0	7,74
0,03	9,19
0,07	9,78
0,13	12,11
0,23	19,51
0,26	20,59

5.4 EFICIÊNCIA DO PROCESSO DE DEPOSIÇÃO GALVANOSTÁTICA DE ZINCO-NÍQUEL

Foram realizados testes de eficiência de deposição galvanostática das ligas Zn-10%Ni e Zn-18%Ni com adição em diferentes teores de ácido fórmico, com sete tratamentos e três repetições para cada tratamento.

Nas Tabelas 5.5 e 5.6 estão apresentadas as medidas de eficiência para cada teor de ácido fórmico no banho de deposição das ligas Zn-10%Ni e Zn-18%Ni, e os respectivos valores máximo, mínimo e médio de cada eficiência.

TABELA 5.5: Valores de eficiência encontrados a partir da eletrodeposição de Zn-10%Ni com ausência e presença do ácido fórmico

Concentração de Ácido Fórmico (mol/L)	Máximo (%)	Mínimo (%)	Média (%)
0,0	85,93	84,59	85,48
0,03	90,81	87,09	88,78
0,07	92,47	89,78	91,19
0,13	94,85	90,81	93,50
0,23	95,43	92,74	94,00
0,40	90,05	88,71	90,00
0,53	91,00	89,64	90,64

TABELA 5.6: Valores de eficiência encontrados a partir da eletrodeposição de Zn-18%Ni com ausência e presença do ácido fórmico.

Concentração de Ácido Fórmico (mol/L)	Máximo (%)	Mínimo (%)	Média (%)
0,0	80,13	72,11	76,46
0,03	84,13	80,13	82,35
0,07	88,14	81,46	85,91
0,13	88,14	82,8	85,47
0,20	78,79	72,11	75,67
0,23	78,08	72,11	72,22
0,26	77,45	72,47	74,79

As Figuras 5.3 e 5.4 mostram o efeito da presença do ácido fórmico no banho de deposição sobre a eficiência de corrente da deposição galvanostática de Zn-10%Ni e Zn-18%Ni, respectivamente. Nestas figuras estão representados os valores médios, mínimos e máximos de eficiência obtidos para cada composição de ácido fórmico analisado (0,0; 0,03; 0,07; 0,13; 0,23; 0,40 e 0,53 mol/L) e (0,0; 0,03; 0,07; 0,13; 0,20; 0,23 e 0,26 mol/L).

Pode ser visto que a eficiência de corrente da liga Zn-Ni situa-se entre 85,48 e 94% com 10% de Ni e entre 76,46 e 85,91 % com 18% de Ni. Os resultados mostram que a adição de ácido fórmico em banho de deposição, na maioria das concentrações analisadas, aumenta a eficiência de deposição em comparação com a deposição sem o aditivo.

No entanto, os resultados representados na Figura 5.3 mostram que todos os teores de ácido fórmico analisados obteve-se uma eficiência de deposição superior a da liga Zn-10%Ni com ausência do ácido fórmico. Mostrando ainda há uma concentração maior de ácido fórmico (cerca de 0,23 mol/L), em que a eficiência de corrente chega a um valor máximo na liga Zn-10%Ni. Enquanto que, os resultados na Figura 5.4 mostram que as concentrações de 0,07 e 0,13 mol/L de ácido fórmico obtiveram uma eficiência ótima na liga de Zn-18%Ni. Esta concentração ótima pode estar relacionada com a evolução de hidrogênio promovida pela adição de ácido fórmico. Os resultados indicam também que o efeito da adição do ácido fórmico na elevação da eficiência de deposição na liga Zn-10%Ni é mais significativo do que em relação à liga Zn-18%Ni.

A elevação da eficiência de deposição é um fator importante na redução dos custos de um processo industrial de eletrodeposição, principalmente em relação a um depósito de custo relativamente elevado devido à presença do níquel. No entanto, os resultados sobre o efeito do ácido fórmico na eficiência da deposição galvanostática dos depósitos pode estar relacionado com a competição entre o hidrogênio e as moléculas do ácido fórmico adsorvido pelos sítios ativos do aço A633 ocorrendo à inibição da reação de evolução de hidrogênio.

O pH do banho de deposição é um parâmetro importante a ser considerado em estudos de eletrodeposição de Zn-Ni (CHITHARANJAN

HEGDE *et al.*, 2010). Com a diminuição do pH ocorre a elevação da condutividade do banho de deposição, conforme mostram as Figuras 5.1 e 5.2, no item 5.1. A elevação da condutividade do banho de deposição deve favorecer as reações de deposição dos cátions metálicos causando assim a elevação da eficiência de deposição.

Comparando-se os resultados de eficiência de deposição das ligas de Zn-Ni, com 10% e 18% de níquel, constata-se que a liga Zn-10%Ni, apresentam uma eficiência de deposição maior que a liga Zn-18%Ni, tanto na ausência quanto na presença de ácido fórmico. Esses resultados podem estar relacionados com a maior condutividade dos banhos de deposição da liga Zn-10%Ni em relação aos banhos de deposição da liga Zn-18%Ni.

Por outro lado, a adição do ácido fórmico eleva a concentração dos íons H^+ no banho de deposição intensificando assim a reação de desprendimento de hidrogênio que ocorre durante o processo de deposição. Essa reação é concorrente da reação de deposição dos íons metálicos e, portanto afeta a eficiência de deposição. No entanto, a diminuição da eficiência de deposição a partir de certa concentração de ácido fórmico, em ambas as ligas estudadas, pode está relacionada com uma elevação significativa do desprendimento de hidrogênio. Uma análise detalhada evidenciando o efeito da adição do ácido fórmico será melhor discutida posteriormente.

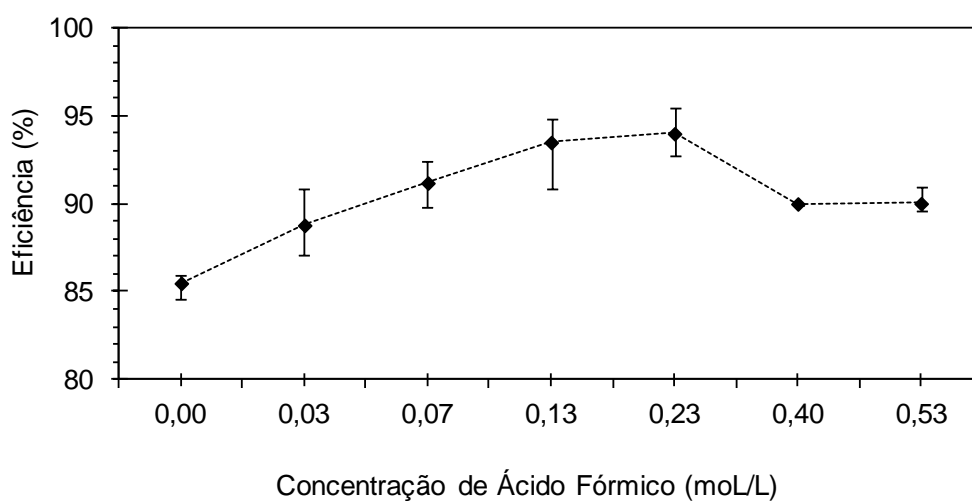


FIGURA 5.3: Eficiência de deposição de Zn-10%Ni em função da concentração de ácido fórmico.

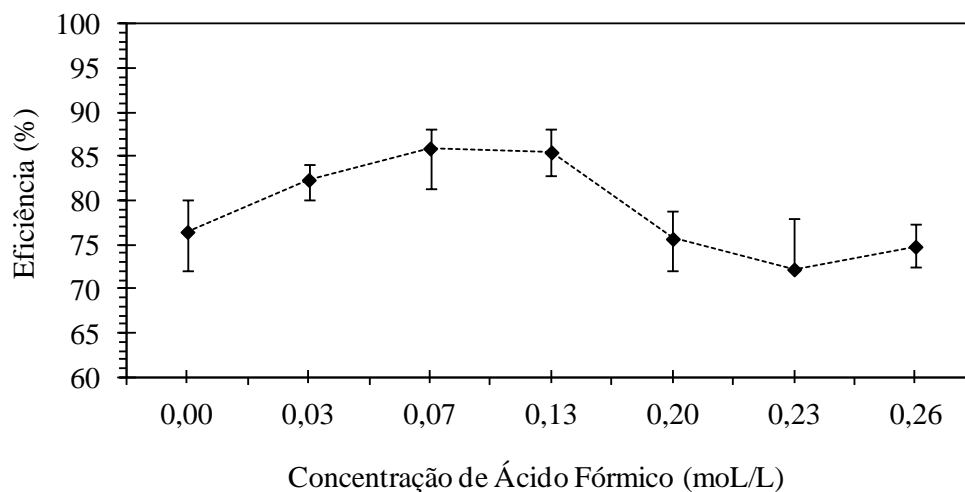


FIGURA 5.4: Eficiência de deposição de Zn-18%Ni em função da concentração de ácido fórmico

Além da diminuição do pH do banho de deposição, há também a possibilidade de que a presença do ácido fórmico no banho de deposição tenha exercido outros efeitos que tenha colaborado para elevar a eficiência da deposição galvanostática. Portanto, para verificar a presença desse efeito foram realizadas medidas da eficiência de deposição a partir de banhos de deposição com o mesmo pH. Foi ajustado o pH dos banhos de deposição das ligas Zn-10%Ni e Zn-18%Ni, na ausência do aditivo, de pH 5,0 para (2,1 e 3,0); e (2,5), respectivamente, com ácido sulfanílico (MOHAN *et al.*, 2009 e VENKATAKRISHNHA *et al.*, 2008).

Nas Tabelas 5.7 e 5.8 mostram os valores de eficiência de deposição das ligas Zn-10%Ni e Zn-18%Ni, sem aditivo e concentrações de 0,07 mol/L e 0,23 mol/L de ácido fórmico, ambos com o mesmo pH de (3,0 e 2,1) e pH (2,5), respectivamente.

TABELA 5.7: Valores de eficiência encontrados a partir da eletrodeposição de Zn-10%Ni com ausência e presença do ácido fórmico, com mesmo pH igual a 3,0 e 2,1.

Concentração de Ácido Fórmico (mol/L)	Máximo (%)	Mínimo (%)	Média (%)
pH 3,0			
0,0	89,41	84,28	86,56
0,07	92,47	89,78	91,19
pH 2,1			
0,0	89,42	88,06	86,71
0,23	95,43	92,74	94,00

TABELA 5.8: Valores de eficiência encontrados a partir da eletrodeposição de Zn-18%Ni com ausência e presença do ácido fórmico, com mesmo pH igual a 2,5.

Concentração de Ácido Fórmico (mol/L)	Máximo (%)	Mínimo (%)	Média (%)
0,0	86,00	82,80	84,93
0,07	88,14	81,46	85,91

Os resultados obtidos a partir dos banhos de deposição com o mesmo pH mostram que para os depósitos Zn-18%Ni (Tabela 5.8) a eficiência de deposição, na ausência e presença do ácido fórmico, está dentro da margem de erro, o que indica que além do pH não há um outro efeito significativo introduzido pela adição do ácido fórmico que possa influenciar na eficiência de deposição. Já para os depósitos Zn-10%Ni os resultados descritos na Tabela 5.7 mostram que houve um aumento da eficiência de deposição com a adição do ácido fórmico independente do pH. Esses resultados indicam, portanto, que nessas ligas a adição do ácido fórmico causa a elevação da eficiência de deposição por outro motivo, como por exemplo, uma alteração na morfologia do depósito. Esse efeito é discutido no item 5.7.

5.5 DEPOSIÇÃO POTENCIODINÂMICA

Na Figura 5.5 está representada a curva correspondente à deposição potenciodinâmica do depósito de Zn-10%Ni obtido a partir de banho de deposição com a ausência do ácido fórmico.

A densidade de corrente representada na Figura 5.5 corresponde à densidade de corrente total, a qual é constituída pela densidade de corrente anódica, i_a , (positiva por convenção), e pela densidade de corrente catódica, i_c , (negativa por convenção).

Na região catódica (região de densidade de corrente negativa) ocorre às reações de deposição dos cátions metálicos e de desprendimento de hidrogênio. Nessa região é observada apenas a presença de um pico, IIC, no qual está relacionado com a reação de deposição dos íons metálicos. Após o pico IIC, observa-se um deslocamento brusco da densidade de corrente na direção catódica, que está relacionado com a reação de evolução de hidrogênio.

A presença de dois picos anódicos (região de densidade de corrente positiva), os quais correspondem à dissolução do depósito formado, indica, portanto que o processo de dissolução ocorre em duas etapas. Após o processo de dissolução do depósito, logo depois o pico IIA, observa-se a elevação acentuada da densidade de corrente. Essa elevação provavelmente está relacionada com as reações anódicas correspondente a dissolução do substrato de aço, e com o desprendimento de oxigênio.

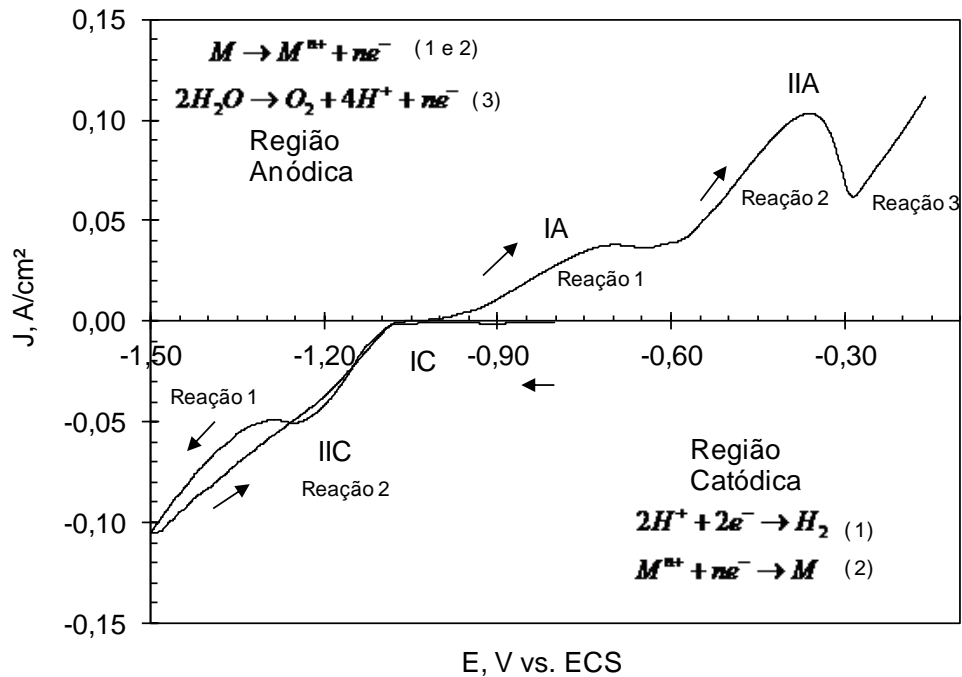


FIGURA 5.5: Voltamétricas de deposição do processo de eletrodeposição de Zn-Ni, com ausência do ácido fórmico.

O efeito de diferentes concentrações do ácido fórmico sobre a deposição voltamétrica das ligas Zn-10%Ni e Zn-18%Ni foram investigado, e os resultados são mostrados nas Figuras 5.6 e 5.7.

Analisando a região catódica das deposições de Zn-10%Ni e Zn-18%Ni pode ser visto, que além da presença do pico IIC, é também observada nas voltamétricas correspondentes aos banhos nos quais foi adicionado o ácido fórmico, a presença de um pequeno pico (IC), na região de potencial entre -0,80 V e ~ -1,1 V, que pode ser visto melhor na inserção das Figuras. 5.6 e 5.7. Além disso, verifica-se que a densidade de corrente (j) do pico IC aumentou com o aumento da concentração de ácido fórmico, enquanto que no pico IIC a densidade de corrente (j), em geral, reduziu. Observa-se que na região de potencial mais catódico, a densidade de corrente catódica, em geral, aumenta com a adição de ácido fórmico. Este comportamento indica que a reação de evolução de hidrogênio (HER), torna-se mais significativa com o aumento da concentração de ácido fórmico em ambas as ligas estudadas. É importante ressaltar que foi observada a formação de bolhas de hidrogênio já na região do pico IC.

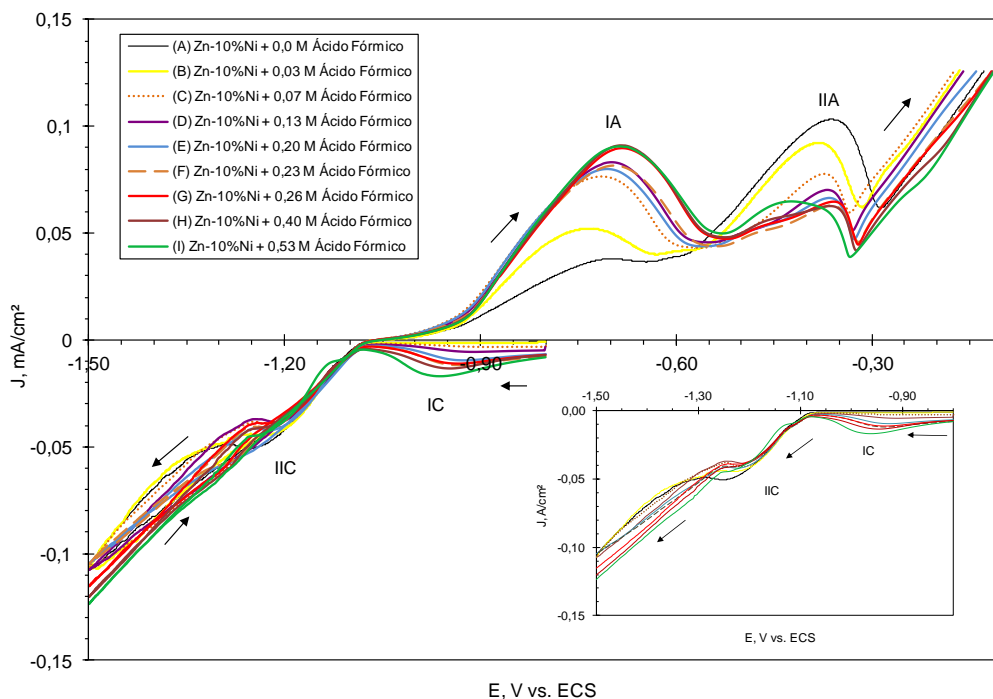


FIGURA 5.6: Curvas voltamétrica de substrato de aço A633 imerso em banho de deposição de Zn-10%Ni contendo diferentes concentrações de ácido fórmico.

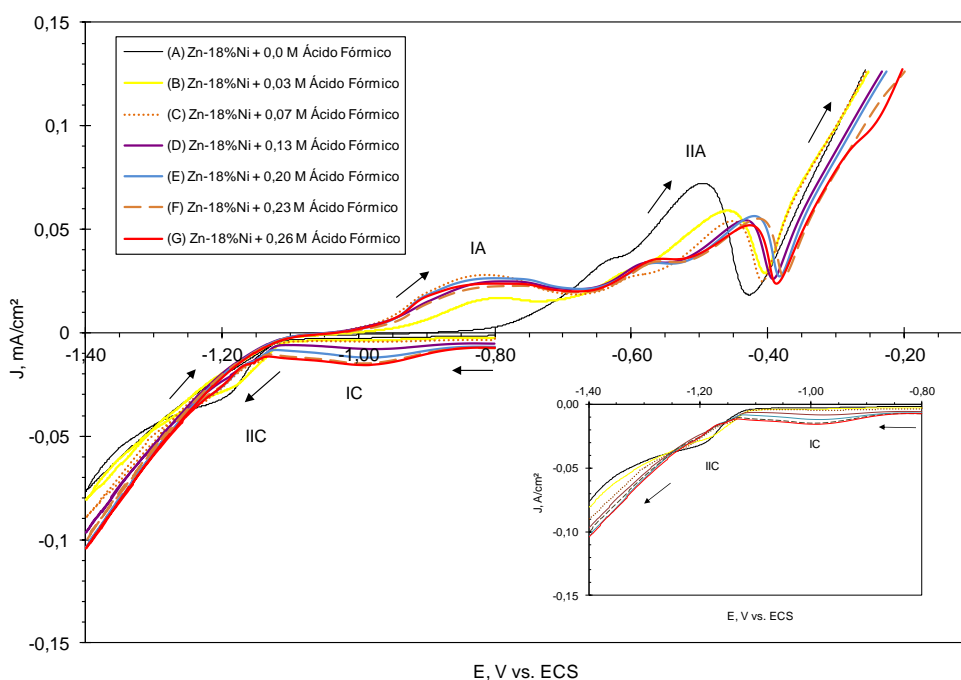


FIGURA 5.7: Curvas voltamétricas de substrato de aço A633 imerso em banho de deposição de Zn-18%Ni contendo diferentes concentrações de ácido fórmico.

As Figuras 5.8 e 5.9 (a) e (b) mostram as regiões catódica e anódica das curvas voltamétricas do substrato de aço obtidas a partir das soluções denominados de “branco”. Essas soluções apresentam as concentrações de H_3BO_3 e NH_4Cl utilizados no banho de deposição das ligas Zn-10%Ni e Zn-18%Ni contendo diferentes concentrações de ácido fórmico, e não contém os sais de deposição de Zn e Ni.

Na varredura da região anódica das Figuras 5.8 (b) e 5.9 (b), pode ser visto a formação de dois picos anódicos IA (entre $\sim -0,70$ V a $-0,80$ V) e IIA (entre $\sim -0,35$ V a $-0,45$ V), e que o pico IA aumenta com a concentração de ácido fórmico, enquanto que o pico IIA reduz. Como pode ser observada nas figuras 5.8 (b) e 5.9 (b), a dissolução do substrato de aço passa a ocorrer a partir do potencial de $-0,60$ V. Portanto, deve ser enfatizado que é difícil de analisar a influência de ácido fórmico, durante o processo anódico, uma vez que a dissolução de aço A633 pode ocorrer simultaneamente com a dissolução do depósito.

Pode-se observar, nas figuras 5.8 (a) e 5.9 (a), em relação às curvas obtidas na ausência do ácido fórmico no banho de deposição, que com a aplicação do potencial na direção catódica, a partir de um potencial em torno de $-0,95$ V, a densidade de corrente deixa de ser nula e passa a ser cada vez mais negativa, indicando que a partir desse potencial passa a ocorrer a reação de desprendimento de hidrogênio. Observa-se também que quando o ácido fórmico é adicionado no banho de deposição a reação de desprendimento de hidrogênio passa a ocorrer a partir de um potencial menos catódico e a densidade de corrente torna-se mais negativa. Esse comportamento indica que o aumento da concentração de ácido fórmico no banho de deposição, promove a reação de desprendimento de hidrogênio.

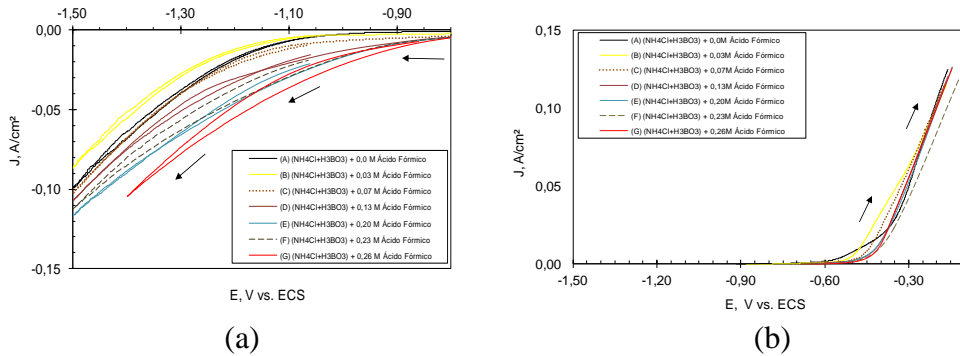


FIGURA 5.8: Curvas voltamétricas do substrato de aço A633 no banho de deposição Zn-10%Ni, sem os sais de Zn e Ni e contendo diferentes concentrações de ácido fórmico: curvas voltamétricas (a) branco catódico e (b) branco anódico.

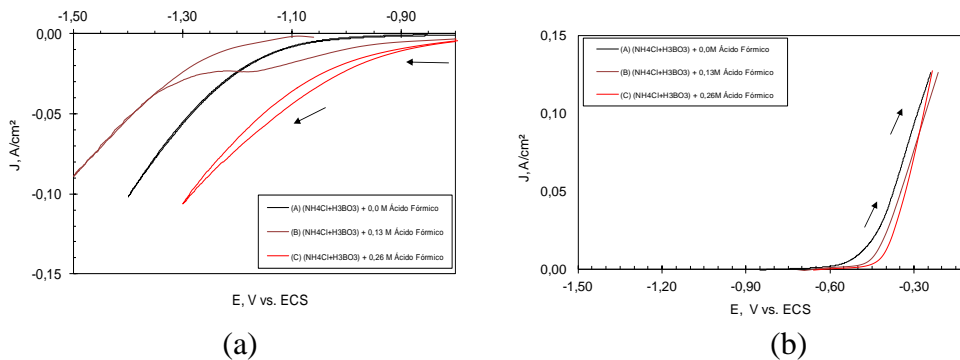


FIGURA 5.9: Curvas voltamétricas do substrato de aço A633 no banho de deposição Zn-18%Ni, sem os sais de Zn e Ni e contendo diferentes concentrações de ácido fórmico: curvas voltamétricas (a) branco catódico e (b) branco anódico.

A Figura 5.10 mostra a comparação das curvas voltamétricas do substrato de aço dos banhos de deposição de Zn-10%Ni e Zn-18%Ni, sem os sais de Zn e Ni e contendo diferentes concentrações de ácido fórmico. Observa-se na Figura 5.10 (a) que o aumento do sal de cloreto de amônia no intuito de aumentar o percentual de níquel no depósito, de 10% para 18%, pode ter promovido um aumento na reação de desprendimento do hidrogênio em comparação com a concentração de cloreto de amônia utilizada no banho de deposição da liga Zn-10%Ni.

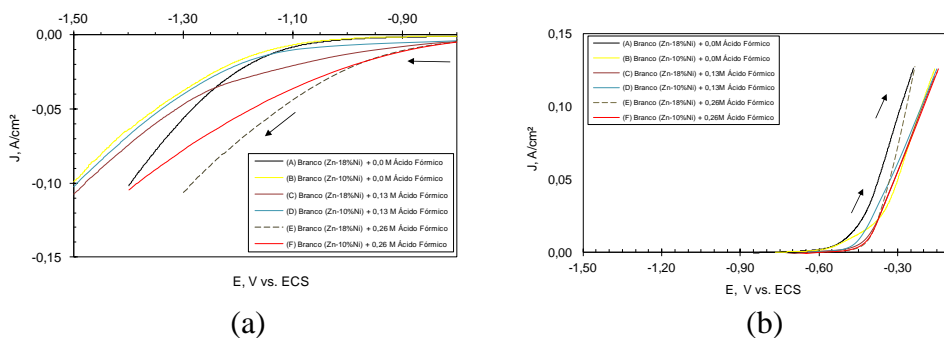


FIGURA 5.10: Comparação das curvas voltamétricas do substrato de aço A633 dos banhos de deposição de Zn-10%Ni e Zn-18%Ni, sem os sais de Zn e Ni e contendo diferentes concentrações de ácido fórmico: curvas voltamétricas (a) branco catódico e (b) branco anódico.

Nas Figuras 5.11 e 5.12 são mostradas as curvas voltamétricas do depósito de Zn (essas curvas foram obtidas a partir do banho de deposição sem a presença do sal de níquel), na ausência e na presença de 0,26 mol/L e 0,13 mol/L de ácido fórmico para as ligas de Zn-10%Ni e Zn-18%Ni, respectivamente. Observa-se na varredura da região catódica, que na presença de ácido fórmico, ocorre a formação de um primeiro pico, IC, na região de potencial entre $\sim -0,80$ V a $-1,05$ V e um segundo pico, IIC, na região de potencial $\sim -1,20$ V. Na ausência do ácido fórmico é observada a presença do pico IIC, já o pico IC não é observado com clareza, principalmente na voltametria obtida a partir do banho de deposição do depósito Zn-10%Ni. Estes resultados mostram que na presença do ácido fórmico, a densidade de corrente (j) do pico IC aumenta significativamente, enquanto que a densidade de corrente do pico IIC, não é alterada significativamente. A presença dos dois picos na região catódica da voltametria indica que a deposição do Zn ocorre em duas etapas, sendo que a deposição que ocorre em torno do potencial de $-1,0$ V é favorecida pela adição de ácido fórmico. Também foi observada a presença das bolhas de H_2 já no intervalo de potencial entre $\sim -0,80$ V a $\sim -1,1$ V, nas regiões do pico IIC (sem ácido fórmico) e do pico IC (com ácido fórmico), o que indica que a reação de evolução do hidrogênio ocorreu nessas regiões.

Na região anódica (Figuras 5.11 e 5.12), pode-se observar os picos anódico ($\sim -0,75$ V e $-0,85$ V (sem ácido fórmico) e $\sim -0,80$ V e $-0,95$ V (com ácido fórmico)) de dissolução do zinco e depois deste pico a dissolução aço A633 ocorreu significativamente a um potencial $\sim -0,50$ V.

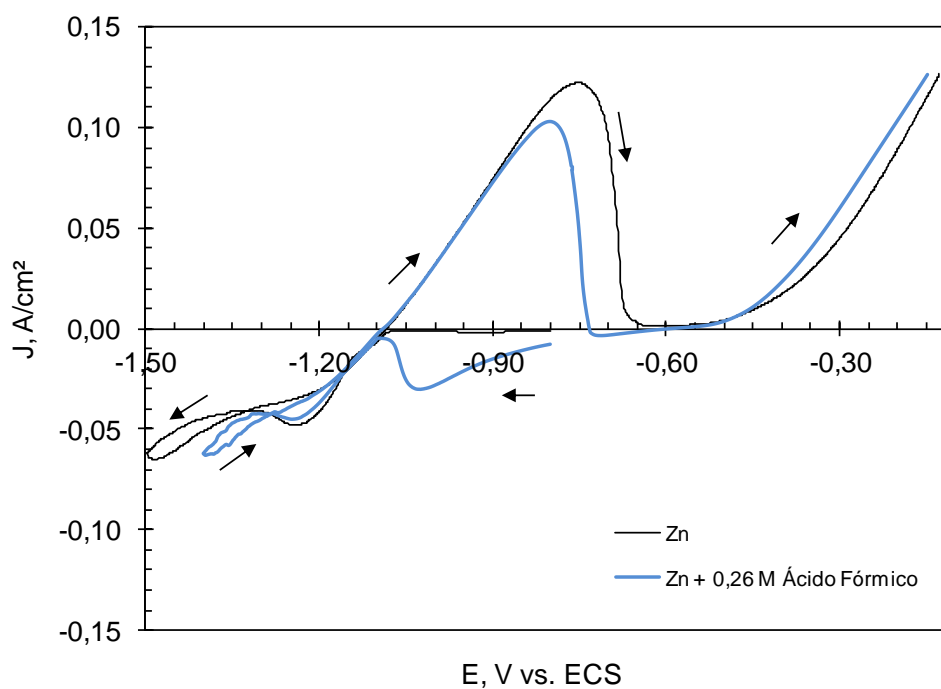


FIGURA 5.11: Curvas voltamétricas do substrato de aço A633 no banho de deposição de Zn da liga Zn-10%Ni, na ausência e na presença de 0,26 mol/L de ácido fórmico.

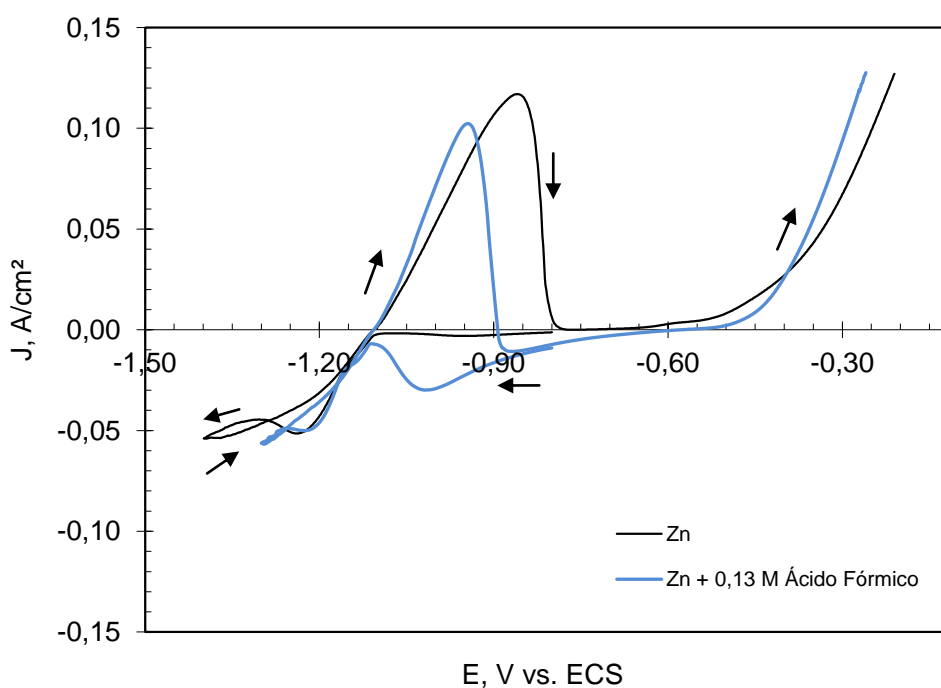


FIGURA 5.12: Curvas voltamétricas do substrato de aço A633 no banho de deposição de Zn da liga Zn-18%Ni, na ausência e na presença de 0,13 mol/L de ácido fórmico.

As Figuras 5.13 e 5.14 mostram as curvas voltamétricas do depósito de Ni (essas curvas foram obtidas a partir do banho de deposição sem a presença do sal de zinco), na ausência e presença de 0,26 mol/L e 0,13 mol/L de ácido fórmico para as ligas de Zn-10%Ni e Zn-18%Ni, respectivamente. Na região catódica, é observado que na ausência de ácido fórmico, ocorre à formação de um pequeno pico, IC (entre $\sim -0,95$ V a $\sim -1,20$ V), sendo que a presença desse pico provavelmente está relacionada com a deposição do Ni. No entanto, com a adição do ácido fórmico, a presença desse pico não é observada, e as j foram significativamente mais elevadas do que na ausência de ácido fórmico. Como observado através das Figuras 5.8 e 5.9, o desprendimento de hidrogênio passa a ocorrer a partir de um potencial em torno de $-0,95$ V, nos banhos de deposição sem a presença de ácido fórmico, e passa a ocorrer a partir de potencial menos catódico (potencial menos negativo) e com maior intensidade nos banhos de deposição que contém ácido fórmico. Portanto a deposição do Ni ocorre simultaneamente com a reação de desprendimento de hidrogênio. As voltametrias representadas nas Figuras 5.13 e 5.14 indicam, portanto, que a adição do ácido fórmico ao promover a reação de desprendimento de hidrogênio pode ter inibido o processo de deposição do Ni. No entanto, a adição do ácido fórmico apesar de favorecer o desprendimento de hidrogênio não inibiu o processo de deposição do Zn. Portanto, as curvas de deposição potenciodinâmica indicam que a adição do ácido fórmico no banho de deposição, tanto em relação ao banho de deposição da liga Zn-10%Ni, quanto da liga Zn-18%Ni, tende a favorecer a deposição do Zn e inibir a deposição do Ni.

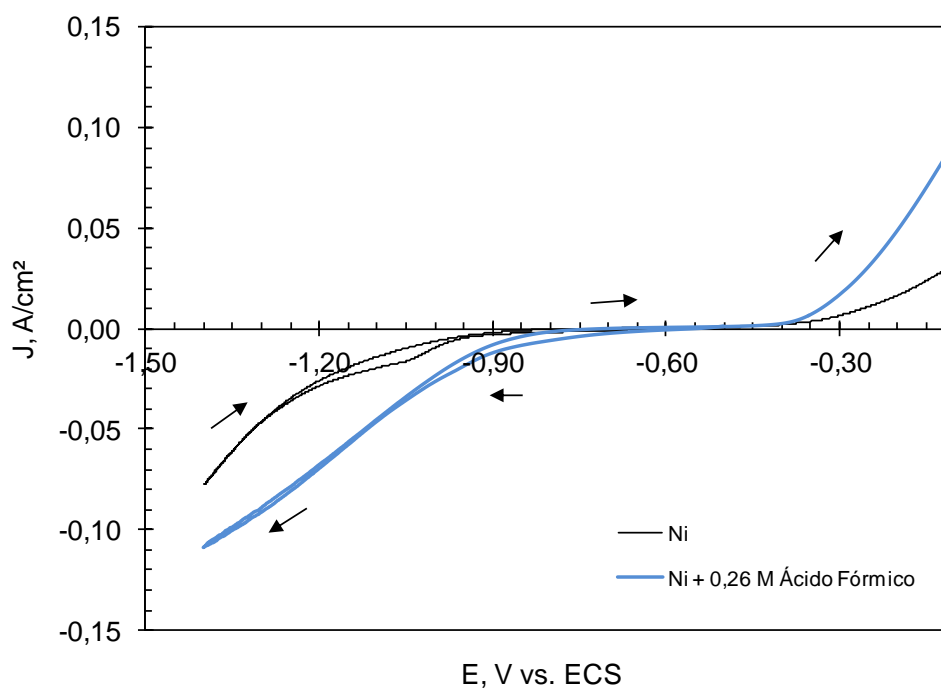


FIGURA 5.13: Curvas voltamétricas do substrato de aço A633 no banho de deposição de Ni da liga Zn-10%Ni, na ausência e na presença de 0,26 mol/L de ácido fórmico.

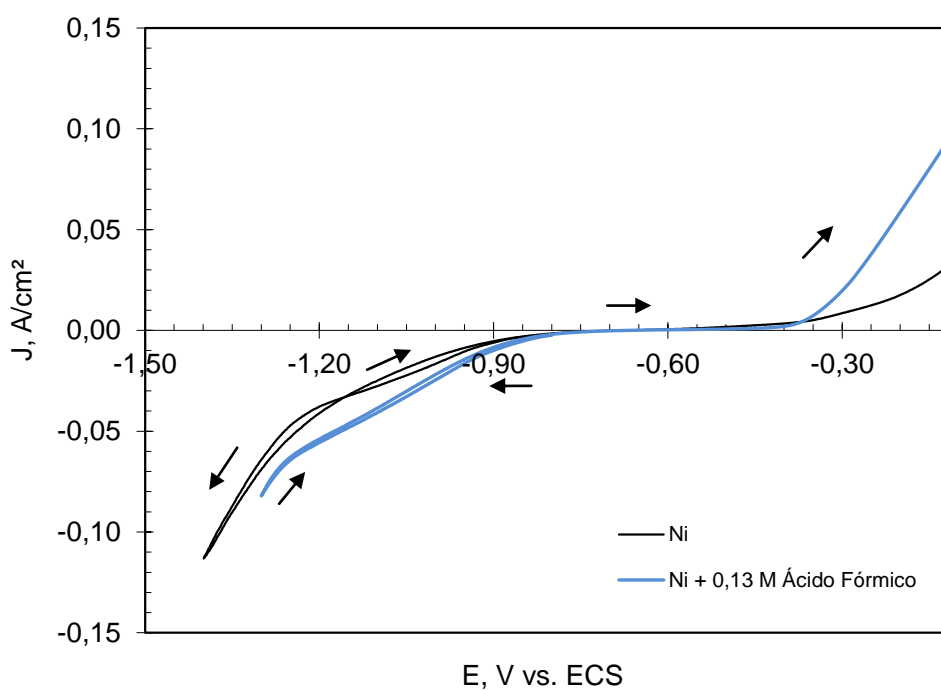


FIGURA 5.14: Curvas voltamétricas do substrato de aço A633 no banho de deposição de Ni da liga Zn-18%Ni, na ausência e na presença de 0,13 mol/L de ácido fórmico.

Nas Figuras 5.15 e 5.16 são comparadas as curvas voltamétricas obtidas a partir da deposição do Zn, Ni e Zn-Ni, na ausência (Figura (a)) e presença (Figura (b)) do ácido fórmico. As Figuras 5.15 e 5.16 correspondem respectivamente aos banhos utilizados na deposição das ligas Zn-10%Ni e Zn-18%Ni. Na região catódica, essas curvas indicam que o pico IIC que aparece nas curvas correspondentes a deposição de Zn-Ni, independentemente da adição do ácido fórmico, e o pico IC, que é visível nas curvas quando o ácido fórmico é adicionado, correspondem provavelmente à deposição do Zn. Já o pico correspondente à deposição do Ni, que aparece em uma faixa de potencial entre - 1,0V e - 1,15V, na curva correspondente a deposição desse depósito, não é visível na curva correspondente a deposição de Zn-Ni, sendo provavelmente encoberto pela reação de desprendimento de hidrogênio.

Analisando a região anódica (Figuras 5.15 e 5.16), na ausência e na presença de ácido fórmico das curvas voltamétricas de Zn-10%Ni e Zn-18%Ni, pode-se observar dois picos anódicos na curva correspondente a dissolução do depósito Zn-Ni, enquanto um pico anódico foi observado na curva voltamétrica do Zn e nenhum na curva voltamétrica do Ni. Esse comportamento indica que enquanto o processo de dissolução do depósito de Zn ocorre em uma única etapa, o processo de dissolução do depósito de Zn-Ni ocorre em duas etapas. O fato de não ter sido constatada a presença de um pico anódico na voltametria correspondente ao depósito de Ni, indica que a dissolução desse depósito pode ter ocorrido em um potencial acima do qual ocorre a dissolução do substrato.

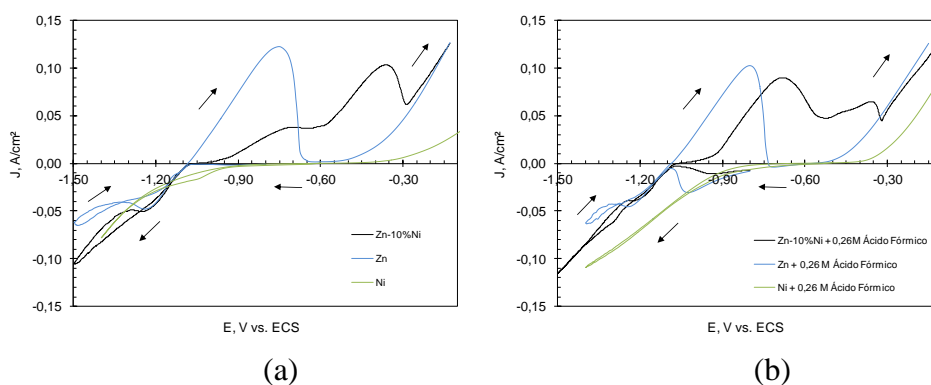


FIGURA 5.15: Comparação das curvas voltamétricas do substrato de aço A633 no banho de deposição de Zn-10%Ni, Zn e Ni, na ausência (a) e na presença (b) de 0,26 mol/L de ácido fórmico.

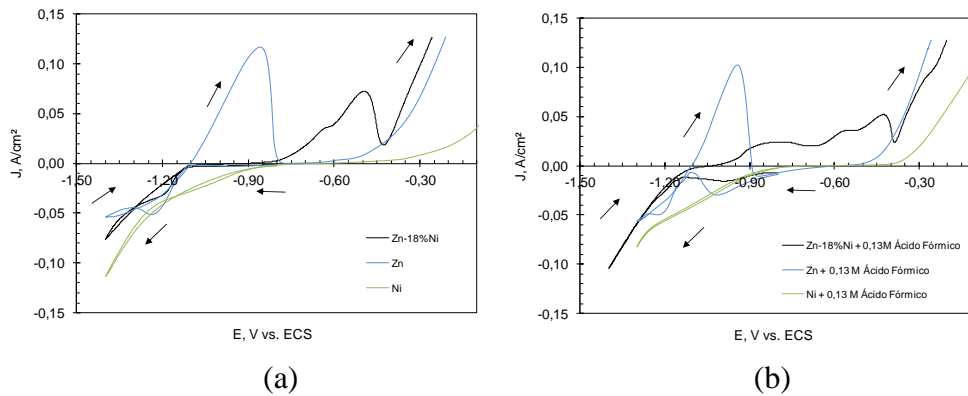


FIGURA 5.16: Comparação das curvas voltamétricas do substrato de aço A633 no banho de deposição de Zn-18%Ni, Zn e Ni, na ausência (a) e na presença (b) de 0,13 mol/L de ácido fórmico.

Comparando-se as curvas potenciodinâmicas dos depósitos de Zn-10%Ni e Zn-18%Ni não é observado com clareza diferença em relação ao efeito da adição do ácido fórmico no comportamento dessas curvas. Na Figura 5.17 são comparadas as curvas voltamétricas de Zn-10%Ni e Zn-18%Ni, na ausência do ácido fórmico. Observa-se na região catódica uma maior intensidade do pico IC para o depósito Zn-10%Ni em relação ao depósito Zn-18%Ni. Esse comportamento pode estar relacionado com o fato do depósito de Zn-10%Ni apresentar uma maior quantidade de zinco, já que esse pico como visto anteriormente corresponde à deposição do Zn. Também é possível um maior desprendimento de hidrogênio causado pela adição de uma maior quantidade de sal de amônio no depósito de Zn-18%Ni.

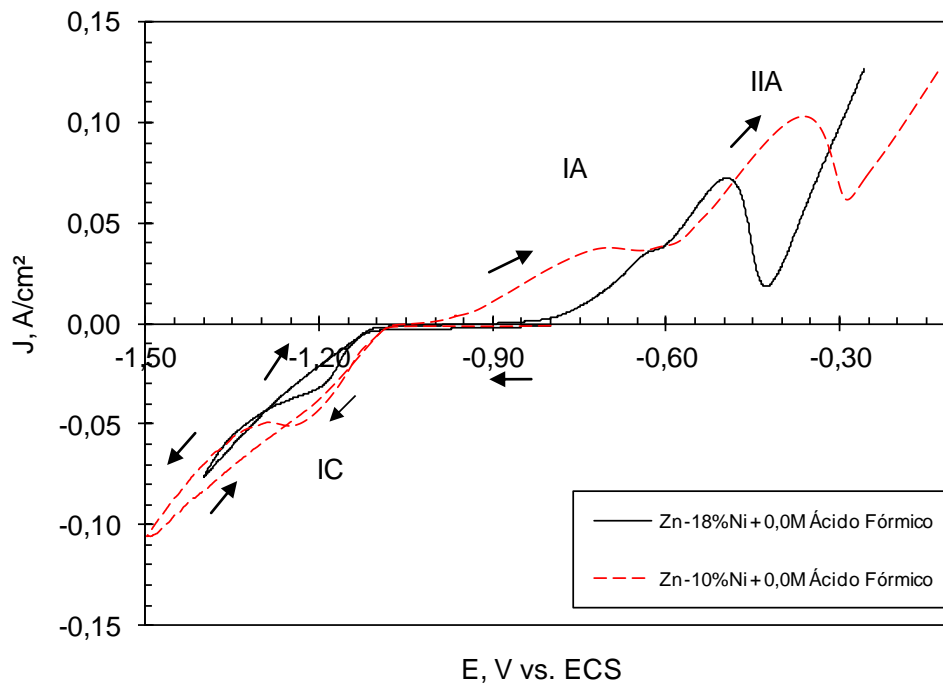


FIGURA 5.17: Comparação das curvas voltamétricas do substrato de aço A633 nos banhos de deposição de Zn-10%Ni e Zn-18%Ni, na ausência de ácido fórmico.

5.6 RESISTÊNCIA À CORROSÃO

5.6.1 Efeito da alteração do pH causado pela adição do ácido fórmico na resistência à corrosão

➤ *Ensaio de perda de massa*

O efeito da adição do ácido fórmico na resistência à corrosão dos depósitos das ligas Zn-Ni foi avaliado através de ensaios de perda de massa, que permitiram a obtenção da taxa de corrosão. As Tabelas 5.9, 5.10, 5.11 e 5.12 mostram os resultados de perda de massa por imersão em solução de NaOH 2 M e NaCl 0,5 M para as ligas de Zn-10%Ni e Zn-18%Ni, respectivamente, em função da concentração de ácido fórmico. Nestas Tabelas e figuras estão representados os valores médios, mínimos e máximos de perda de massa obtidos para cada composição analisada. Pode-se observar que a perda de massa em ambas as soluções de NaOH e NaCl para o depósito da liga

Zn-10%Ni, observada na ausência do ácido fórmico no banho de deposição, foi superior às perdas de massa na presença do mesmo. No entanto, esse comportamento não foi observado para os depósitos de Zn-18%Ni, sendo que para esses depósitos foi constatado que a adição de ácido fórmico aumenta a taxa de corrosão.

TABELA 5.9.: Valores de perda de massa (mg/cm^2) da liga Zn-10%Ni, imersa em NaOH 2M no tempo de 3h.

Concentração de Ácido Fórmico (mol/L)	Máximo	Mínimo	Média
0,0	2,28	1,56	2,15
0,03	1,89	0,98	1,37
0,07	0,83	0,51	0,68
0,13	0,66	0,54	0,58
0,20	0,63	0,42	0,55
0,23	0,75	0,35	0,55
0,26	0,61	0,39	0,50
0,40	0,71	0,45	0,59
0,53	0,59	0,40	0,50

TABELA 5.10.: Valores de perda de massa (mg/cm^2) da liga Zn-18%Ni, imerso em NaOH 2M no tempo de 3h.

Concentração de Ácido Fórmico (mol/L)	Máximo	Mínimo	Média
0,0	0,34	0,24	0,29
0,03	1,01	0,81	0,91
0,13	0,51	0,38	0,45
0,26	0,29	0,20	0,24

TABELA 5.11.: Valores de perda de massa (mg/cm^2) da liga Zn-10%Ni, imersa em NaCl 0,5M no tempo de 19h.

Concentração de Ácido Fórmico (mol/L)	Máximo	Mínimo	Média
0,0	0,55	0,46	0,50
0,03	0,45	0,35	0,40
0,07	0,41	0,31	0,36
0,13	0,40	0,29	0,35
0,20	0,37	0,34	0,35
0,23	0,36	0,34	0,35
0,26	0,42	0,31	0,36
0,40	0,44	0,35	0,39
0,53	0,38	0,34	0,37

TABELA 5.12: Valores de perda de massa (mg/cm^2) da liga Zn-18%Ni, imersa em NaCl 0,5M no tempo de 19h.

Concentração de Ácido Fórmico (mol/L)	Máximo	Mínimo	Média
0,0	0,37	0,30	0,33
0,03	0,47	0,40	0,42
0,13	0,44	0,48	0,46
0,26	0,67	0,55	0,60

As Figuras 5.18, 5.19, 5.20 e 5.21 mostram os resultados de taxa de corrosão obtido por testes de perda de massa imerso em soluções de NaOH 2 M e NaCl 0,5 M para as ligas de Zn-10%Ni e Zn-18%Ni, respectivamente, em função do banho de deposição com concentração de ácido fórmico. Observa-se através das Figuras 5.18 e 5.20 que a adição do ácido fórmico no banho de deposição dos depósitos Zn-10%Ni promove um decréscimo significativo da taxa de corrosão, quando comparada com ausência do aditivo, sendo que a partir da concentração em torno de 0,07 mol/L de ácido fórmico, a velocidade de corrosão não varia significativamente, estando no intervalo de erro.

Já em relação aos depósitos de Zn-18%Ni, em ambos os meios corrosivos, observa-se através das Figuras 5.19 e 5.21 que com a adição do ácido fórmico no banho de deposição, passa a ocorrer o aumento da taxa de corrosão quando comparada com ausência do aditivo. A elevação da taxa de corrosão caracteriza uma diminuição na resistência à corrosão do revestimento.

Verificou-se ainda que o aumento do percentual de Ni, de 10% para 18%, como era de se esperar, favoreceu uma diminuição da taxa de corrosão em soluções de NaOH e NaCl, na ausência de ácido fórmico resultando em uma menor taxa de corrosão de 8,3 para 3,5 mm/ano, na solução de NaOH 2 M e 0,31 para 0,27 mm/ano, na solução de NaCl 0,5 M. Portanto, torna-se claro que o Ni favorece uma melhor resistência à corrosão.

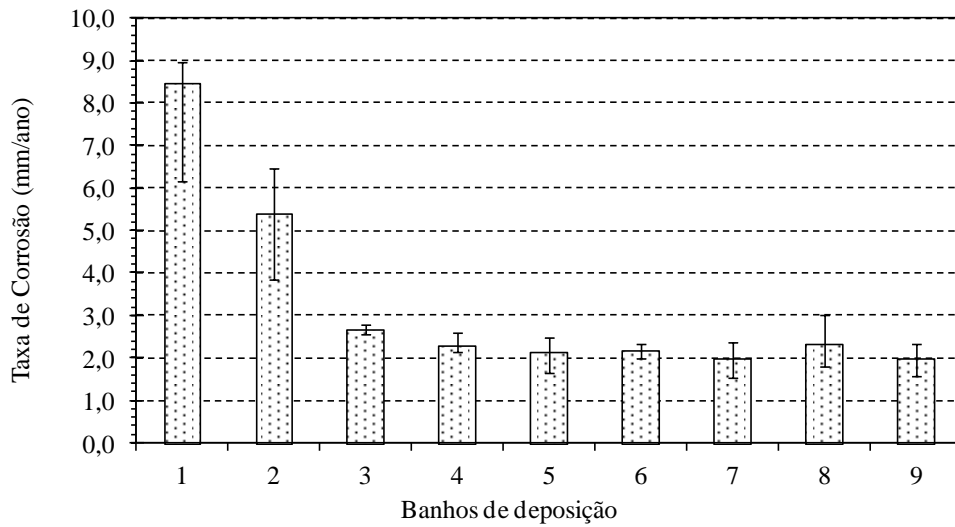


FIGURA 5.18: Taxa de corrosão em função banho de deposição da liga Zn-10%Ni na ausência (1) e presença do ácido fórmico nos respectivos teores (2) 0,03; (3) 0,07; (4) 0,13; (5) 0,20; 0,23; (6) 0,23; (7) 0,26; (8) 0,40 e (9) 0,53 mol/L, em meio NaOH 2 M.

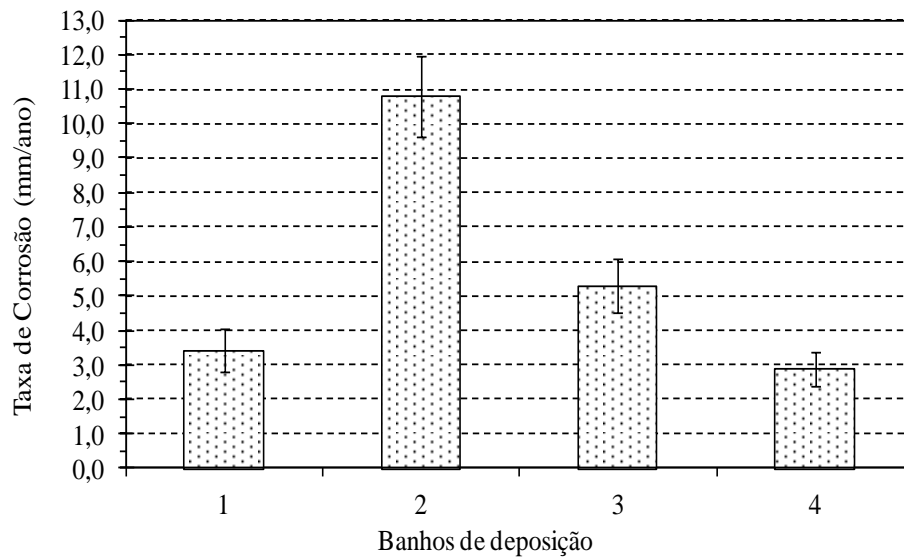


FIGURA 5.19: Taxa de corrosão em função banho de deposição da liga Zn-18%Ni na ausência (1) e presença do ácido fórmico nos respectivos teores (2) 0,03; (3) 0,13 e (4) 0,26 mol/L, em meio NaOH 2 M.

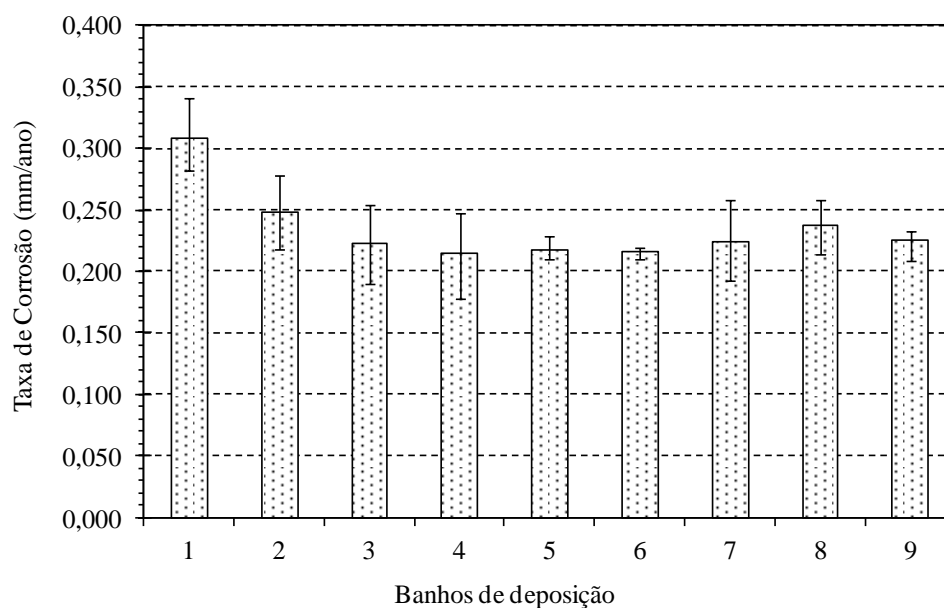


FIGURA 5.20: Taxa de corrosão em função banho de deposição da liga Zn-10%Ni na ausência (1) e presença do ácido fórmico nos respectivos teores (2) 0,03; (3) 0,07; (4) 0,13 M; (5) 0,20; (6) 0,23; (7) 0,26; (8) 0,40 e (9) 0,53 mol/L, em meio NaCl 0,5 M.

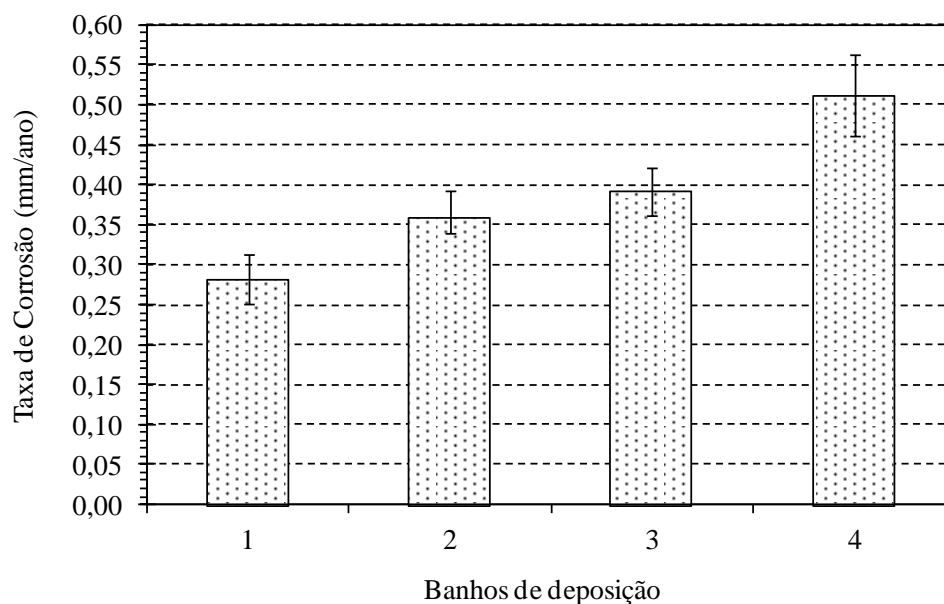


FIGURA 5.21: Taxa de corrosão em função banho de deposição da liga Zn-18%Ni na ausência (1) e presença do ácido fórmico nos respectivos teores (2) 0,03; (3) 0,13 e (4) 0,26 mol/L, em meio NaCl 0,5 M.

A avaliação da taxa de corrosão é um fator importante quando se deseja melhorar a resistência à corrosão do material em meios agressivos a corrosão.

Nos próximos itens será discutido o efeito da adição do ácido fórmico na resistência à corrosão dos depósitos de Zn-Ni.

➤ *Ensaio Eletroquímico*

Além dos ensaios de perda de massa, medidas eletroquímicas também foram realizadas para avaliar o efeito da adição de ácido fórmico no banho de deposição das ligas Zn-Ni sobre a resistência à corrosão dos depósitos em soluções de NaOH 2 M e NaCl 0,5M.

Nas Figuras 5.22 e 5.23 são exibidas as curvas de polarização potenciodinâmica realizadas na solução de NaOH 2 M, no intuito de investigar o filme passivo dos depósitos de Zn-10%Ni e Zn-18%Ni obtidos a partir de banhos de deposição na ausência e presença de diferentes teores de ácido fórmico. O comportamento da polarização na região ativa (região I) foi observado para todos os depósitos analisados. Nas curvas de polarização potenciodinâmica região pré-passiva (região II), dois picos de densidade de corrente encontram-se após o potencial de corrosão (-1452 mV), o que é característico de eletrodeposição de Zn (PEREIRA *et al.*, 2006). Os picos a_1 e a_2 são chamados, respectivamente, de pico de passivação e pico de transição ativo/passivo. Após o pico a_2 , uma diminuição na densidade de corrente é observada (região III), devido à presença da película passiva, que inibem o processo de dissolução de metal. A região III, que é conhecida como região passiva, exibe uma baixa densidade de corrente, i_p , no entanto, ocorre um aumento significativo da densidade de corrente na região IV. Esse aumento é uma consequência da ruptura da película passiva, devido à aplicação de um elevado potencial anódico, e o potencial de ruptura em que esta ocorre é conhecido como potencial de transpassivação (E_t).

Como pode ser observado na curva de polarização do depósito Zn-10%Ni, na ausência do ácido fórmico (Figura 5.22), a presença de dois picos a_1 e a_2 , onde caracteriza a formação de uma pequena região pré-passiva retardando a formação do filme passivo, ou seja, prolongando o processo corrosivo do material. Enquanto que, na liga Zn-18%Ni, na ausência do ácido fórmico (Figura 5.23), apenas pode-se observar a presença de um pico (a_2), denominado de pico de transição ativo/passivo. O aumento do teor de níquel na

liga Zn-18%Ni facilitou mais rapidamente a formação do filme passivo, inibindo o processo de dissolução do material.

Observa-se ainda nas curvas de polarização potenciodinâmicas da liga Zn-10%Ni, na presença de diferentes teores de ácido fórmico, que o pico de pré-passivação e pico de transição ativo/passivo não apresenta variações significativas em relação à curva na ausência do aditivo. Foi observado também que o potencial de transpassivação se mantém constante, em torno de 0,37V. Em relação a liga Zn-18%Ni observa-se que o pico de pré-passivação e pico de transição ativo/passivo aumenta gradativamente com a presença do ácido fórmico para os teores analisados, indicando que a presença do aditivo dificulta a formação do filme passivo. Em relação à densidade de corrente na região passiva e ao potencial de transpassivação, o comportamento percebido foi o mesmo apresentado pelas curvas dos depósitos da liga de Zn-10%Ni, onde esses dois parâmetros permaneceram sem variações representativas quando adicionados o ácido fórmico ao banho de deposição. No entanto, a adição de ácido fórmico não se mostrou um efeito significativo sobre a densidade de corrente na zona passiva ou sobre o potencial de ruptura das ligas Zn-10%Ni e Zn-18%Ni. Portanto, a adição de ácido fórmico não tem um efeito significativo sobre o desempenho da proteção do filme passivo.

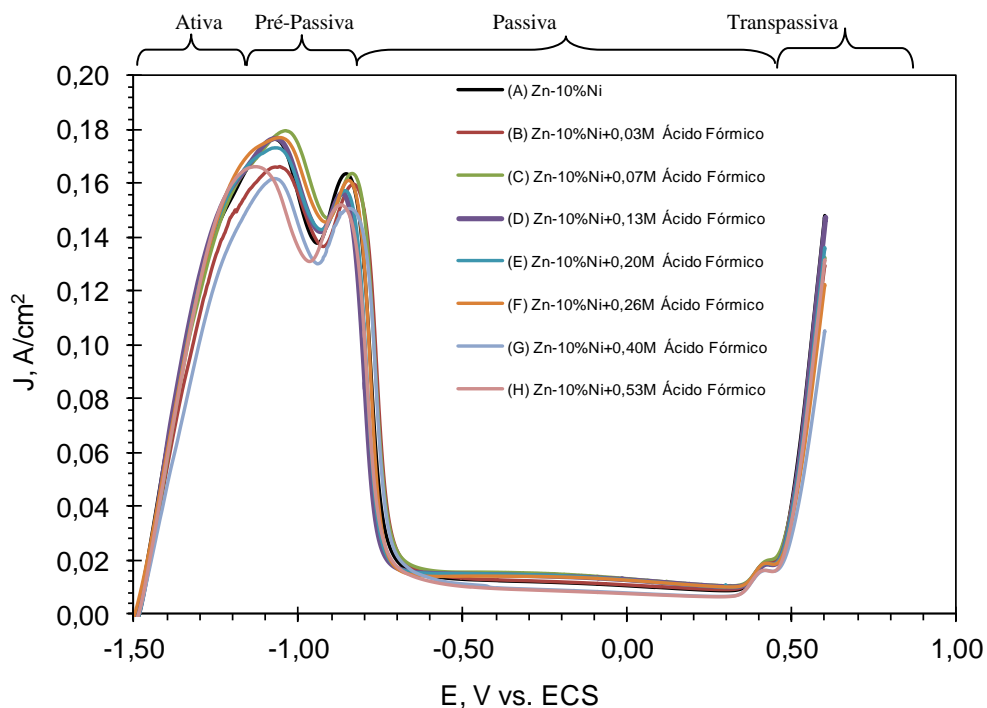


FIGURA 5.22: Curvas de polarização potenciodinâmica do eletrodo de Zn-10%Ni obtido a partir de uma solução NaOH 2M contendo diferentes teores de ácido fórmico. Velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹.

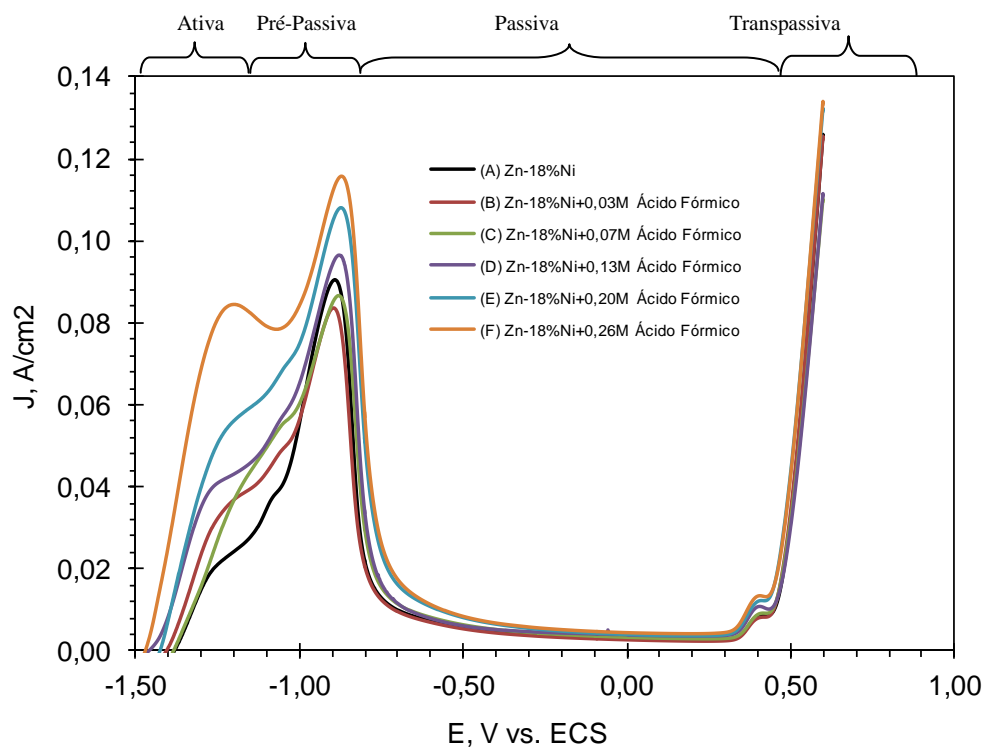


FIGURA 5.23: Curvas de polarização potenciodinâmica do eletrodo de Zn-18%Ni obtido a partir de uma solução NaOH 2M contendo diferentes teores de ácido fórmico. velocidade de varredura de 10 mv s⁻¹.

As Figuras 5.24, 5.25 mostram a variação da resistência de polarização (R_p) com a concentração de ácido fórmico para as ligas de Zn-10%Ni e Zn-18%Ni, respectivamente, avaliada através das curvas de polarização potenciodinâmica em solução de NaOH 2 M. Os valores de resistência de polarização, R_p , foram obtidos a partir do declive da relação entre a densidade de corrente e potencial ao lado do potencial de corrosão (região ativa), mostrados nas Figuras 5.22 e 5.23. Os valores de R_p mais elevados indicam resistência à corrosão melhorada. Portanto, os resultados da liga Zn-10%Ni (Figura 5.24) mostram que a adição de ácido fórmico diminui a dissolução do depósito antes da formação do filme passivo. Enquanto que, os resultados da liga Zn-18%Ni (Figura 5.25) aumentam a dissolução do depósito. Estes resultados de R_p estão coerentes com os resultados de perda de massa, que também indicam uma melhora na resistência à corrosão na liga Zn-10%Ni e uma piora na resistência à corrosão na liga Zn-18%Ni, com a adição de ácido fórmico no banho de deposição.

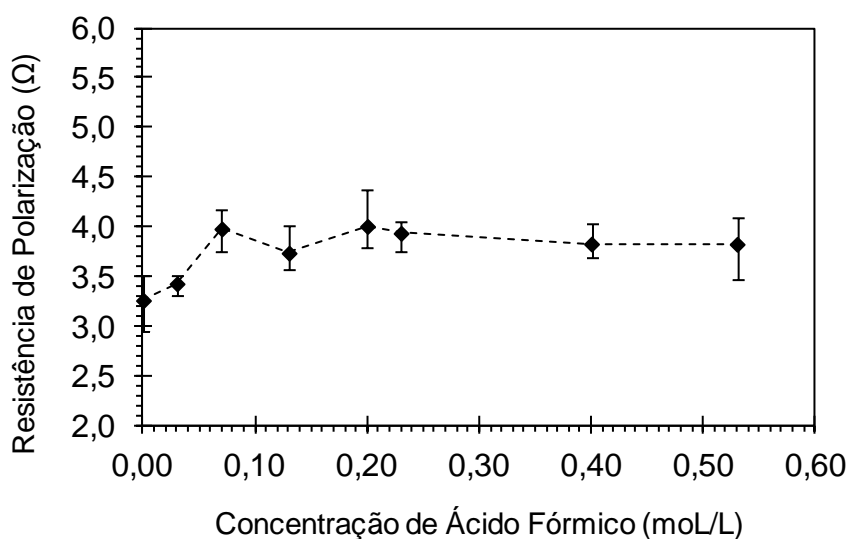


FIGURA 5.24: Variação da resistência a polarização em relação ao depósito Zn-10%Ni com variação do ácido fórmico, obtido a partir de uma solução de NaOH 2 M.

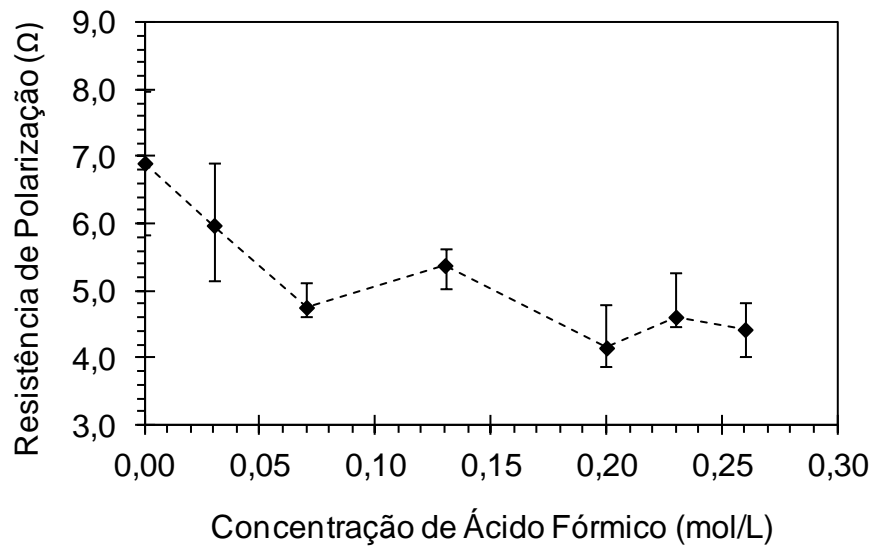


FIGURA 5.25: Variação da resistência a polarização em relação ao depósito Zn-18%Ni com variação do ácido fórmico, obtido a partir de uma solução de NaOH 2 M.

O efeito da adição de ácido fórmico sobre a resistência à corrosão das ligas Zn-Ni em solução de NaCl também foi analisado. As Figuras 5.26 e 5.27 mostram a resistência a polarização das ligas Zn-10%Ni e Zn-18%Ni, respectivamente, em solução de NaCl 0,5 M. A adição de ácido fórmico no banho de deposição da liga Zn-10%Ni resultou na elevação da resistência à polarização, embora este efeito não tenha sido verificado na liga Zn-18%Ni. Os resultados de resistência de polarização são coerentes com as medições de perda de massa, e indicam que a adição de ácido fórmico também aumenta a resistência à corrosão do depósito de Zn-10%Ni em solução de NaCl. Em solução de NaCl, também se observa que, a partir da concentração de 0,07 mol/L de ácido fórmico a velocidade de corrosão não varia significativamente em ambas as ligas.

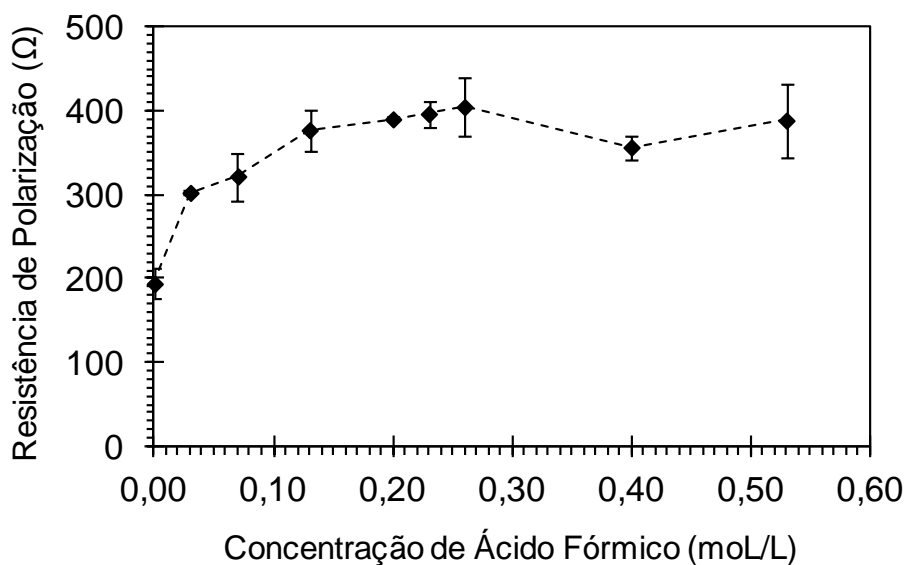


FIGURA 5.26: Variação da resistência de polarização em relação ao depósito Zn-10%Ni com variação do ácido fórmico, obtido a partir de uma solução de NaCl 0,5 M

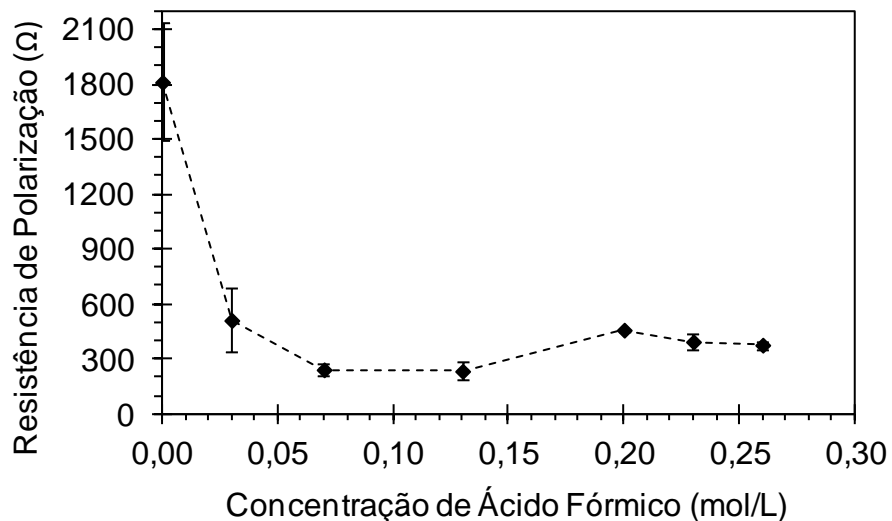


FIGURA 5.27: Variação da resistência de polarização em relação ao depósito Zn-18%Ni com variação do ácido fórmico, obtido a partir de uma solução de NaCl 0,5 M.

A dependência temporal dos valores de impedância para as amostras revestidas e imersas em solução alcalina permite avaliar as propriedades do revestimento frente à corrosão. A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) é uma técnica poderosa para a caracterização de uma grande variedade

de sistemas eletroquímicos e para a determinação da contribuição de processos individuais de eletrodo ou eletrólito nestes sistemas. Pode ser usada para investigar a dinâmica de cargas ligadas ou móveis nas regiões de volume ou de interface de qualquer tipo de material líquido ou sólido (MITTON *et al.*, 2002). Para avaliação o efeito da adição de ácido fórmico na resistência à corrosão de ligas de Zn-Ni eletrodepositadas foi utilizado o diagrama de Nyquist e Bode $|Z|$ (ELIAZ *et al.*, 2010 e SOUZA *et al.*, 2006), que está apresentado na Figura 5.28.

Nos diagramas de Nyquist, o Z' e Z'' são as partes real e imaginária da impedância medida, respectivamente. Uma vez construído o diagrama de Nyquist, faz-se a extrapolação da parte direita do semicírculo até encontrar o eixo horizontal. O diâmetro do semicírculo é a resistência à transferência de carga R_{ct} , equivalente à resistência de polarização (R_p) (OLIVEIRA *et al.*, 2009a). Assim, quanto maior o diâmetro deste semicírculo, maior a resistência, R_p , e, conseqüentemente, menor a taxa de corrosão (GÓMEZ *et al.*, 1995).

Os diagramas de Bode $|Z|$ consistem de um plano de eixos ortogonais, nos quais se têm nos eixos a impedância Z , em ohms (Ω) e frequência, em Hertz (Hz). Com a configuração Z (Ω) pode-se determinar a resistência de polarização, R_p , através da diferença entre as impedâncias inicial e final. No diagrama de Bode distingue-se claramente a região de alta frequência, caracterizada pela presença de películas de passivação e outros tipos de revestimento sobre o metal, a região de frequência média, que reflete a mudança de condutividade elétrica do revestimento durante exposição em meio corrosivo e, finalmente, a região de baixa frequência, onde a reação de corrosão na interface metal/revestimento pode ser estudada (MITTON *et al.*, 2002, RIBEIRO, 2010).

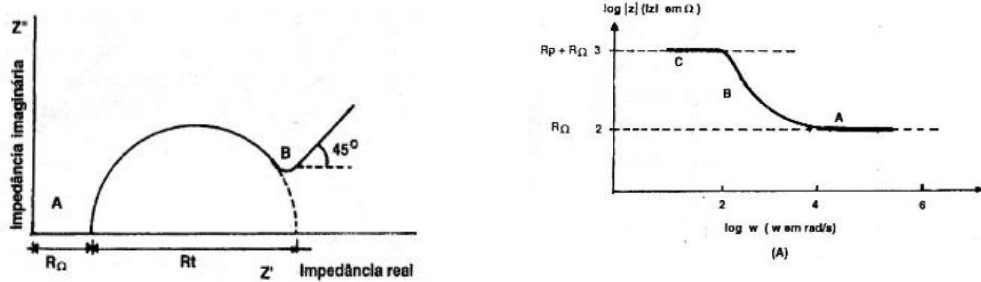


FIGURA 5.28: Diagrama de Nyquist e Diagrama de Bode $|Z|$ representando a impedância (módulo e ângulo de fase) de um sistema eletroquímico de corrosão em função da frequência angular (MITTON *et al.*, 2002).

O efeito da adição de ácido fórmico sobre a resistência à corrosão de eletrodepósitos das ligas Zn-Ni (com 10% e 18% de Ni) foi analisada através das Figuras 5.29, 5.30, 5.31 e 5.32, que apresentam os diagramas de Nyquist e Bode $|Z|$ obtidos nos ensaios de espectroscopia de impedância nas soluções de NaOH 2M e NaCl 0,5M.

As Figuras 5.29 e 5.30 mostram os diagramas de Nyquist e Bode obtidos nos ensaios de impedância na solução de NaOH 2 M para das ligas Zn-10%Ni e Zn-18%Ni, respectivamente. Nas Figuras 5.31 e 5.32 mostram os diagramas de Nyquist e Bode $|Z|$ obtidos na solução de NaCl 0,5 M para das ligas Zn-10%Ni e Zn-18%Ni, respectivamente.

Uma análise qualitativa destes resultados demonstra um maior diâmetro do semicírculo para o depósito obtido na presença de ácido fórmico nas ligas Zn-10%Ni, no qual indica a sua maior resistência à corrosão do depósito obtido na presença de ácido fórmico, em soluções de NaOH 2,0 M e de NaCl 0,5 M. O mesmo não acontece na liga Zn-18%Ni, no qual diminui a resistência à corrosão com a presença de ácido fórmico no banho de deposição.

Nos diagramas de Bode, a diferença entre os valores máximo ($R_{\Omega} + R_p$) e mínimo (R_{Ω}) representam a R_p , confirmando os resultados anteriores como a curva referente aos depósitos obtidos na presença de ácido fórmico na liga Zn-10%Ni apresentam valores mais elevados do que os obtidos para depósitos sem ácido fórmico. Enquanto que, para a liga de Zn-18%Ni o mesmo não acontece.

Como pode ser observado através dos ensaios de impedância eletroquímica a aplicação do ácido fórmico no banho de deposição da liga Zn-

10%Ni confere uma melhor proteção frente à corrosão, enquanto que para os depósitos de Zn-18%Ni, a resistência à corrosão diminui com a adição do ácido fórmico. Portanto, os resultados obtidos a partir da impedância eletroquímica estão coerentes com os resultados obtidos a partir dos ensaios de perda de massa e polarização potenciodinâmica.

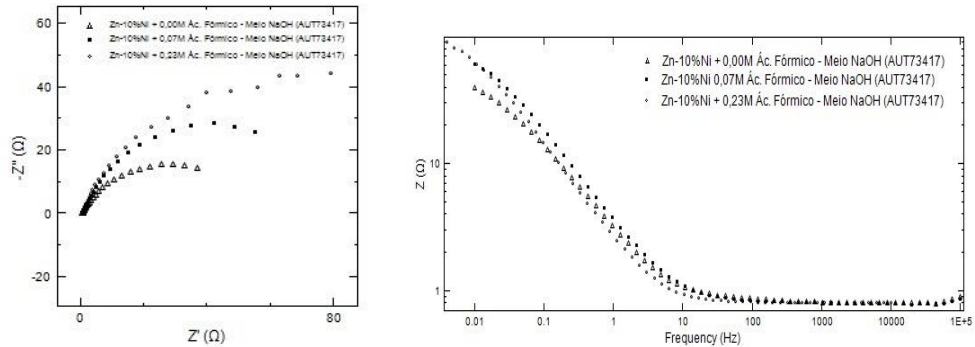


FIGURA 5.29: Diagrama de Nyquist e Bode do depósito de Zn-10%Ni na ausência e presença de 0,07M e 0,23M de ácido fórmico em solução de NaOH 2 M.

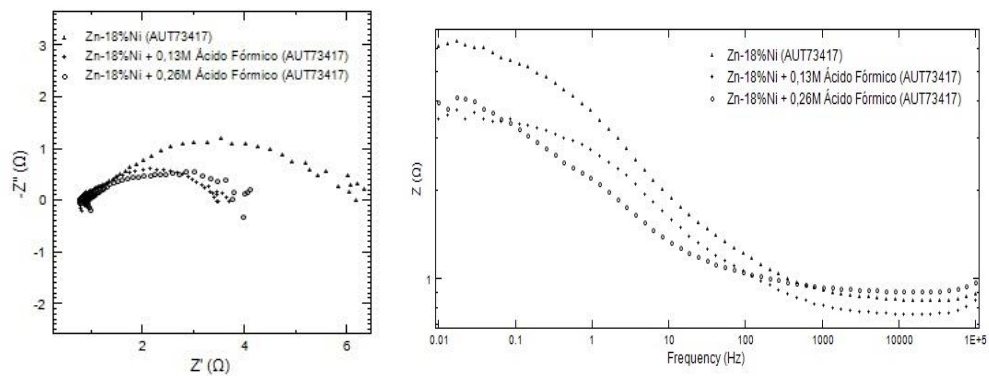


FIGURA 5.30: Diagrama de Nyquist e Bode do depósito de Zn-18%Ni na ausência e presença de 0,13 M e 0,26M de ácido fórmico em solução de NaOH 2 M.

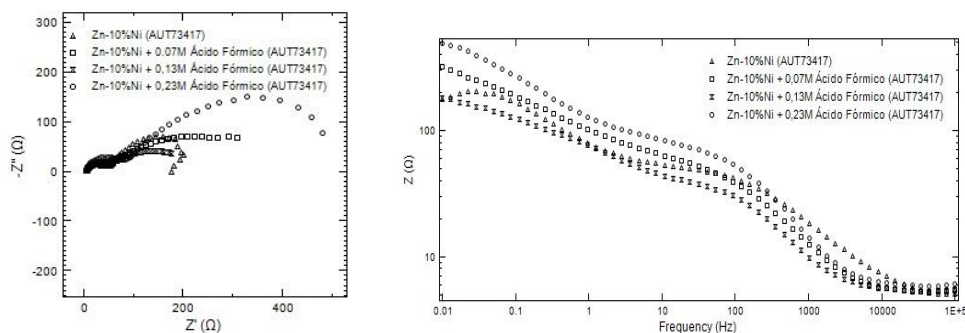


FIGURA 5.31: Diagrama de Nyquist e Bode do depósito de Zn-10%Ni na ausência e presença de 0,07 M; 0,13 e 0,23M de ácido fórmico em solução de NaCl 0,5 M.

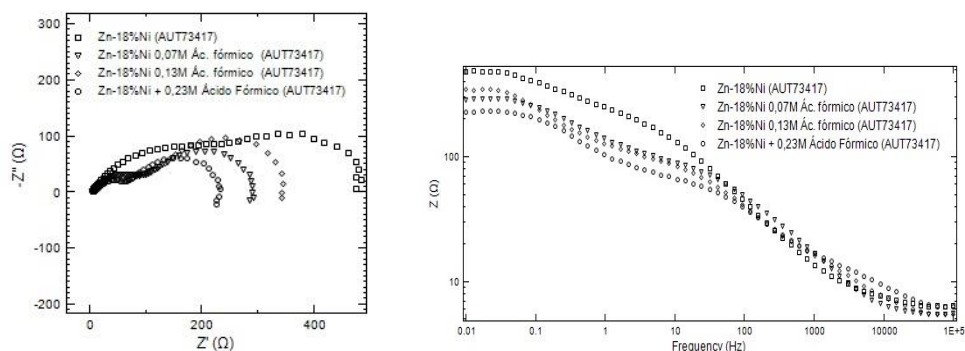


FIGURA 5.32: Diagrama de Nyquist e Bode do depósito de Zn-18%Ni na ausência e presença de 0,07M; 0,13 M e 0,23 M de ácido fórmico em solução de NaCl 0,5 M.

É possível que a elevação da resistência à corrosão dos depósitos de Zn-10%Ni, com a adição do ácido fórmico no banho de deposição, esteja relacionado com a diminuição do pH causada pela adição desse ácido. Quanto menor o pH, causado pela adição do ácido fórmico, maior a evolução de hidrogênio, logo, o próprio hidrogênio poderia estar auxiliando no refino dos grãos. Assim, indiretamente, com a maior concentração de ácido fórmico mais favorável seria a reação de evolução de hidrogênio e, portanto, maior o refino. No entanto, o efeito da adição do ácido fórmico nos banhos de deposição dos depósitos de Zn-10%Ni e Zn-18%Ni será discutido nos próximos itens.

5.6.2 Efeito da adição do ácido fórmico na resistência à corrosão dos depósitos independentemente do pH do banho de deposição

Com o objetivo de analisar se o efeito da adição do ácido fórmico na resistência à corrosão dos depósitos está relacionado com outros fatores, além do pH do banho de deposição, foram realizadas medidas de avaliação da resistência à corrosão dos depósitos obtidos a partir de banhos de deposição com o mesmo pH. Foi modificado o pH dos banhos de deposição das ligas Zn-10%Ni e Zn-18%Ni, na ausência do aditivo, sendo que o ajuste do pH foi feito através da adição do ácido sulfanílico no banho de deposição. Foram analisados depósitos de Zn-10%Ni, obtidos a partir de banhos com pH 3,0 e 2,1 e depósitos da liga Zn-18% Ni obtidos a partir de um banho com pH 2,5.

As Figuras 5.33 e 5.34, mostram os resultados da taxa de corrosão, avaliado através de ensaios de perda de massa por imersão nas soluções de NaOH 2 M e NaCl 0,5 M, respectivamente, para os depósitos de Zn-10%Ni obtidos a partir de banhos com pH 2,1 e 3,0 na ausência e presença de ácido fórmico. Já nas Figuras 5.35 e 5.36 estão representados os resultados obtidos através de imersão nas soluções de NaOH 2 M e NaCl 0,5 M, respectivamente, referentes aos depósitos de Zn-18%Ni obtidos a partir de banhos com pH 2,5, na ausência e presença de ácido fórmico.

Os resultados obtidos a partir dos ensaios de perda de massa mostram que a taxa de corrosão em soluções de NaOH e NaCl para os depósitos de Zn-10%Ni (Figuras 5.33 e 5.34), obtidos na presença do ácido fórmico, é inferior a taxa de corrosão dos depósitos obtidos na ausência do ácido fórmico a partir de banhos de deposição com o mesmo pH. Esses resultados mostram, portanto que a adição do ácido fórmico nos depósitos de Zn-10%Ni causa a elevação da resistência à corrosão independente do pH. Observa-se também que os depósitos na ausência do ácido fórmico, a partir de banhos de deposição com diferentes pH (2,1 e 3,0), apresentam taxas de corrosão dentro da faixa de erro, o que indica que a mudança do pH do banho de deposição não alterou significativamente a resistência à corrosão dos depósitos Zn-10%Ni. Já em relação aos depósitos de Zn-18%Ni, os resultados de perda de massa mostram que a adição do ácido fórmico para os depósitos obtidos a partir de banhos de

deposição com o mesmo pH (pH=2,5), causou a diminuição da resistência à corrosão dos depósitos.

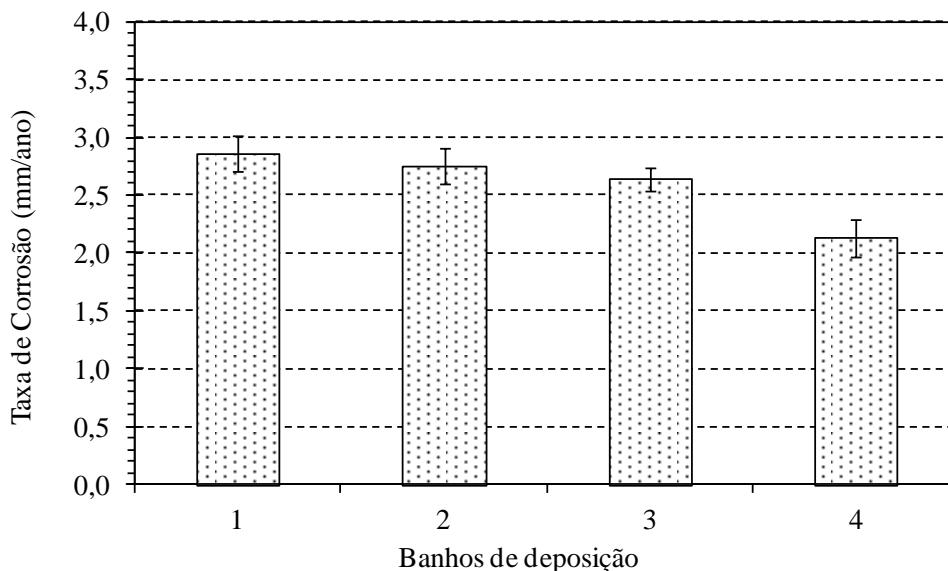


FIGURA 5.33: Taxa de corrosão (mm/ano) em função do banho de deposição da liga Zn-10%Ni (1) na ausência e pH 3,0, (2) na ausência e pH 2,1, (3) na presença de 0,07 mol/L de ácido fórmico e pH 3,0 e (4) na presença de 0,23 mol/L de ácido fórmico e pH 2,1, em meio NaOH 2 M.

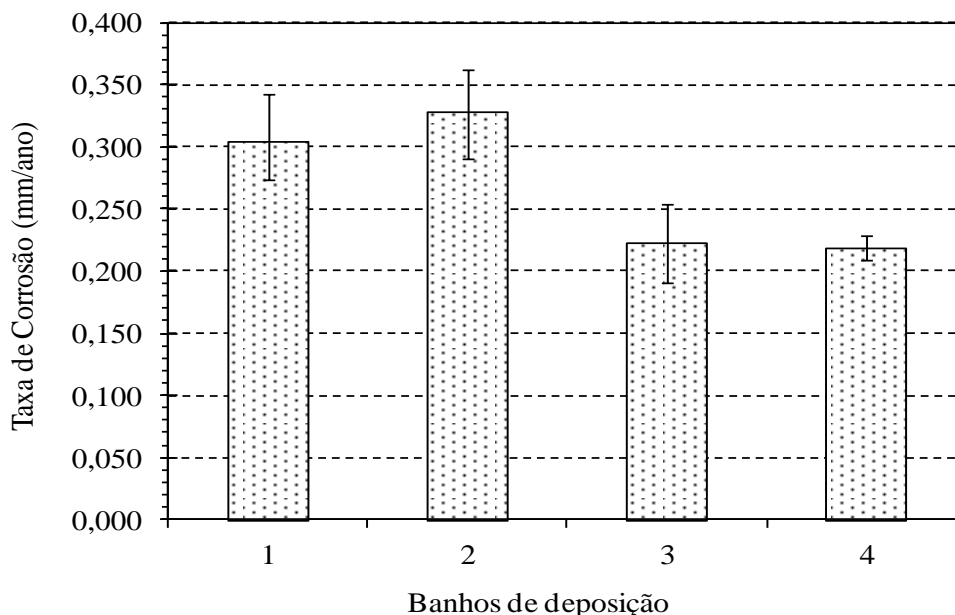


FIGURA 5.34: Taxa de corrosão (mm/ano) em função do banho de deposição da liga Zn-10%Ni (1) na ausência e pH 3,0, (2) na ausência e pH 2,1, (3) na presença de 0,07 mol/L de ácido fórmico e pH 3,0 e (4) na presença de 0,23 mol/L de ácido fórmico e pH 2,1, em meio NaCl 0,5 M.

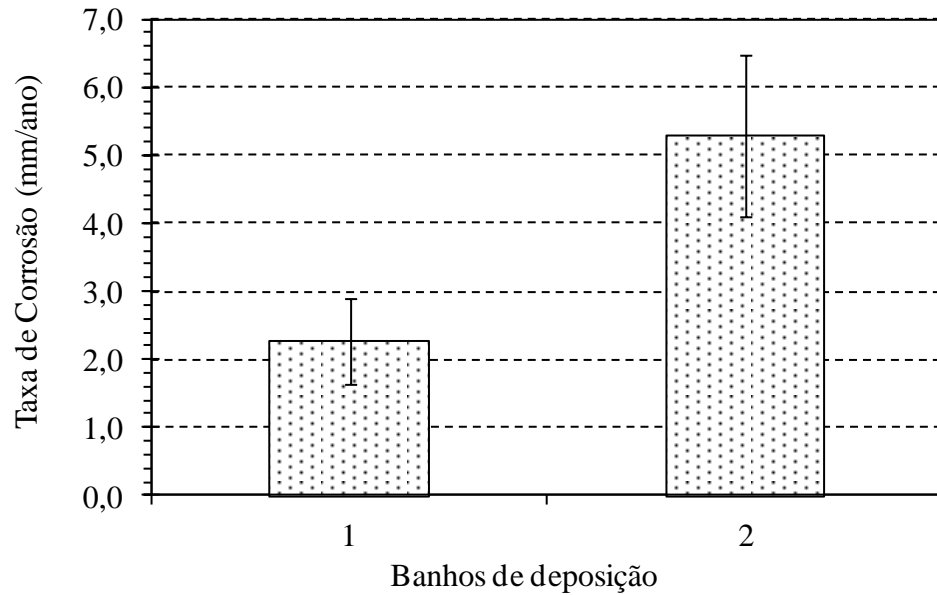


FIGURA 5.35: Taxa de corrosão (mm/ano) em função banho de deposição da liga Zn-18%Ni com pH constante igual a 2,5, (1) na ausência e (2) presença de 0,13 mol/L de ácido fórmico, em meio NaOH 2 M.

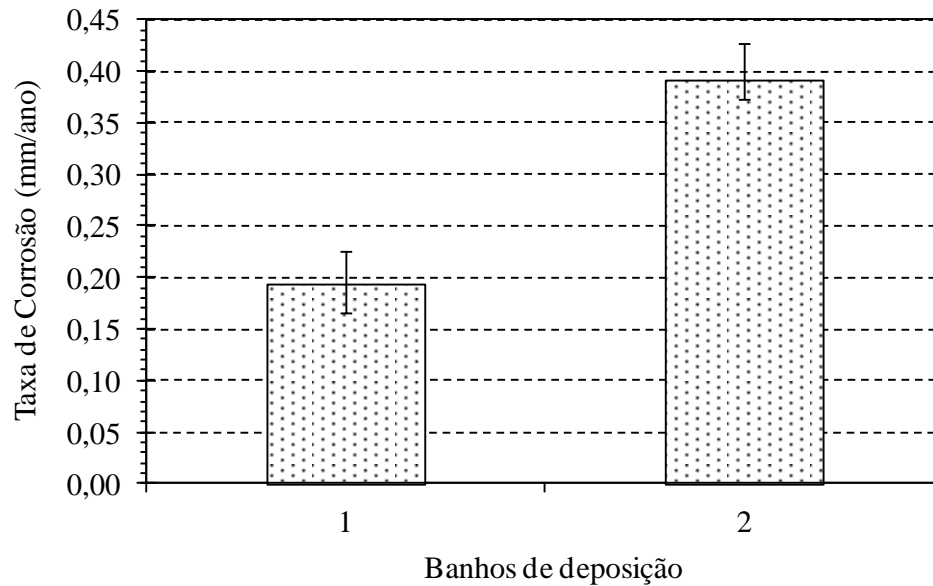


FIGURA 5.36: Taxa de corrosão (mm/ano) em função banho de deposição da liga Zn-18%Ni com pH constante igual a 2,5, (1) na ausência e (2) presença de 0,13 mol/L de ácido fórmico, em meio NaCl 0,5 M.

Nas Figuras 5.37; 5.38; 5.39 e 5.40 os diagramas de Nyquist e Bode $|Z|$ dos depósitos Zn-10%Ni com mesmo pH, na ausência e presença de ácido

fórmico, obtidos nas soluções de NaOH 2 M e NaCl 0,5 M. A presença de ácido fórmico no banho de deposição da liga Zn-10%Ni com mesmo pH refletiu a sua maior resistência à corrosão, visto a impedância mais elevada no diagrama Bode e de maior diâmetro do semicírculo do diagrama de Nyquist. Esses resultados estão coerentes com os resultados obtidos a partir dos ensaios de perda de massa e mostram, portanto, que a adição do ácido fórmico nos depósitos de Zn-10%Ni causa a elevação da resistência à corrosão independente do pH.

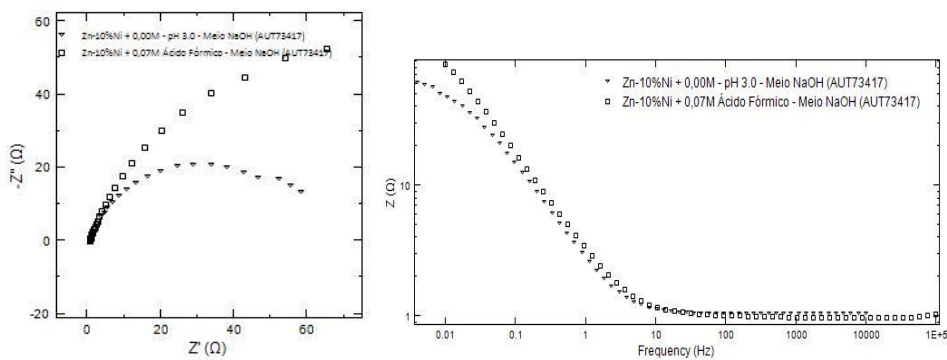


FIGURA 5.37: Diagrama de Nyquist e Bode do depósito de Zn-10%Ni com mesmo pH 3,0, na ausência e presença de 0,07 mol/L de ácido fórmico em solução de NaOH 2 M.

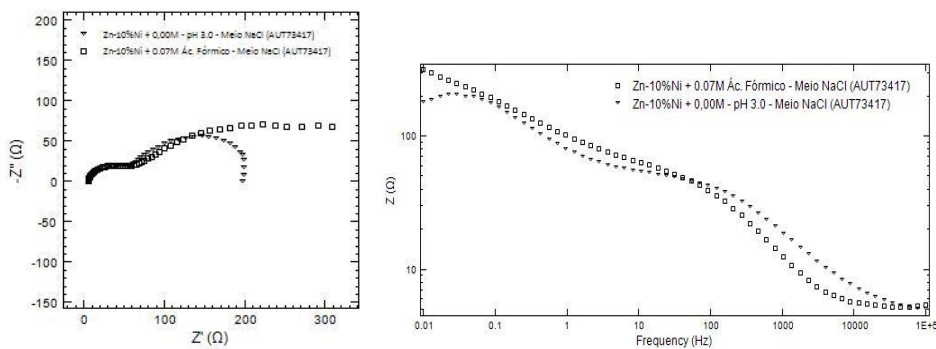


FIGURA 5.38: Diagrama de Nyquist e Bode do depósito de Zn-10%Ni com mesmo pH 3,0, na ausência e presença de 0,07 mol/L de ácido fórmico em solução de NaCl 0,5 M.

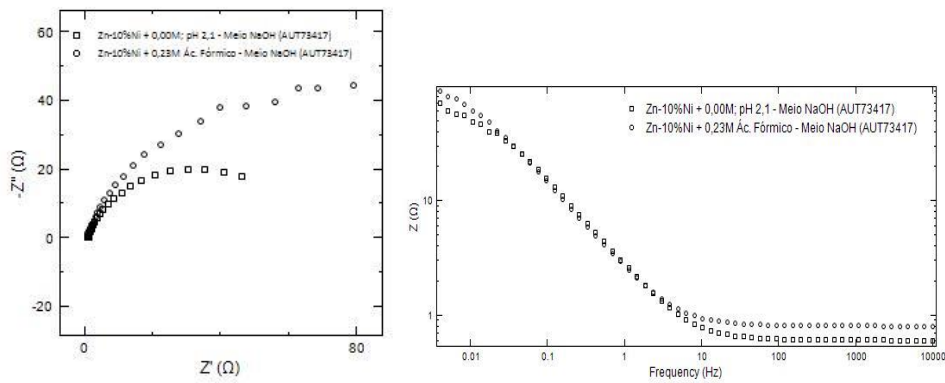


FIGURA 5.39: Diagrama de Nyquist e Bode do depósito de Zn-10%Ni com mesmo pH 2,1, na ausência e presença de 0,23 mol/L de ácido fórmico em solução de NaOH 2 M.

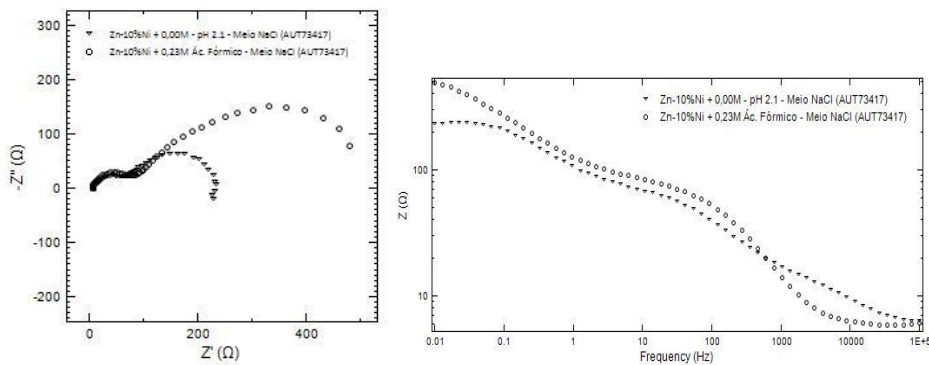


FIGURA 5.40: Diagrama de Nyquist e Bode do depósito de Zn-10%Ni com mesmo pH 2,1, na ausência e presença de 0,23 mol/L de ácido fórmico em solução de NaCl 0,5 M.

Para entender o efeito da adição do ácido fórmico na resistência à corrosão dos depósitos de Zn-Ni, é importante analisar o efeito da adição desse aditivo na composição dos depósitos de Zn-Ni analisados. A adição do teor de Ni no depósito de Zn-Ni eleva a resistência à corrosão (BALDWIN *et al.* 1994). No entanto, de acordo com as Tabelas 5.2 e 5.3, na qual estão representados os teores de Níquel encontrados nos depósitos da liga Zn-Ni, com 10 e 18% de Ni (análise por EDS), a adição de ácido fórmico no banho de deposição em ambas as ligas diminui o teor de níquel no depósito. Nos depósitos de Zn-10%Ni apesar da adição do ácido fórmico causar a diminuição do teor de Ni, ocorre a elevação da resistência à corrosão com a adição do ácido fórmico. Já nos depósitos de Zn-18%Ni, nos quais a diminuição do teor

de Ni causada pela adição do ácido fórmico é mais significativa, a adição desse ácido causa uma redução significativa da resistência à corrosão.

Foi analisado a influência do pH na composição química do banho de deposição de Zn-10%Ni, na ausência de ácido fórmico, referente ao teor de Ni (análise por EDS) com o pH 2,1 e 3,0. O teor de Ni do banho de deposição da liga Zn-10%Ni com pH 2,1 e 3,0 foi de 8,01% e 8,34% de Ni, respectivamente. No entanto, esses resultados mostram estar na faixa de erro, indicando que o ácido fórmico não diminui o teor de Ni, logo, não dificulta a deposição do Ni.

A adição do ácido fórmico provavelmente causa a presença de dois efeitos antagônicos em relação à resistência à corrosão do depósito. Há um efeito que diminui a corrosão do depósito, que é a diminuição do teor de Ni no depósito e um efeito que eleva a resistência à corrosão do depósito. Na liga Zn-10%Ni os resultados indicam que com a adição do ácido fórmico predomina o efeito benéfico na elevação da resistência à corrosão, o qual é investigado nos itens posteriores. Já nos depósitos da liga Zn-18%Ni, a diminuição do teor de Ni é tão significativa que esse efeito passa a prevalecer.

5.7 MORFOLOGIA DOS DEPÓSITOS DE ZINCO-NÍQUEL ANALISADA ATRAVÉS DE MEV

Nas Figuras 5.41 e 5.42 estão representadas as micrografias obtidas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos depósitos obtidos em diferentes concentrações de ácido fórmico (0,0; 0,07; 0,13; 0,20; 0,26 e 0,40 mol/L) e (0,0; 0,03; 0,07; 0,13 e 0,20 mol/L) nos banhos de deposição de Zn-10%Ni e Zn-18%Ni, respectivamente.

As micrografias nas Figuras 5.41 e 5.42 ilustram o efeito do teor de ácido fórmico em banho de deposição sobre a morfologia dos depósitos de Zn-Ni. As micrografias mostram que a morfologia do depósito é dependente da concentração do ácido fórmico.

A análise das micrografias (Figuras 5.41 e 5.42) revela a presença de grãos de luz acinzentados nos depósitos obtidos a partir dos banhos de deposição contendo ácido fórmico. Isto indica que, possivelmente novos sítios

de nucleação estão presentes na primeira camada (grão cinza). O aparecimento desta nova camada pode estar relacionado com o aumento da eficiência de deposição causada pela adição de ácido fórmico, uma vez que resulta da transferência de massa e, por consequência, uma maior eficiência de deposição.

Através das micrografias expostas na Figura 5.41, é possível observar que os grãos dos depósitos de Zn-10%Ni, sem ácido fórmico obtidos a partir dos banhos com pH 2,1 e 3,0, apresentam um tamanho de grãos menor que dos depósitos com ácido fórmico. Sendo possível que esse fato possa ter colaborado para que a área superficial do depósito, sem ácido fórmico, exposta ao meio corrosivo seja maior. No entanto, a adição do ácido fórmico promoveu uma elevação do tamanho médio dos grãos que constituem o depósito das ligas Zn-10%Ni. Essa elevação do tamanho médio dos grãos resulta na diminuição da área do contorno dos grãos por unidade de volume, e como consequência em uma menor densidade de defeitos que esta localizada no contorno de grãos. Portanto, deve ser esperada a formação de um filme passivo mais protetor com a adição do ácido fórmico. No entanto, trabalhos sobre depósitos de Zn (MULLER *et al.*, 2002) e de Zn-Ni (PEDROZA *et al.*, 2012) tem reportado a elevação da resistência à corrosão dos depósitos em NaOH causada pela adição de aditivos que causam o refino dos grãos do depósito. Esses resultados mostram, portanto, que além do efeito sobre o tamanho dos grãos a adição do aditivo pode afetar outras características que interferem na resistência à corrosão do depósito. É possível que a adição do ácido fórmico nos banhos de deposição da liga Zn-10%Ni resulte em um depósito mais compacto que favoreça a resistência à corrosão, já que diminui a área de contato entre o depósito e o meio corrosivo. Através da observação visual das micrografias não é possível constatar esse efeito. No entanto, devido à complexidade do efeito que depende do tamanho das partículas e da distância entre elas, é possível que a adição de ácido fórmico resulte em depósitos mais compactos, apesar da observação deste efeito não foi clara.

Em relação às micrografias dos depósitos da liga Zn-18%Ni, observa-se através da Figura 5.42, que há também um aumento do tamanho das partículas causado pela adição do ácido fórmico. O efeito da adição do ácido fórmico sobre a morfologia dos depósitos provavelmente não afeta a resistência à corrosão dos depósitos, já que a diminuição da resistência à corrosão dos

depósitos da liga Zn-18%Ni com a adição do ácido fórmico provavelmente esta relacionada com o fato da adição desse ácido diminuir significativamente o teor de Ni do depósito.

Nas micrografias da Figura 5.41, observa-se também a presença de trincas nos depósitos, o que pode estar relacionado com o maior teor de Ni presente nessas ligas. A presença de trincas nos depósitos analisados, não constituem um problema em relação a resistência à corrosão dos depósitos, já que o depósito por apresentar uma resistência à corrosão inferior a do substrato de aço, atua como anodo de sacrificio, causando a redução das regiões do aço que possam estar em contato direto com o eletrólito devido a presença das trincas. A constatação dessas trincas está inclusive coerente com o fato de que não é recomendado que o depósito de Zn-Ni apresente uma resistência à corrosão superior a do substrato, já que nessa situação devido á presença de trincas no depósito deverá ocorrer á redução do depósito e a oxidação do substrato exposto ao eletrólito, causando assim uma elevada corrosão dessas regiões do substrato.

Observou-se a presença de cavidades nas micrografias de depósitos de Zn-10%Ni obtidos a partir do banho de deposição contendo concentração de ácido fórmico maiores que 0,07 mol/L, (0,13; 0,20; 0,26; 0,40 e 0,53 mol/L), a uma magnitude de cerca de 500 vezes. As micrografias na Figura 5.41 obtidos a partir de diferentes magnitudes mostram a presença dessas cavidades nos depósitos obtida a partir do banho de deposição com teor de 0,23 M de ácido fórmico. Estas descontinuidades foram provavelmente causadas pela evolução de hidrogênio e a sua presença indica que o aumento da evolução de hidrogênio foi devido à adição de ácido fórmico no banho de deposição da liga Zn-10%Ni. Observa-se a presença de depósitos dentro da cavidade. No entanto, nas micrografias dos depósitos de Zn-10%Ni obtidas na ausência ou na presença de baixa concentração de ácido fórmico (0,03 mol/L e 0,07 mol/L), em que a evolução de hidrogênio foi inferior, não foi encontrado estas descontinuidades. Estas observações são coerentes com os resultados obtidos a partir de polarização potenciodinâmica que mostram que a adição de ácido fórmico no banho de deposição promove a evolução de hidrogênio.

A evolução de hidrogênio pode promover a hidrogenização, o que resulta na deterioração das propriedades mecânicas do substrato de aço. No

entanto, as micrografias de MEV e as curvas voltamétricas de deposição potenciodinâmica nas Figuras 5.6 e 5.7, apresentam uma similaridade entre as curvas dos depósitos obtidos na ausência e na presença de 0,07 mol/L de ácido fórmico, que indicam que a adição de ácido fórmico resultou em um ligeiro aumento da liberação de hidrogênio. No entanto, a partir da adição de 0,13 mol/L de ácido fórmico as análises das micrografias de MEV e das curvas de deposição potenciodinâmica, indicam que a adição do ácido fórmico causa uma elevação significativa do desprendimento de hidrogênio. Esse comportamento esta coerente com o fato de ter sido constatado que com a adição de 0,07 mol/L de ácido fórmico no banho de deposição, ocorre a elevação da eficiência da deposição galvanostática para os depósitos de Zn-10%Ni e Zn-18%Ni. Já com a adição de concentrações mais elevadas de ácido fórmico, que provocam um desprendimento mais intenso de hidrogênio, a eficiência de deposição passa a diminuir.

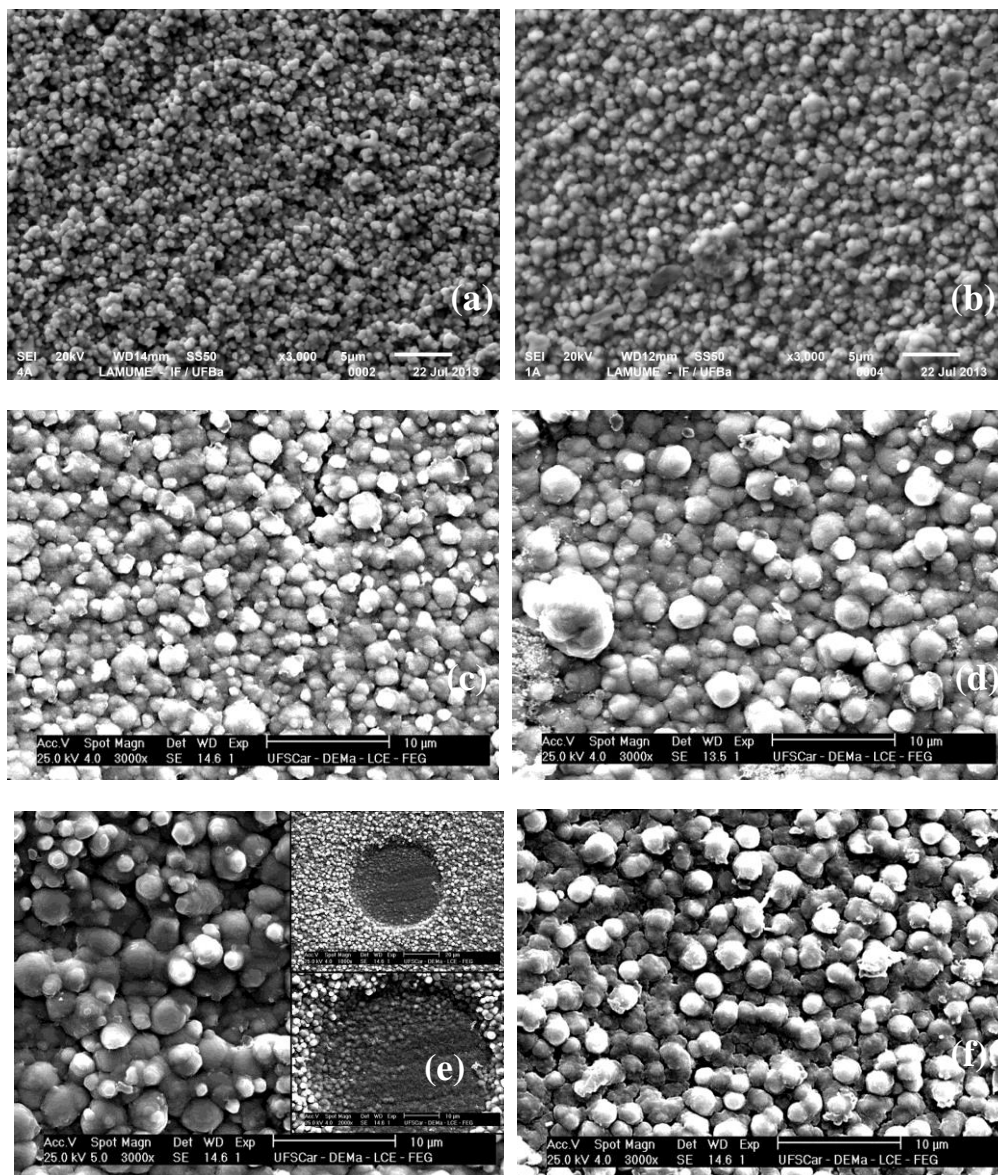


FIGURA 5.41: Morfologia de um eletrodeposito de Zn-10%Ni obtido na (a) ausência com pH 2,1, (b) ausência com pH 3,0 e nas concentrações de ácido fórmico em (c) 0,07 mol/L, (d) 0,13 mol/L, (e) 0,23 mol/L e (f) 0,40 mol/L; aumento de 3000X.

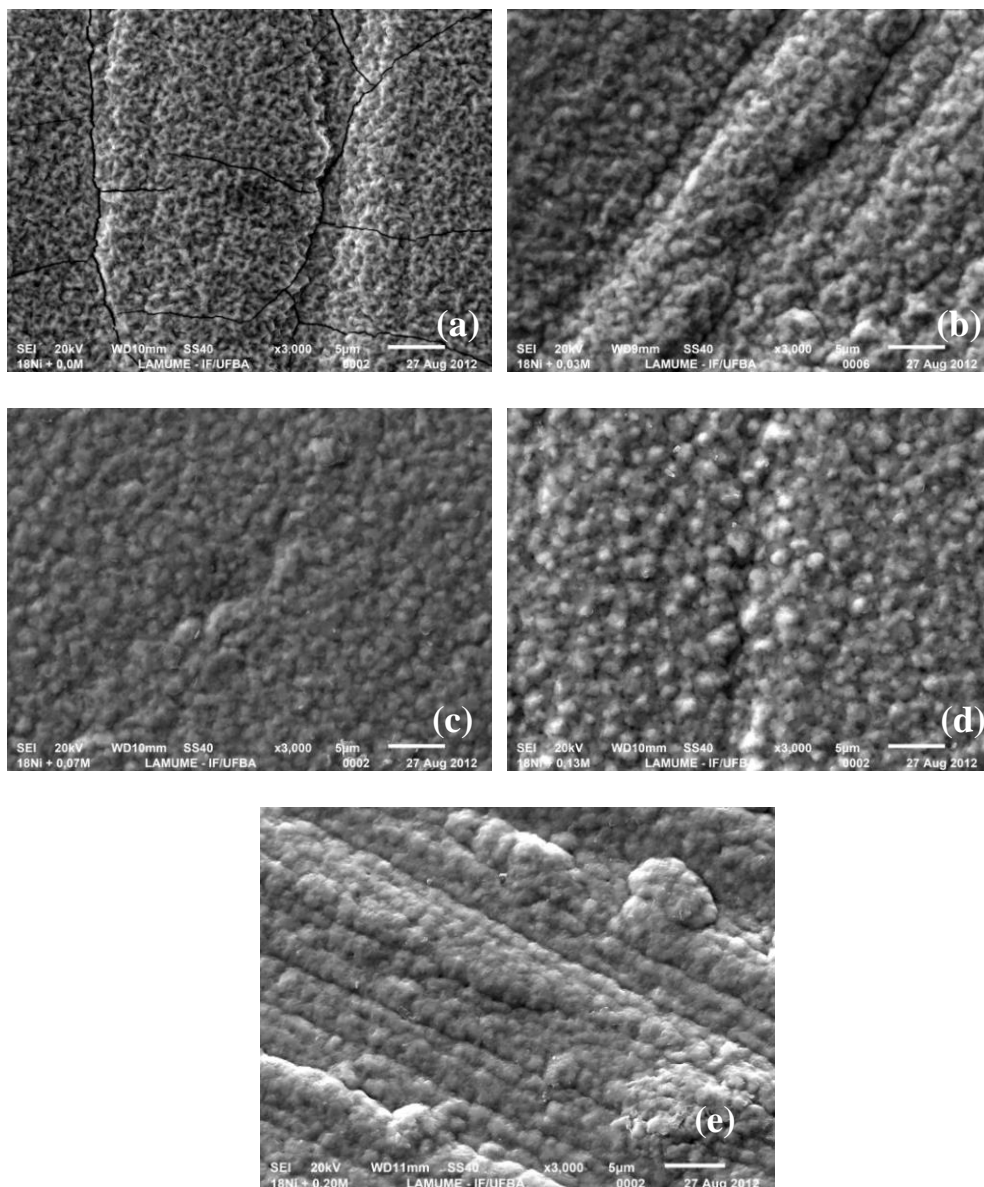


FIGURA 5.42: Morfologia de um eletrodepósito de Zn-18%Ni obtido na (a) ausência e nas concentrações de ácido fórmico em (b) 0,03 mol/L (c) 0,07 mol/L, (d) 0,13 mol/L e (e) 0,23 mol/L; aumento de 3000X.

5.8 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os testes de significância utilizados objetivaram avaliar a hipótese de que a eficiência de deposição, a taxa de corrosão e a resistência de polarização das ligas Zn-Ni foram influenciadas, ou não, pela adição do ácido fórmico nas diferentes concentrações (0,0; 0,03; 0,07; 0,13; 0,20; 0,26; 0,40 e 0,53 mol/L).

Para avaliar a hipótese nula aplicou-se o teste F, no qual permite verificar se a variância entre tratamentos, ausentes ou com diferentes concentrações de ácido fórmico, diferiram entre si por fatores não casuais.

➤ ***Estatística dos resultados de eficiência de deposição.***

Análise de variância foi aplicada de acordo com o delineamento experimental inteiramente casualizado, com grau de liberdade 23 e 20, para a eficiência das deposições de Zn-10%Ni e Zn-18%Ni, respectivamente. Para um delineamento experimental inteiramente casualizado com grau de liberdade de 6 entre os tratamentos e 14 entre as repetições, para Zn-10%Ni e Zn-18%Ni, os valores obtido de $F_{\text{crítico}}$ tabelado foram de 2,85 para uma significância de 5% (95% de probabilidade).

Mediante Análise de Variância para os resultados de eficiência de deposição, apresentada nas Tabelas 5.13 e 5.14, verifica-se que os valores calculados de F foram superiores aos valores de $F_{\text{crítico}}$. Logo se rejeita a hipótese nula e evidencia-se que há diferenças entre os tratamentos quando adicionado diferentes teores de ácido fórmico ao banho de deposição das ligas Zn-10%Ni e Zn-18%Ni.

As Tabelas 5.13 e 5.14 apresentam a análise de variância (ANOVA) para o modelo.

TABELA 5.13: Resultado da ANOVA para a eficiência catódica de Zn-10%Ni com presença do ácido fórmico.

Causa de variação	Grau de Liberdade	Soma Quadrática	Quadro Médio	F
Tratamentos	6	155,365	25,894	10,71
Resíduo	14	33,859	2,419	
Total	20	189,224		

TABELA 5.14: Resultado da ANOVA para a eficiência catódica de Zn-18%Ni com presença do ácido fórmico.

Causa de variação	Grau de Liberdade	Soma Quadrática	Quadro Médio	F
Tratamentos	6	458,990	76,498	7,72
Resíduo	14	138,667	9,905	
Total	20	597,656		

Uma vez comprovada à influência da adição do ácido fórmico no desempenho da eletrodeposição realizou-se teste de comparação múltipla (Teste Tukey) com intervalo de confiança de 95%. O teste Tukey permitiu evidenciar, ou não, a existência de diferenças significativa entre pares de cada tratamento realizado. Nas Tabelas 5.15 e 5.16 verificam-se os resultados do teste Tukey de comparação múltipla para eficiência de deposição das ligas Zn-10%Ni e Zn-18%Ni, respectivamente.

TABELA 5.15: Comparação múltipla entre tratamentos de eficiência da liga Zn-10%Ni por teste Tukey em nível de significância de 5%.

Pares Tratamentos	Diferença entre médias	Significante?	q cal*
(0,0) e (0,03)	3,30	<i>Não</i>	3,67
(0,0) e (0,07)	5,64	<i>Sim</i>	6,28
(0,0) e (0,13)	8,02	<i>Sim</i>	8,93
(0,0) e (0,23)	8,51	<i>Sim</i>	9,48
(0,0) e (0,40)	4,82	<i>Sim</i>	5,59
(0,0) e (0,53)	6,16	<i>Sim</i>	6,86
(0,03) e (0,07)	2,35	<i>Não</i>	2,61
(0,03) e (0,13)	4,72	<i>Sim</i>	5,26
(0,03) e (0,23)	5,21	<i>Sim</i>	5,81
(0,03) e (0,40)	0,82	<i>Não</i>	0,92
(0,03) e (0,53)	2,86	<i>Não</i>	3,18
(0,07) e (0,13)	2,38	<i>Não</i>	2,65
(0,07) e (0,23)	2,87	<i>Não</i>	3,19
(0,07) e (0,40)	1,52	<i>Não</i>	1,70
(0,07) e (0,53)	0,51	<i>Não</i>	0,57
(0,13) e (0,23)	0,49	<i>Não</i>	0,54
(0,13) e (0,40)	3,90	<i>Não</i>	4,34
(0,13) e (0,53)	1,86	<i>Não</i>	2,07
(0,23) e (0,40)	4,39	<i>Sim</i>	4,89
(0,23) e (0,53)	4,35	<i>Sim</i>	4,62
(0,40) e (0,53)	2,04	<i>Não</i>	2,27

*q cal.: amplitude total estudentizada calculada

Valor tabelado da amplitude total estudentizada (q tab):

4,83 ao nível de 5% probabilidade.

TABELA 5.16: Comparação múltipla entre tratamentos de eficiência da liga Zn-18%Ni por teste Tukey em nível de significância de 5%.

Pares Tratamentos	Diferença entre médias	Significante?	q cal*
(0,0) e (0,03)	5,89	<i>Não</i>	3,24
(0,0) e (0,07)	9,45	<i>Sim</i>	5,20
(0,0) e (0,13)	9,01	<i>Sim</i>	4,95
(0,0) e (0,20)	0,78	<i>Não</i>	0,43
(0,0) e (0,23)	1,57	<i>Não</i>	0,86
(0,0) e (0,26)	1,76	<i>Não</i>	0,97
(0,03) e (0,07)	3,56	<i>Não</i>	1,95
(0,03) e (0,13)	3,11	<i>Não</i>	1,71
(0,03) e (0,20)	6,68	<i>Não</i>	3,67
(0,03) e (0,23)	7,46	<i>Não</i>	4,10
(0,03) e (0,26)	7,65	<i>Não</i>	4,21
(0,07) e (0,13)	0,44	<i>Não</i>	0,24
(0,07) e (0,20)	10,24	<i>Sim</i>	5,63
(0,07) e (0,23)	11,02	<i>Sim</i>	6,06
(0,07) e (0,26)	11,21	<i>Sim</i>	6,17
(0,13) e (0,20)	9,79	<i>Sim</i>	5,39
(0,13) e (0,23)	10,58	<i>Sim</i>	5,82
(0,13) e (0,26)	10,77	<i>Sim</i>	5,92
(0,20) e (0,23)	0,78	<i>Não</i>	0,43
(0,20) e (0,26)	0,97	<i>Não</i>	0,53
(0,23) e (0,26)	0,19	<i>Não</i>	0,10

*q cal.: amplitude total estudentizada calculada

Valor tabelado da amplitude total estudentizada (q tab):

4,83 ao nível de 5% probabilidade.

Verifica-se na Tabela 5.15 que apenas o tratamento com ácido fórmico no teor de 0,03 mol/L do depósito de Zn-10%Ni não difere significativamente do tratamento ausente de ácido fórmico. Entretanto não se observou diferença ao adicionar 0,07; 0,13; 0,23; 0,40 e 0,53 mol/L de ácido fórmico no banho,

todos promoveram ganhos de desempenho no processo de eletrodeposição da liga Zn-10%Ni.

O tratamento com 0,03 mol/L não contribuiu para uma melhor eletrodeposição e apresentou desempenho significativamente inferior aos valores obtidos com o teor de 0,13 e 0,23 mol/L. Ao nível de 5% de probabilidade observou-se que apenas o tratamento com adição de 0,23 mol/L promoveu melhor aumento no desempenho da eletrodeposição e se deferiu significativamente dos resultados obtidos com todas as concentrações analisadas.

Na Tabela 5.16 observa-se que apenas os tratamentos com ácido fórmico nos teores de 0,07 e 0,13 mol/L do depósito Zn-18%Ni diferem significativamente do tratamento ausente de ácido fórmico. Enquanto que os demais tratamentos como 0,03; 0,20; 0,23 e 0,26 mol/L não contribuiu para uma melhor eletrodeposição da liga Zn-18%Ni.

Evidencia-se então, que a partir das análises de comparação múltipla por teste Tukey as melhores opções para eletrodeposição consistem na adição ao banho de 0,23 mol/L de ácido fórmico na liga Zn-10%Ni, e 0,07 e 0,13 mol/L de ácido fórmico na liga Zn-18%Ni, à medida que as opções com os diferentes teores apresentaram menor eficiência em relação aos teores citados de ácido fórmico e o menor teor de 0,03 mol/L não promoveu ganho significativo no desempenho dos processos.

➤ *Estatística dos resultados de Resistência à Corrosão.*

- Resultados da taxa de corrosão em meio de NaOH 2 M.

A análise de variância dos resultados da taxa de corrosão foi aplicada de acordo com o delineamento experimental inteiramente casualizado, com grau de liberdade de 8 entre os tratamentos e 18 entre as repetições, para Zn-10%Ni, e com grau de liberdade de 3 entre os tratamentos e 7 entre as repetições, para Zn-18%Ni, os valores obtido de $F_{\text{crítico}}$ tabelado foram de 2,51 e 4,35, respectivamente, para uma significância de 5% (95% de probabilidade).

As Tabelas 5.17 e 5.18 apresentam a análise de variância (ANOVA) para o modelo de resistência à corrosão, obtido pelos resultados da taxa de corrosão em solução de NaOH 2 M. Verifica-se que o valor calculado de F foi superior ao valor de $F_{\text{crítico}}$, conforme análise de variância para os resultados de taxa de corrosão em ambas as ligas. Com isso se rejeita a hipótese nula e evidencia-se que há diferenças entre os tratamentos quando adicionado diferentes teores de ácido fórmico ao banho de deposição das ligas Zn-10%Ni e Zn-18%Ni para avaliação da taxa de corrosão.

TABELA 5.17: Resultado da ANOVA para a taxa de corrosão da liga Zn-10%Ni em solução de NaOH 2 M, com presença do ácido fórmico.

Causa de variação	Grau de Liberdade	Soma Quadrática	Quadro Médio	F
Tratamentos	8	89,215	12,745	28,18
Resíduo	18	7,236	0,452	
Total	26	96,451		

TABELA 5.18: Resultado da ANOVA para a taxa de corrosão da liga Zn-18%Ni em solução de NaOH 2 M, com presença do ácido fórmico.

Causa de variação	Grau de Liberdade	Soma Quadrática	Quadro Médio	F
Tratamentos	3	77,882	25,961	19,62
Resíduo	7	5,291	1,323	
Total	10	83,173		

Nas Tabelas 5.19 e 5.20 mostram um resumo do teste Tukey de comparação múltipla para os resultados da taxa de à corrosão das liga Zn-10%Ni e Zn-18%Ni em solução de NaOH 2 M. Uma vez comprovada à influência da adição do ácido fórmico no desempenho da resistência à corrosão realizou-se este teste, com intervalo de confiança de 95%, para evidenciar, ou

não, a existência de diferenças significativa entre pares de cada tratamento realizado.

TABELA 5.19: Comparação múltipla entre tratamentos da taxa de corrosão da liga Zn-10%Ni em solução de NaOH 2 M, por teste Tukey em nível de significância de 5%.

Pares Tratamentos	Diferença entre médias	Significante?	q cal*
(0,0) e (0,03)	0,87	<i>Não</i>	2,24
(0,0) e (0,07)	4,74	<i>Sim</i>	12,21
(0,0) e (0,13)	4,74	<i>Sim</i>	12,20
(0,0) e (0,20)	4,88	<i>Sim</i>	12,57
(0,0) e (0,26)	5,12	<i>Sim</i>	13,17
(0,0) e (0,40)	4,54	<i>Sim</i>	11,68
(0,0) e (0,53)	5,04	<i>Sim</i>	12,98
(0,03) e (0,07)	3,87	<i>Sim</i>	9,97
(0,03) e (0,13)	3,87	<i>Sim</i>	9,96
(0,03) e (0,20)	4,01	<i>Sim</i>	10,33
(0,03) e (0,26)	4,25	<i>Sim</i>	10,94
(0,03) e (0,40)	3,67	<i>Sim</i>	9,45
(0,03) e (0,53)	4,17	<i>Sim</i>	10,74

*q cal.: amplitude total estudentizada calculada

Valor tabelado da amplitude total estudentizada (q tab): 4,96 ao nível de 5% probabilidade.

TABELA 5.20: Comparação múltipla entre tratamentos da taxa de corrosão da liga Zn-18%Ni em solução de NaOH 2 M, por teste Tukey em nível de significância de 5%.

Pares Tratamentos	Diferença entre médias	Significante?	q cal*
(0,0) e (0,03)	7,35	<i>Sim</i>	9,04
(0,0) e (0,13)	4,86	<i>Sim</i>	6,29
(0,0) e (0,26)	0,52	<i>Não</i>	0,64
(0,03) e (0,13)	5,48	<i>Sim</i>	6,74
(0,03) e (0,26)	7,87	<i>Sim</i>	9,68
(0,13) e (0,26)	4,39	<i>Sim</i>	6,94

*q cal.: amplitude total estudentizada calculada

Valor tabelado da amplitude total estudentizada (q tab): 4,68 ao nível de 5% probabilidade.

Comparando os valores tabelados da amplitude total estudentizada (q tab), 4,96 e 4,68 ao nível de 5% probabilidade para as ligas Zn-10%Ni e Zn-18%Ni, respectivamente, com a q cal. para cada grupo de tratamento, verificou-se, na Tabela 5.19, que apenas o tratamento com ácido fórmico no teor de 0,03 M não diferiu significativamente do tratamento ausente de ácido fórmico no depósito Zn-10%Ni. Entretanto observou-se diferença ao adicionar 0,07; 0,13; 0,20; 0,26; 0,40 e 0,53 mol/L de ácido fórmico no banho, em que todos promoveram ganhos de desempenho no processo de resistência à corrosão. Enquanto que, no depósito Zn-18%Ni (Tabela 5.20) apenas o teor de 0,26 mol/L não diferiu significativamente do tratamento ausente e presença dos teores de ácido fórmico analisados. Entretanto os teores analisados de ácido fórmico no depósito de Zn-18%Ni não promoveram ganhos no processo de corrosão.

- Resultados da taxa de corrosão em meio de NaCl 0,5 M.

As Tabelas 5.21 e 5.22 apresentam a análise de variância (ANOVA) para o modelo de resistência à corrosão, obtido pelos resultados da taxa de corrosão em solução de NaCl 0,5 M, aplicada de acordo com o delineamento

experimental inteiramente casualizado, com grau de liberdade de 8 entre os tratamentos e 18 entre as repetições, para Zn-10%Ni, e com grau de liberdade de 7 entre os tratamentos e 10 entre as repetições, para Zn-18%Ni, os valores obtido de $F_{\text{crítico}}$ tabelado foram de 2,51 e 4,35, respectivamente, para uma significância de 5% (95% de probabilidade). Observa-se que o valor calculado de F foi superior ao valor de $F_{\text{crítico}}$, logo, se rejeita a hipótese nula e evidencia-se que há diferenças entre os tratamentos quando adicionado diferentes teores de ácido fórmico ao banho de deposição das ligas Zn-Ni para avaliação da taxa de corrosão no meio de NaCl 0,5 M.

TABELA 5.21: Resultado da ANOVA para a taxa de corrosão da liga Zn-10%Ni em solução de NaCl 0,5 M, com presença do ácido fórmico.

Causa de variação	Grau de Liberdade	Soma Quadrática	Quadro Médio	F
Tratamentos	8	0,021	0,03	3,95
Resíduo	18	0,012	0,01	
Total	26	0,033		

TABELA 5.22: Resultado da ANOVA para a taxa de corrosão da liga Zn-18%Ni em solução de NaCl 0,5 M, com presença do ácido fórmico.

Causa de variação	Grau de Liberdade	Soma Quadrática	Quadro Médio	F
Tratamentos	3	0,084	0,028	21,01
Resíduo	7	0,009	0,001	
Total	10	0,093		

Nas Tabelas 5.23 e 5.24 mostram um resumo do teste Tukey de comparação múltipla para os resultados da taxa de corrosão das liga Zn-10%Ni e Zn-18%Ni em solução de NaCl 0,5 M.

TABELA 5.23: Comparação múltipla entre tratamentos da taxa de corrosão da liga Zn-10%Ni em solução de NaCl 0,5 M, por teste Tukey em nível de significância de 5%.

Pares Tratamentos	Diferença entre médias	Significante?	q cal*
(0,0) e (0,03)	0,0608	<i>Não</i>	4,076
(0,0) e (0,07)	0,0861	<i>Sim</i>	5,769
(0,0) e (0,13)	0,0941	<i>Sim</i>	6,305
(0,0) e (0,20)	0,0908	<i>Sim</i>	6,085
(0,0) e (0,23)	0,0926	<i>Sim</i>	6,202
(0,0) e (0,26)	0,0842	<i>Sim</i>	5,643
(0,0) e (0,40)	0,0743	<i>Sim</i>	4,975
(0,0) e (0,53)	0,0834	<i>Sim</i>	5,587

*q cal.: amplitude total estudentizada calculada

Valor tabelado da amplitude total estudentizada (q tab): 4,96 ao nível de 5% probabilidade.

TABELA 5.24: Comparação múltipla entre tratamentos da taxa de corrosão da liga Zn-18%Ni em solução de NaCl 0,5 M, por teste Tukey em nível de significância de 5%.

Pares Tratamentos	Diferença entre médias	Significante?	q cal*
(0,0) e (0,03)	0,0787	<i>Não</i>	3,735
(0,0) e (0,13)	0,1125	<i>Sim</i>	4,777
(0,0) e (0,26)	0,2323	<i>Sim</i>	11,030
(0,03) e (0,13)	0,1338	<i>Sim</i>	5,437
(0,03) e (0,26)	0,1537	<i>Sim</i>	7,295
(0,13) e (0,26)	0,1198	<i>Sim</i>	5,088

*q cal.: amplitude total estudentizada calculada

Valor tabelado da amplitude total estudentizada (q tab): 4,68 ao nível de 5% probabilidade.

Na Tabela 5.23, verificou-se que apenas o tratamento com ácido fórmico no teor de 0,03 mol/L não diferiu significativamente do tratamento ausente de ácido fórmico no depósito Zn-10%Ni. Entretanto observou-se

diferença ao adicionar 0,07; 0,13; 0,20; 0,23; 0,26; 0,40 e 0,53 mol/L de ácido fórmico no banho, em que todos promoveram ganhos de desempenho no processo de resistência à corrosão. Enquanto que, no depósito Zn-18%Ni (Tabela 5.24) os teores analisados de ácido fórmico não promoveram ganhos no processo de corrosão, mostrando que o teor de 0,03 mol/L não diferiu significativamente do tratamento ausente e presença dos teores de ácido fórmico analisados.

O tratamento com 0,03 mol/L de ácido fórmico não contribuiu uma melhora significativa na resistência à corrosão nos meios corrosivos de NaOH e NaCl, mais apresentou comportamento significativamente inferior aos valores obtidos com o teor de 0,07; 0,13; 0,20; 0,23; 0,26; 0,40 e 0,53 mol/L. No entanto, observou-se que, ao nível de 5% de probabilidade, todos os tratamentos com adição de ácido fórmico no depósito Zn-10%Ni promoveram aumento no desempenho na resistência à corrosão, com exceção do teor de 0,03 mol/L.

- Resultados de resistência de polarização nos meios de NaOH 2 M e NaCl 0,5 M.

As Tabelas 5.25 e 5.27, 5,26 e 5.28 apresentam a análise de variância (ANOVA) para o modelo de resistência à corrosão, obtido pelos resultados de resistência de polarização em soluções de NaOH 2 M e NaCl 0,5 M, respectivamente, aplicada de acordo com o delineamento experimental inteiramente casualizado, com grau de liberdade de 8 entre os tratamentos e 18 entre as repetições, para Zn-10%Ni, e com grau de liberdade de 6 entre os tratamentos e 14 entre as repetições, para Zn-18%Ni, os valores obtido de $F_{\text{crítico}}$ tabelado foram de 2,51 e 2,85, respectivamente, para uma significância de 5% (95% de probabilidade). Observa-se que o valor calculado de F foi superior ao valor de $F_{\text{crítico}}$, logo, se rejeita a hipótese nula e evidencia-se que há diferenças entre os tratamentos quando adicionado diferentes teores de ácido fórmico ao banho de deposição das ligas Zn-Ni para avaliação da resistência de polarização no meio de NaOH 2 M e NaCl 0,5M.

TABELA 5.25: Resultado da ANOVA para a resistência de polarização da liga Zn-10%Ni em solução de NaOH 2 M, com presença do ácido fórmico.

Causa de variação	Grau de Liberdade	Soma Quadrática	Quadro Médio	F
Tratamentos	8	7,149	0,894	15,91
Resíduo	18	1,011	0,056	
Total	26	8,159		

TABELA 5.26: Resultado da ANOVA para a resistência de polarização da liga Zn-18%Ni em solução de NaOH 2 M, com presença do ácido fórmico.

Causa de variação	Grau de Liberdade	Soma Quadrática	Quadro Médio	F
Tratamentos	6	17,311	2,885	6,70
Resíduo	14	6,022	0,430	
Total	20	23,333		

TABELA 5.27: Resultado da ANOVA para a resistência de polarização da liga Zn-10%Ni em solução de NaCl 0,5 M, com presença do ácido fórmico.

Causa de variação	Grau de Liberdade	Soma Quadrática	Quadro Médio	F
Tratamentos	8	109.126,136	13.640,767	23,62
Resíduo	18	10.393,601	577,422	
Total	26	119.519,737		

TABELA 5.28: Resultado da ANOVA para a resistência de polarização da liga Zn-18%Ni em solução de NaCl 0,5 M, com presença do ácido fórmico.

Causa de variação	Grau de Liberdade	Soma Quadrática	Quadro Médio	F
Tratamentos	6	5.544.392,66	924.065,44	46,36
Resíduo	14	279.056,72	19.932,62	
Total	20	5.823.449,38		

Nas Tabelas (5.29 e 5.31) e (5.30 e 5.32) mostram resumidamente o teste Tukey de comparação múltipla para os resultados da resistência de polarização, em solução de NaOH 2 M e NaCl 0,5 M, respectivamente, das liga Zn-10%Ni e Zn-18%Ni.

TABELA 5.29: Comparação múltipla entre tratamentos da resistência de polarização da liga Zn-10%Ni em solução de NaOH 2 M, por teste Tukey em nível de significância de 5%.

Pares Tratamentos	Diferença entre médias	Significante?	q cal*
(0,0) e (0,03)	0,1681	<i>Não</i>	1,229
(0,0) e (0,07)	0,7208	<i>Sim</i>	5,269
(0,0) e (0,13)	0,4768	<i>Não</i>	3,485
(0,0) e (0,20)	0,7464	<i>Sim</i>	5,456
(0,0) e (0,23)	0,6768	<i>Sim</i>	4,987
(0,0) e (0,40)	0,5689	<i>Não</i>	4,158
(0,0) e (0,53)	0,5662	<i>Não</i>	4,139

*q cal.: amplitude total estudentizada calculada

Valor tabelado da amplitude total estudentizada (q tab):

4,96 ao nível de 5% probabilidade.

TABELA 5.30: Comparação múltipla entre tratamentos da resistência de polarização da liga Zn-18%Ni em solução de NaOH 2 M, por teste Tukey em nível de significância de 5%.

Pares Tratamentos	Diferença entre médias	Significante?	q cal*
(0,0) e (0,03)	0,9270	<i>Não</i>	2,448
(0,0) e (0,07)	2,1393	<i>Sim</i>	5,650
(0,0) e (0,13)	1,5247	<i>Não</i>	4,027
(0,0) e (0,20)	2,7520	<i>Sim</i>	7,268
(0,0) e (0,23)	2,2933	<i>Sim</i>	6,057
(0,0) e (0,26)	2,4790	<i>Sim</i>	6,547

*q cal.: amplitude total estudentizada calculada

Valor tabelado da amplitude total estudentizada (q tab):

4,83 ao nível de 5% probabilidade.

Na Tabela 5.29 verifica-se que os tratamentos com ácido fórmico nos teores de 0,07; 0,20 e 0,23 mol/L diferem significativamente do tratamento ausente de ácido fórmico no depósito Zn-10%Ni. Portanto, Ao nível de 5% de probabilidade esses teores promoveram melhor aumento no desempenho da resistência à corrosão no meio NaOH 2 M e se deferiram significativamente dos resultados obtidos com todas as concentrações analisadas.

No depósito Zn-18%Ni (Tabela 5.30) observa-se que apenas os tratamentos com ácido fórmico nos teores de 0,07 e 0,13 mol/L não diferem significativamente do tratamento ausente de ácido fórmico. No entanto, os tratamentos analisados com ácido fórmico não contribuíram para uma melhor resistência à corrosão da liga Zn-18%Ni.

TABELA 5.31: Comparação múltipla entre tratamentos da resistência de polarização da liga Zn-10%Ni em solução de NaCl 0,5 M, por teste Tukey em nível de significância de 5%.

Pares Tratamentos	Diferença entre médias	Significante?	q cal*
(0,0) e (0,03)	108,4750	<i>Sim</i>	7,819
(0,0) e (0,07)	128,0350	<i>Sim</i>	9,229
(0,0) e (0,13)	183,1150	<i>Sim</i>	13,199
(0,0) e (0,20)	196,1350	<i>Sim</i>	14,137
(0,0) e (0,23)	202,4750	<i>Sim</i>	14,594
(0,0) e (0,26)	210,7050	<i>Sim</i>	15,188
(0,0) e (0,40)	162,6000	<i>Sim</i>	11,720
(0,0) e (0,53)	194,6250	<i>Sim</i>	14,029
(0,03) e (0,07)	19,5600	<i>Não</i>	1,410
(0,03) e (0,13)	74,6400	<i>Sim</i>	5,380
(0,03) e (0,23)	87,6600	<i>Sim</i>	6,319
(0,03) e (0,20)	94,0000	<i>Sim</i>	6,776
(0,03) e (0,26)	102,2300	<i>Sim</i>	7,369
(0,03) e (0,40)	54,1250	<i>Não</i>	3,901
(0,03) e (0,53)	86,1500	<i>Sim</i>	6,210
(0,07) e (0,13)	55,0800	<i>Não</i>	3,970
(0,07) e (0,20)	68,1000	<i>Não</i>	4,909

(0,07) e (0,23)	74,4400	<i>Sim</i>	5,366
(0,07) e (0,26)	82,6700	<i>Sim</i>	5,959
(0,07) e (0,40)	34,5650	<i>Não</i>	2,491
(0,07) e (0,53)	66,5900	<i>Não</i>	4,800
(0,40) e (0,53)	32,0250	<i>Não</i>	2,308

*Q cal.: amplitude total estudentizada calculada

Valor tabelado da amplitude total estudentizada (q tab):

4,96 ao nível de 5% probabilidade.

TABELA 5.32: Comparação múltipla entre tratamentos da resistência de polarização da liga Zn-18%Ni em solução de NaCl 0,5 M, por teste Tukey em nível de significância de 5%.

Pares Tratamentos	Diferença entre médias	Significante?	q cal*
(0,0) e (0,03)	1300,3533	<i>Sim</i>	15,953
(0,0) e (0,07)	1570,5500	<i>Sim</i>	19,268
(0,0) e (0,13)	1578,6600	<i>Sim</i>	19,367
(0,0) e (0,20)	1353,8367	<i>Sim</i>	16,609
(0,0) e (0,23)	1418,1000	<i>Sim</i>	17,397
(0,0) e (0,26)	1435,7800	<i>Sim</i>	17,614

*q cal.: amplitude total estudentizada calculada

Valor tabelado da amplitude total estudentizada (q tab):

4,83 ao nível de 5% probabilidade.

Nas Tabelas 5.31 e 5.32 mostram que os tratamentos com todos os teores de ácido fórmico diferem significativamente do tratamento ausente de ácido fórmico nos depósitos Zn-10%Ni e Zn-18%Ni, respectivamente. No entanto, observou-se que o ácido fórmico promoveu uma melhora no desempenho da resistência à corrosão no meio NaCl 0,5 M para o depósito de Zn-10%Ni e não favoreceu o mesmo para o depósito de Zn-18%Ni.

5.9 ANÁLISE DO BANHO DE DEPOSIÇÃO POR ESPECTROFOTÔMETRO UV-VIS

Nas Figuras 5.43 e 5.44 mostram o espectro de absorção do íon níquel no banho de deposição das ligas zinco-níquel (com 10 e 18% Ni), nas concentrações de ácido fórmico (0,0; 0,07; 0,13; 0,20 e 0,26 mol/L). Pode ser observado que os espectros de absorção dos depósitos de Zn-10%Ni e Zn-18%Ni mostram a presença de quatro picos em 395, 645, 715 e 1100 nm (não bem definido).

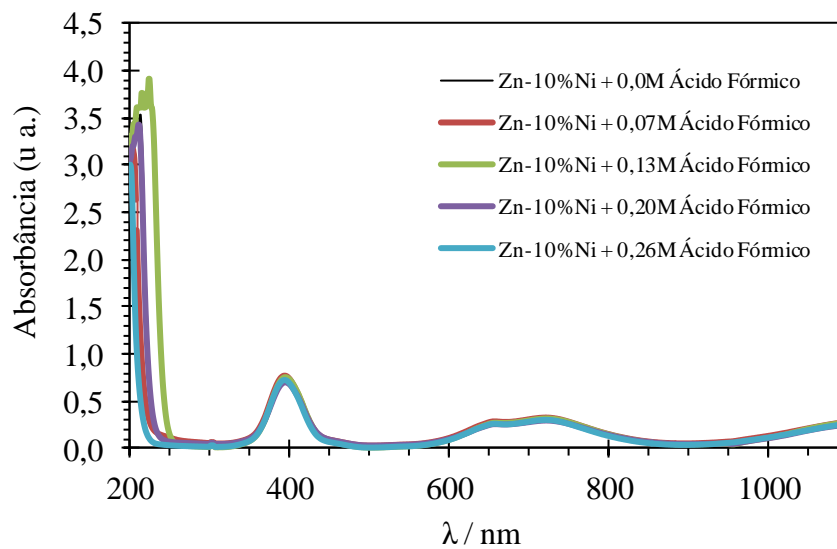


FIGURA 5.43: Varredura Ni no banho de deposição da liga Zn-10%Ni, na ausência e presença do ácido fórmico (0,0; 0,07; 0,13; 0,20 e 0,26 mol/L).

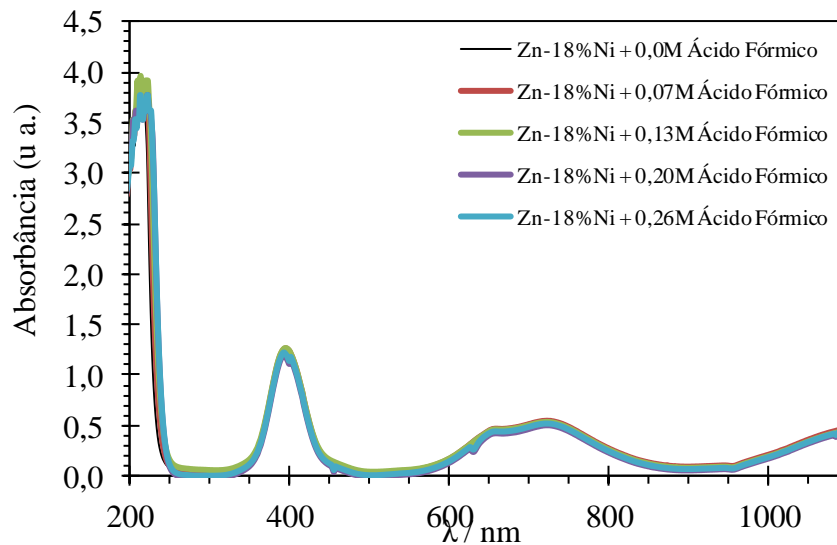


FIGURA 5.44: Varredura Ni no banho de deposição da liga Zn-18%Ni, na ausência e presença do ácido fórmico (0,0; 0,07; 0,13; 0,20 e 0,26 mol/L).

O aditivo adicionado ao banho de deposição das ligas Zn-10%Ni e Zn-18%Ni pode complexar o íon metálico que está sendo depositado. Para verificar se isso ocorre com a presença do ácido fórmico foi analisado através do Espectrofotômetro UV-VIS. Os resultados apresentados nas Figuras 5.43 e 5.44 mostram semelhanças na ausência e presença nos teores (0,07; 0,13; 0,20 e 0,26 mol/L) de ácido fórmico analisados em ambas as ligas. Indicando, portanto que a presença do ácido fórmico não causou a complexação dos íons metálicos. Podendo dizer que o níquel é complexado através da água e não complexa com presença do ácido fórmico, pois de acordo com deposições de níquel preparadas em soluções aquosas (JI *et al.*, 1996), para pH variando de 0 - 5,5 e sais de cloreto e sulfato ~0,1 M, as espécies predominantes em solução são o aquo-complexo $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

No entanto, no que diz respeito à possibilidade do ácido fórmico, formar um complexo com Ni e/ou Zn, notou-se que a adição de ácido fórmico não altera o espectro de absorbância dos banhos de deposição das ligas Zn-10%Ni e Zn-18%Ni, o que indica que este componente não complexa destes íons. Verificando apenas que a intensidade dos picos do banho de deposição Zn-18%Ni apresentou maior absorbância do que o banho de Zn-10%Ni devido uma maior composição do sal de níquel.

5.10 ANÁLISE DOS DEPÓSITOS DE ZINCO-NÍQUEL ATRAVÉS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Nas Figuras 5.45 a 5.52 e 5.53 a 5.56 apresentam os Difratomogramas de Raios-X dos depósitos de Zn-10%Ni e Zn-18%Ni, na ausência e presença de (0,0; 0,03; 0,07; 0,13; 0,20; 0,26; 0,40 e 0,53 mol/L) e (0,0; 0,03 0,13; 0,26 mol/L) de ácido fórmico no banho de deposição, respectivamente. Nesses difratogramas, observa-se a presença de picos finos de difração, que são característicos da estrutura cristalina. Essa observação indica, portanto, que a adição do ácido fórmico não causou a amorfização dos depósitos, mantendo a estrutura cristalina, embora o ácido fórmico possa ter introduzido carbono nos depósitos, que apresenta um efeito amorfizante. A mudança de estrutura cristalina para amorfa pode aumentar a resistência à corrosão em presença de elementos passivantes, como ocorre com o Ni (HASEGAWA *et al.* 1983). No entanto, no presente caso, os resultados mostram que a adição de ácido fórmico não promoveu a formação da estrutura amorfa. Tem sido observado (SURYANARAYANA *et al.* 1998) que a deposição de alta densidade de corrente provoca a decomposição do ácido fórmico em banho de deposição e, como consequência, o carbono é incorporado no revestimento de Cr. No entanto, a condição de deposição não foi suficiente para o carbono ter incorporado nos revestimentos de Zn-Ni em quantidades necessárias para promover a presença da estrutura amorfa.

Porém, os resultados mostram que a adição do ácido fórmico não altera a estrutura cristalina dos depósitos de Zn-Ni, apesar de possuir carbono na estrutura do ácido fórmico. Esses resultados indicam, portanto que o efeito da adição do ácido fórmico na resistência à corrosão do depósito não está relacionado com o efeito da presença desse aditivo na estrutura dos depósitos.

As difrações de raios-X mostram a presença de três fases independentes da adição de ácido fórmico nos banhos de deposição Zn-10%Ni e Zn-18%Ni. A fase η , que corresponde à solução sólida do níquel no zinco com estrutura semelhante à do Zn policristalino (hc) (JCPDS 87-0712), a fase γ , que corresponde ao $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$, composto intermetálico (JCPDS 06-653), e a fase α , que corresponde a uma solução sólida do zinco no níquel com estrutura

semelhante à do Ni policristalino (fcc), que foi obtido usando o padrão JCPDS do níquel puro (JCPDS 87-0713).

Observa-se nas difrações de raios-X dos depósitos Zn-10%Ni, Figuras 5.45 a 5.52, que a adição de ácido fórmico aumenta a intensidade dos picos correspondentes à fase η (planos 002 e 100), indicando que a adição de ácido fórmico promove a presença esta fase. Na literatura (BRUET-HOTELLAZ *et al.*, 1999), foi relatada apenas a presença da fase η em depósitos contendo até 7,4% em peso. No entanto, com o aumento do teor de Ni, a fase γ também ocorre e fase η desaparece gradualmente. Por consequência, o aumento da fase η pode está relacionado com a diminuição do teor de Ni, devido à adição de ácido fórmico.

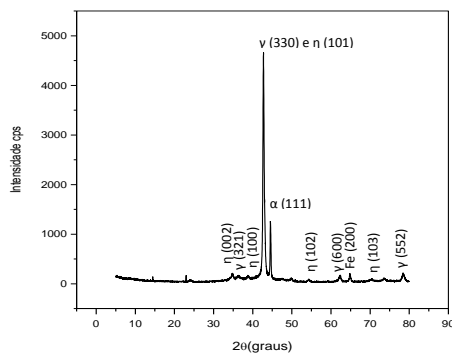


FIGURA 5.45: Difratograma de Raios-X do depósito de Zn-10%Ni obtido na ausência do ácido fórmico.

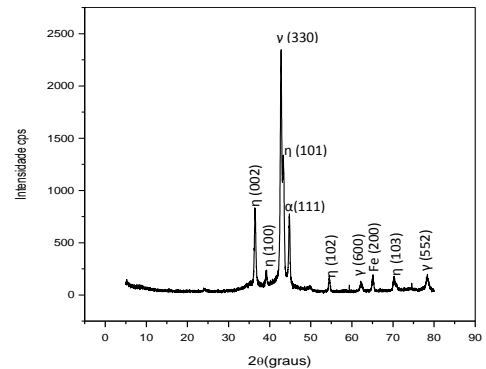


FIGURA 5.46: Difratograma de Raios-X do depósito de Zn-10%Ni obtidas na presença de 0,03 mol/L de Ácido Fórmico.

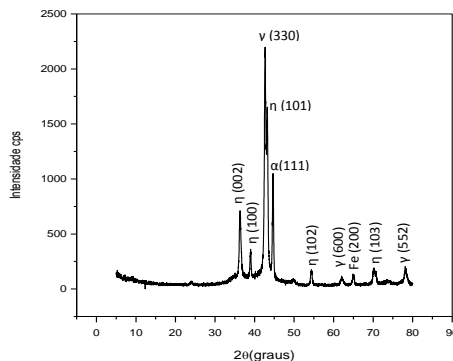


FIGURA 5.47: Difratograma de Raios-X do depósito de Zn-10%Ni obtidas na presença de 0,07 mol/L de Ácido Fórmico.

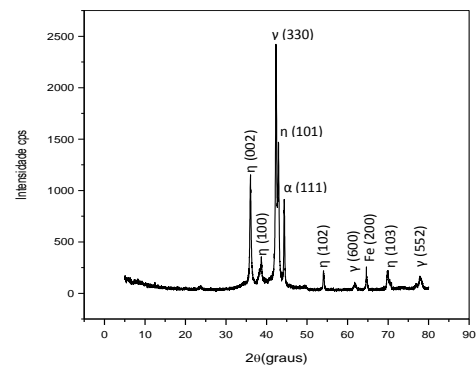


FIGURA 5.48: Difratograma de Raios-X do depósito de Zn-10%Ni obtidas na presença de 0,13 mol/L de Ácido Fórmico.

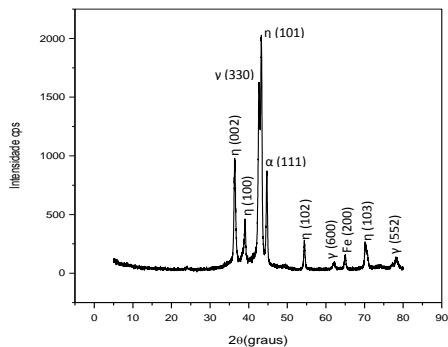


FIGURA 5.49: Difratoograma de Raios-X do depósito de Zn-10%Ni obtidas na presença de 0,23 mol/L de Ácido Fórmico.

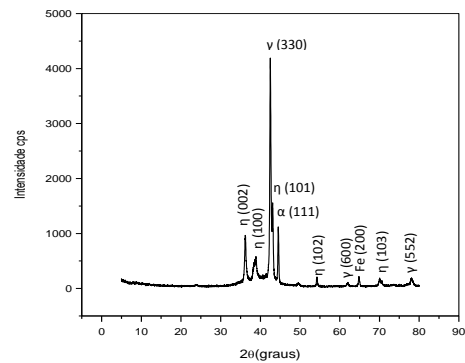


FIGURA 5.50: Difratoograma de Raios-X do depósito de Zn-10%Ni obtidas na presença de 0,26 mol/L de Ácido Fórmico.

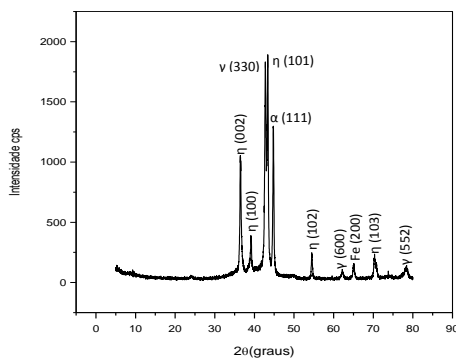


FIGURA 5.51: Difratoograma de Raios-X do depósito de Zn-10%Ni obtidas na presença de 0,40 mol/L de Ácido Fórmico.

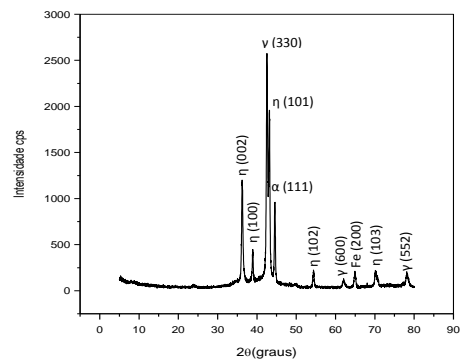


FIGURA 5.52: Difratoograma de Raios-X do depósito de Zn-10%Ni obtidas na presença de 0,53 mol/L de Ácido Fórmico.

Os depósitos com teores de níquel 10% e 18% consistem em revestimento de fase Zn e Ni policristalino e fase $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ intermetálico (fase γ), podendo ser depositados eletroquimicamente a partir de um banho de cloreto (BYK *et al.*, 2008). O aumento do teor de níquel de 10% para 18% resultou na diminuição da concentração de zinco policristalino, enquanto que a concentração da fase γ aumentou. Esses resultados indicam, portanto, que o aumento do teor de níquel no depósito da liga Zn-10%Ni para Zn18%Ni melhora a resistência à corrosão, onde a resistência à polarização aumentou na ausência do ácido fórmico. A liga de Zn-18%Ni constituído por uma fase γ cúbicos ($\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$) apresenta uma maior resistência à corrosão. Já na presença dos teores (0,03; 0,07; 0,13; 0,20 e 0,26 mol/L) de ácido fórmico na liga Zn-

18%Ni promoveu uma redução na resistência à corrosão quando comparado com a ausência do aditivo.

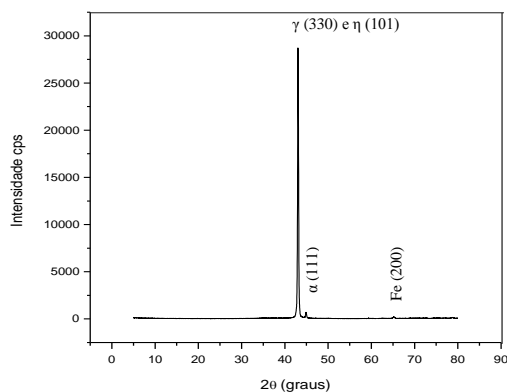


FIGURA 5.53: Difratoograma de Raios-X do depósito de Zn-18%Ni obtido na ausência do Ácido Fórmico.

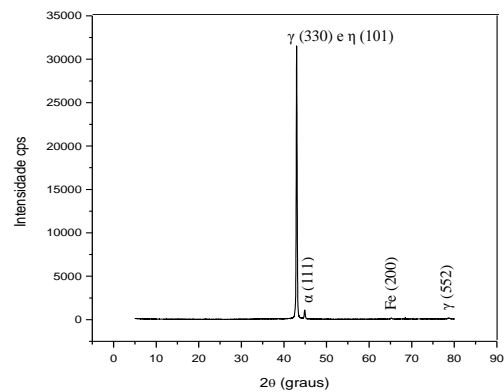


FIGURA 5.55: Difratoograma de Raios-X do depósito de Zn-18%Ni obtidas na presença de 0,13 mol/L de Ácido Fórmico.

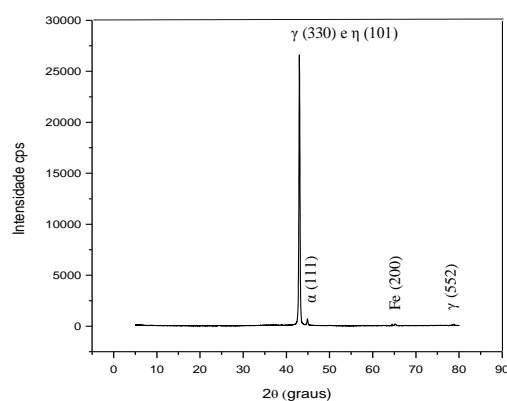


FIGURA 5.54: Difratoograma de Raios-X do depósito de Zn-18%Ni obtidas na presença de 0,03 mol/L de Ácido Fórmico.

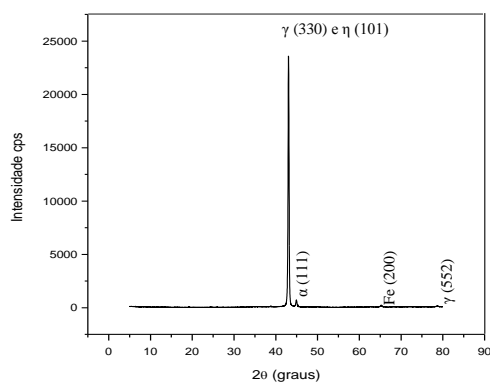


FIGURA 5.56: Difratoograma de Raios-X do depósito de Zn-18%Ni obtidas na presença de 0,26 mol/L de Ácido Fórmico.

5.11 EFEITO DA ADIÇÃO DO ÁCIDO FÓRMICO SOBRE O TAMANHO DE GRÃO E AS TENSÕES DE COMPRESSÃO DOS DEPÓSITOS

Na Tabela 5.33, estão representados os valores do tamanho médio e da microtensão em compressão dos depósitos obtidos a partir do banho de deposição de Zn-10%Ni, contendo diferentes teores de ácido fórmico. Esses valores foram obtidos a partir dos difratogramas de Raios-X desses depósitos (Figuras 5.45 a 5.52).

O refino de grãos do depósito causado pela adição de um aditivo tende a elevar a eficiência de deposição. A diminuição do tamanho dos grãos eleva a taxa de imersão inicial dos grãos o que promove a transferência de massa, e consequentemente eleva a eficiência de deposição. No entanto, os resultados descritos na Tabela 5.33 indicam que não está claro o efeito que a adição do ácido fórmico provoca no tamanho dos grãos, e, portanto, não pode ser concluído que a adição do ácido fórmico causou o refino de grãos. O tamanho do grão do depósito de Zn-10%Ni obtido a partir de uma concentração de 0,23 M de ácido fórmico foi muito diferente em relação às outras concentrações analisadas, o que está provavelmente relacionado com erros na obtenção dos picos de difração deste depósito.

O tamanho de grão do depósito de Zn-Ni, na ausência de ácido fórmico no banho de deposição foi semelhante ao do depósito de Ni (28 nm), obtido por deposição de corrente contínua por Mishra e Balasubramaniam (2004).

A elevação da tensão de compressão da superfície do depósito em relação à tensão de tração tende a favorecer a elevação da resistência à corrosão do depósito. A elevação da resistência à corrosão de um depósito de níquel, devido a adição da sacarina, é atribuída ao fato desse aditivo elevar a intensidade da tensão de compressão do depósito (Mishra e Balasubramaniam, 2004). Com a elevação da tensão de compressão tende a ocorrer a diminuição da tensão de tração no depósito, o que deve favorecer a elevação da resistência à corrosão. No entanto, a partir dos resultados representados na Tabela 5.33, não é possível concluir que a adição do ácido fórmico no banho de deposição elevou a tensão de compressão do depósito de Zn-10%Ni. Esses resultados

indicam, portanto, que o fato da adição do ácido fórmico ter elevado a resistência à corrosão de um depósito da liga Zn-10%Ni não está relacionado com o efeito do ácido fórmico na tensão de compressão do depósito.

Para todas as partículas do tamanho dos grãos estimadas (ϵ) na equação 4.11 são negativas, indicando uma deformação. De acordo com os resultados apresentados na Tabela 5.33, a adição de ácido fórmico no banho de deposição não resultou em um efeito claro sobre a microtensão e tamanho de grão do depósito de Zn-10%Ni. Portanto, os resultados obtidos indicam que o efeito da adição de ácido fórmico sobre a corrosão dos depósitos Zn-Ni não está relacionado com o efeito deste aditivo na tensão de compressão do depósito. A Figura 5.57 mostra, contudo, que a magnitude da tensão de compressão aumenta à medida que a função do tamanho da partícula diminui.

TABELA 5.33: Valores da microtensão em compressão e do tamanho médio dos depósitos obtidos a partir do banho de deposição de Zn-10%Ni, contendo diferentes teores de ácido fórmico.

Concentração de Ácido Fórmico (mol/L)	Tamanho do Grão (nm)	Microtensão (ϵ)
0,00	29,4	-0,0035
0,03	25,9	-0,0039
0,07	24,4	-0,0042
0,13	31,2	-0,0033
0,23	19,5	-0,0053
0,26	32,9	-0,0031
0,40	25,6	-0,0040
0,53	29,1	-0,0035

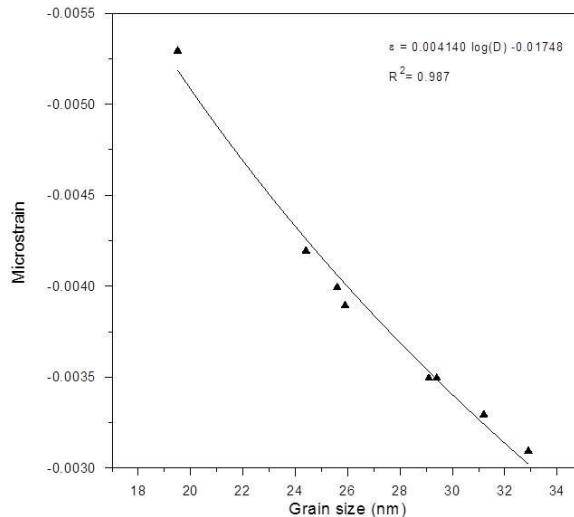


FIGURA 5.57: Tensão de compressão em função do tamanho do grão.

5.12 ANÁLISE DO ENSAIO DE TRAÇÃO DOS DEPÓSITOS

Com a realização do processo de eletrodeposição, conforme visto no item 3.3 existe a possibilidade de que a reação de desprendimento de hidrogênio produza uma quantidade desse elemento na forma atômica que possa se difundir através do interior do substrato e causar a fragilização por hidrogênio. Quando ocorre esse fenômeno, as propriedades mecânicas são deterioradas significativamente. Portanto, para avaliar se a eletrodeposição do depósito de Zn-Ni causou a fragilização por hidrogênio do substrato foram realizados ensaios de tração em amostras de aço na ausência e na presença dos depósitos de Zn-Ni. Considerando-se que para ocorrer à fragilização por hidrogênio é necessário certo tempo para que ocorra a difusão do hidrogênio no interior do substrato, portanto, os ensaios de tração foram realizados 4 semanas após a obtenção dos depósitos.

Na Tabela 5.34, estão descritos os valores de tensão de escoamento (σ_e), limite de resistência à tração (LRT) e porcentagem de alongamento (% AL), obtidos por meio do ensaio de tração de um aço A633-D, na ausência e na presença dos depósitos de Zn-10%Ni. Os depósitos foram obtidos a partir de banhos de deposição, com diferentes teores de pH, contendo diferentes teores (0,0; 0,07; e 0,23 mol/L) de ácido fórmico. Para as amostras contendo depósitos de Zn-Ni, os ensaios foram obtidos em triplicata.

Conforme foi observado, através dos ensaios de polarização potenciodinâmica e das micrografias de MEV, a adição do ácido fórmico no banho de deposição promove a reação de desprendimento de hidrogênio, o que poderia favorecer a ocorrência da fragilização por hidrogênio. No entanto, observa-se através da Tabela 5.34 que os resultados obtidos a partir dos ensaios realizados estão dentro da margem de erro, o que indica que a deposição dos depósitos de Zn-Ni analisados não afeta significativamente as propriedades mecânicas do substrato de aço A633-D. Portanto, a partir dos resultados obtidos pode-se concluir que a adição do ácido fórmico no banho de deposição do depósito de Zn-10%Ni nas concentrações analisadas, não causa a deterioração das propriedades mecânicas do depósito, não causando, portanto, a fragilização por hidrogênio do substrato.

Para melhor avaliar a ocorrência de fragilização por hidrogênio devido à adição do ácido fórmico no banho de deposição da liga Zn-10%Ni, seria necessário à realização dos ensaios de impacto e de fadiga.

TABELA 5.34: Resultados obtidos através do ensaio de tração de um substrato de aço A633-D, na ausência e na presença de um depósito de Zn-10%Ni obtido a partir de banhos de deposição contendo diferentes concentrações de ácido fórmico.

AMOSTRA	σ_e (MPa)	L.R.T (MPa)	%Al
Substrato de aço (sem depósito)	335,1	460,5	20,5
Zn-10%Ni 0,0 mol/L Ácido Fórmico	338,0	460,0	18,5
	335,0	463,0	19,1
	334,8	462,1	20,0
Zn-10%Ni 0,07 mol/L Ácido Fórmico	337,0	463,0	19,1
	338,0	459,0	20,4
	338,5	462,0	18,1
Zn-10%Ni 0,23 mol/L Ácido Fórmico	336,6	459,0	20,0
	335,0	463,0	19,0
	338,0	457,5	18,6

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram obtidos resultados referentes ao depósito de Zn-Ni, com teores de 10 e 18% de Ni, por eletrodeposição contendo diferentes concentrações de ácido fórmico (0,0; 0,03; 0,07; 0,13; 0,20; 0,23; 0,26; 0,40 e 0,53 mol/L), as quais foram submetidas à caracterização física e química e avaliadas em relação à eficiência de deposição e resistência à corrosão em meio alcalino e salino. A partir dos resultados obtidos pode-se concluir que:

- A adição do ácido fórmico no banho de deposição promove a evolução de hidrogênio significativa para concentrações superiores a 0,07 mol/L. No entanto, os resultados mostram que a adição de ácido fórmico produz um aumento na eficiência de deposição galvanostática, e que esse aumento ocorre independentemente do pH do banho de deposição.

Os resultados mostram que com todos os teores de ácido fórmico analisados observa-se uma eficiência de deposição superior à liga Zn-10%Ni com ausência do ácido fórmico. Observou-se, também, uma concentração ótima de ácido fórmico (cerca de 0,23 mol/L), em que a eficiência de deposição apresentou os melhores resultados (94%). Para as concentrações de 0,07 e 0,13 mol/L de ácido fórmico, observou-se uma eficiência ótima na liga de Zn-18%Ni, podendo estar relacionada com a evolução de hidrogênio promovida pela adição de ácido fórmico.

Os resultados indicaram que o efeito da adição do ácido fórmico na elevação da eficiência de deposição na liga Zn-10%Ni é mais significativo do que em relação à liga Zn-18%Ni, o que pode estar relacionado com o aumento da condutividade.

- A aplicação do ácido fórmico no banho de deposição da liga Zn-10%Ni confere uma melhor proteção frente à corrosão em soluções de NaOH 2 M e NaCl 0,5 M, enquanto que para a liga Zn-18%Ni, a resistência à corrosão diminui com a adição do ácido fórmico, mesmo pelo fato de que a diminuição do teor de Ni nos depósitos Zn-10%Ni é menos significativo os depósitos Zn-18%Ni.

Os resultados mostram que, com adição do ácido fórmico na liga Zn-10%Ni, a resistência à corrosão aumenta independente do pH, evidenciando que o depósito Zn-10%Ni com o teor de 0,23 mol/L de ácido fórmico (pH 2,1) apresentou uma resistência à corrosão superior a do depósito contendo 0,07 mol/L de ácido fórmico (pH 3,0). Por outro lado, o depósito com 0,23 mol/L de ácido fórmico foi mais irregular e obteve uma evolução de hidrogênio mais significativa. Baseando na relação custo-benefício, o teor de 0,07 mol/L de ácido fórmico caracteriza-se como um melhor teor no estudo do aditivo no banho de deposição da liga Zn-10%Ni.

- Usando difração de raios-X, observaram-se mudanças com a adição de ácido fórmico na estrutura do depósito de Zn-10%Ni promovendo a presença da fase η . No entanto, a adição de ácido fórmico no banho de deposição não teve nenhum efeito claro sobre a microtensão e tamanho de grão do depósito de Zn-10%Ni. Para a liga de Zn-18%Ni também não ocorreram mudança na estrutura, constituindo por uma fase γ cúbicos ($\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$) que apresenta uma maior resistência à corrosão. Já a presença de ácido fórmico promoveu uma redução na resistência à corrosão quando comparado com a ausência do aditivo.

- Os resultados do ensaio de tração indicaram que provavelmente não ocorreu a fragilização por hidrogênio, mas que devem ser realizados ensaios de impacto e de fadiga para confirmar se realmente não ocorreu a fragilização por hidrogênio devido a adição do ácido fórmico no banho de deposição da liga Zn-10%Ni.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para melhor conhecimento do efeito do ácido fórmico como aditivo segue algumas sugestões para continuidade da linha de pesquisa:

1. Estudar o efeito do ácido fórmico em depósito de Zn já utilizado comercialmente e/ou desenvolver revestimentos eletrodepositado de Zn que apresente uma relação custo/benefício para determinadas aplicações, superior as já conhecidas.
2. Avaliar a resistência à corrosão e eficiência de deposição na presença do ácido fórmico na deposição do Zn e comparar com a liga Zn-Ni.

8 REFERÊNCIAS

ABOU-KRISHA M. M., “*Electrochemical studies of zinc–nickel codeposition in sulphate bath*”. Applied Surface Science, vol. 252 (2005), p. 1035.

ABOU-KRISHA M. M.; ASSAF F. H. and EL-NABY S. A. . “*Electrodeposition and characterization of zinc–nickel–iron alloy from sulfate bath: influence of plating bath temperature*”. Journal of Solid State Electrochemistry, (2008).

ABBOTT A. P.; CAPPER G.; MCKENZIE K. J. and RYDER K. S.. “*Electrodeposition of zinc–tin alloys from deep eutectic solvents based on cholinechloride*”. Journal of Electroanalytical Chemistry, vol. 599, Issue 2, (2007), p. 288-294.

ASTM D3359 – Standard Methods for Measuring Adhesion by Tape Test. American Welding Society (1985).

ASTM G31-72 - Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals, (2004).

BALDWIN K. R.; ROBINSON M. J. and SMITH C. J. E., “*Galvanic corrosion behaviour of electrodeposited Zn-Ni coatings coupled with steel*”. British Corrosion Journal, vol.29 (1994), p.299.

BARBOSA L. L., FINAZZI G. A., TULIO P. C. and CARLOS I. A.. “*Electrodeposition of zinc–iron alloy from an alkaline bath in the presence of sorbitol*”. Journal of Applied Electrochemistry, vol.38, (2008), p.115–125.

BARCELÓ G.; GARCIA E.; SARRET M. and MÜLLER C., “*Characterization of zinc/nickel alloys obtained from an industrial chloride bath*”. Journal Applied Electrochemistry, vol. 28 (1998), p. 1113.

BARRIOLA A.; GARCÍA E.; OSTRÁ M.; and UBIDE C., “*Additive determination in an electrolytic zinc bath by UV-Visible spectroscopy and multivariate calibration*”. Electrochemical Society, Volume 155, Issue 6, (2008) pp. D480-D484.

BOEING: “*Zinc-Nickel Alloy*”, BAC 5637 (2002).

BOIADJIEVA T.; MONEV M.; TOMANDL A.; KRONBERGER H. and FAFILEK G.. “*Electrochemical studies on Zn deposition and dissolution in sulphate electrolyte*”. Journal of Solid State Electrochemistry, (2008).

BOONYONGMANEERAT Y.; SAENAPITAK S. AND SAENKTIETIYUT K.. “*Reverse pulse electrodeposition of Zn–Ni alloys from a chloride bath*”. Journal of Alloys and Compounds, vol. 487, Issues 1-2, (2009), p. 479-482.

BRENNER A.. “*Electrodeposition of Alloys, Principles and Practice*”. Chap. 1, Academic Press, New York., (1963).

BRUET-HOTELLAZ, BONINO J.P., ROUSSET A., MAROLLEAU, CHAUVEAU E. “*Structure of zinc–nickel alloy electrodeposits*”. Journal Material Science, vol. 34, (1999), p. 881.

BYK T.V., GAEVSKAYA T.V. and TSYBULSKAYA L.S.. “*Effect of electrodeposition conditions on the composition, microstructure, and corrosion resistance of Zn–Ni alloy coatings*”. Surface and Coatings Technology, vol. 202, Issue 24, (2008), p. 5817-5823.

CARLOS I. A.; MALAQUIAS M. A.; OIZUMI M. M. and MATSUO T. T.. “*Study of the influence of glycerol on the cathodic process of lead electrodeposition and on its morphology*”. Journal of Power Sources, vol. 92, (2001), p. 56-64.

CHANG L.M.; CHEN D.; LIU J.H. and ZHANG R.J.. “*Effects of different plating modes on microstructure and corrosion resistance of Zn–Ni alloy coatings*”. Journal of Alloys and Compounds, vol. 479, Issues 1-2, (2009), p. 489-493.

CHASSANG I., WIART R.. “*Electrocrystallization mechanism of ZnNi alloys in chloride electrolytes*”. Electrochimica Acta, vol. 37, (1992), p. 545.

CHITHARANJAN HEGDE A.; N. ELIAZ, VENKATAKRISHNA K.. “*Electroplating and characterization of Zn–Ni, Zn–Co and Zn–Ni–Co alloys*”. Surface & Coatings Technology, vol. 205, (2010), p. 1969–1978.

CULLITY B.D. & STOCK S.R.. “*Elements of X-Ray Diffraction*”. 3rd Ed., Prentice-Hall Inc, (2001), p 167-171.

DAHMS H., CROLL I.M.. “*The Anomalous Codeposition of Iron-Nickel Alloys*”. Journal Electrochemical Society, vol. 112, (1965), p. 771.

DÍAZ-ARISTA P.; ORTIZ Z. I.; RUIZ H.; ORTEGA R.; MEAS Y. and TREJO G.. “Electrodeposition and characterization of Zn–Mn alloy coatings obtained from a chloride-based acidic bath containing ammonium thiocyanate as an additive”. *Surface and Coatings Technology*, vol.203 – Issue 9, (2009), p. 1167-1175.

DONTEN M.; CESIULIS H. and STOJEK Z., “*Electrodeposition of amorphous/nanocrystalline and polycrystalline Ni–Mo alloys from pyrophosphate baths*”. *Electrochimica Acta* vol. 50, Issue 6, (2005), p. 1405-1412.

DUBENT S.; PETRIS-WERY M.; SAURAT M. and AYEDI H.F., “*Composition control of tin–zinc electrodeposits through means of experimental strategies*”. *Materials Chemistry and Physics* vol. 104, Issue 1, (2007), p. 146-152.

ELIAZ N., VENKATAKRISHNA K., CHITHARANJAN HEGDE A.. “*Electroplating and characterization of Zn–Ni, Zn–Co and Zn–Ni–Co alloys*”. *Surface and Coatings Technology*, vol. 205, (2010), p. 1969.

GARCIA J.R; SILVA F. L. G.; SENNA L. F. e LAGO D. C. B., “*Metodologia da Superfície de Resposta na Avaliação do Efeito de Aditivos nas Propriedades Anticorrosivas de Revestimento de Liga Cu/Zn*”. 16^a SEMIC, UERJ (2007).

GÓMEZ E., VALLÉS E.. “Electrodeposition of zinc + cobalt alloys: inhibitory effect of zinc with convection and pH of solution”. *Journal Electroanalytical Chemistry*, vol. 397, (1995), p. 177.

MITTON D.B.; WALLACE S.L.; CANTINI N.J.; BELLUCCI F.; THOMPSON G.E.; ELIAZ N.; LATANISION R.M.. “*The Correlation Between Substrate Mass Loss and Electrochemical Impedance Spectroscopy Data for a Polymer-Coated Metal*”. *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 149, (2002), B265.

HALL D.E.. “*Electrodeposited zinc-nickel alloy coatings - a review*”. *Plating and Surface Finishing*. Vol 70, (1983), p. 59.

HAMID Z. A., “*Electrodeposition of zinc-nickel alloys from a chloride bath containing benzyl triethanol ammonium bromide*”. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, vol. 45 (1998), p. 31.

HAMMAMI O.; DHOUBI L. AND TRIKI E.. “*Influence of Zn–Ni alloy electrodeposition techniques on the coating corrosion behaviour in chloride*

solution". Surface and Coatings Technology, vol. 203, Issue 19, (2009), p. 2863-2870.

HASEGAWA R. "*Glassy Metals: Magnetic, Chemical and Structural Properties*". CRC Press, Boca Raton, (1983).

JI J., COOPER W.C., "*Nickel speciation in aqueous chloride solutions*". Electrochim. Acta, vol. 41 (1996), p. 1549.

KANG J.C. and LALVANI B., "*Electrodeposition and characterization of amorphous Fe-Ni-Cr-based alloys*". Journal of Applied Electrochemistry, vol. 25, (1995), p.376.

KARAHAN, I.H.; ÇETINKARA, H.A. and GÜDER, H.S., "*Electrodeposition and characterisation of Zn, Zn-Fe and Zn-Fe-Ni coatings in presence of gelatin as additive*". Transactions of the Institute of Metal Finishing, vol. 86, Number 3, (2008), p. 157-161.

KURI S.E.; GIBRAIL, R., "*Características de Ligas Zinco-Níquel Eletrodepositadas*". 51º Congresso Anual da ABN, vol. 3 (1996), p. 519-524.

LAN C.J.; LIU W.Y.; KE S.T. and CHIN T.S.. "*Potassium salt based alkaline bath for deposition of Zn-Fe alloys*". Surface & Coatings Technology, vol. 201, (2006), p. 3103–3108.

LOAR G. W.; ROMER K. R. and AOE T. J., "*Zinc alloy electrodeposits for improved corrosion protection*". Plating and Surface Finishing, vol. 3 (1991), p. 74.

MOHAN S.; RAVINDRAN V. and SUBRAMANIAN B.. "*Electrodeposition of zinc-nickel alloy by pulse plating using non-cyanide bath*". Transactions of The Institute of Metal Finishing, vol. 87 (2009), p. 85-89.

MATHIAS M. F.; VILLA C. M. and CHAPMAN T. W., "*A model of zinc-nickel alloy electrodeposition in an industrial-scale cell*". Journal of Applied Electrochemical, vol. 20 (1990), p. 1.

MICHAEL M. S.; RADHAKRISHNA S., "*Effect of heat treatment on the corrosion performance of electrodeposited zinc alloy coatings*". Anti-Corrosion Methods and Materials, vol. 45, Number 2, (1998), pp. 113–119.

MISHRA R.; BALASUBRAMANIAM R., "*Effect of nanocrystalline grain size on the electrochemical and corrosion behavior of nickel*". Corrosion Science, vol. 46 (2004), p. 3019.

MOHAN, S.; RAVINDRAN, V.; SUBRAMANIAN, B. and SARAVANAN, G., “*Electrodeposition of zinc-nickel alloy by pulse plating using non-cyanide bath*”. Transactions of the Institute of Metal Finishing, vol. 87, Number 2, (2009), p. 85-89.

MOUANGA M., RICQ L., DOUGLADE J. and BERÇOT P.. “*Influence of coumarin on zinc electrodeposition*”. Surface and Coatings Technology vol. 201, Issues 3-4, (2006), p.762-767.

MOUANGA M., RICQ L., DOUGLADE J. and BERÇOT P.. “*Effects of some additives on the corrosion behaviour and preferred orientations of zinc obtained by continuous current deposition*”. Journal of Applied Electrochemistry, vol. 37, (2007), p.283–289.

MOUANGA M.; RICQ L. AND BERÇOT P.. “*Electrodeposition and characterization of zinc–cobalt alloy from chloride bath; influence of coumarin as additive*”. Surface and Coatings Technology, Vol 202 – Issue 9, (2008), p. 1645-1651.

MÜLLER C.; SARRET M. AND BENBALLA M.. “*Complexing agents for a Zn–Ni alkaline bath*”. Journal of Electroanalytical Chemistry, Volume 519, Issues 1-2, (2002), p.85-92

NETO P. L.; SOUSA A. O.; NOGUEIRA M. I. C. e COLARES R. P., “*Estudos da Corrosão de Eletrodepósitos de Zn-Ni, Zn-Fe e Zn-Co em Meio de Cloreto e de Sulfato*”. 6º COTEQ, 22º CONBRASCOR (2002).

OLIVEIRA E.M.; FINAZZI G.A. and CARLOS I.A., “*Influence of glycerol, mannitol and sorbitol on electrodeposition of nickel from a Watts bath and on the nickel film morphology*”. Surface & Coatings Technology, vol. 200 (2006), p. 5978–5985.

OLIVEIRA E. M. and CARLOS I. A.. “*Study of the effect of mannitol on ZnNi alloy electrodeposition from acid baths and on the morphology, composition, and structure of the deposit*”. Journal of Applied Electrochemistry, vol. 39, (2009a), p.1849–1856.

OLIVEIRA E. M., RUBIN W and CARLOS I. A.. “*ZnNi alloy electrodeposition from acid baths containing sorbitol or glycerol and characterization of ZnNi deposits*”. Journal of Applied Electrochemistry, vol. 39, (2009b), p.1313–1321.

ORDINE A.P.; DÍAZ S.L.; MARGARIT I.C.P. and MATTOS O.R.. “Zn–Ni and Zn–Fe alloy deposits modified by P incorporation: anticorrosion properties”. *Electrochimica Acta*. Vol. 49, (2004), p. 2815–2823.

ORTIZ ZI; DÍAZ-ARISTAHUM P.; MEASHUM Y.; BORGES ORTEGA R. and TREJO G.. “Characterization of products of corrosion coatings electrodeposited alloys of Zn, Zn-Co and Zn-Mn”. *Corrosion Science*, vol. 51, Issue 11, (2009), p. 2703-2715.

PANAGOPOULOS C.N.; GEORGIU E.P.; AGATHOCLEOUS P.E.; and GIANNAKOPOULOS K.I.. “Mechanical behaviour of Zn–Fe alloy coated mild steel”. *Materials & Design*, vol. 30, Issue 10, (2009), p. 4267-4272.

PARK H., *et al.*, “The role of texture and morphology in optimizing the corrosion resistance of zinc-based electrogalvanized coatings”. *Electrochemistry and Corrosion Science*, vol. 40 (1998), p. 525–545.

PEREIRA M.S.; BARBOSA L.L.; SOUZA C. A. C.; MORAES A.C.M. and CARLOS I. A., “The influence of sorbitol on zinc film deposition, zinc dissolution process and morphology of deposits obtained from alkaline bath”. *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 36 (2006), p. 727.

PEDROZA G. A. G.; SOUZA C. A. C.; CARLOS I.A e LIMA L. R. P. A.. “Evaluation of the effect of formic acid content in the bath on zinc-nickel electrodeposits on carbon steel”. *Surface and Coatings Technology*, vol 206, (2012), p. 2927.

PETRAUSKAS A.; GRINCEVIČIENĖ L. and ČEŠŪNIENĖ A.. “Influence of voltammetric parameters on Zn–Ni alloy deposition under potentiodynamic conditions”. *Journal of Applied Electrochemistry*, (2009).

PUSHPAVANUM M.; NATARAJAN S. R.; BALAKRISHNAN K. and SHARMA K., “Corrosion behaviour of electrodeposited zinc-nickel alloys”. *Journal Applied Electrochemical*, vol. 21 (1991), p. 642.

PUSHPAVANAM M., BALAKRISHNAN K. “Zinc-nickel alloy electrodeposition from uncomplexed acid bath”. *Journal Applied Electrochemical*, vol. 26 (1996), p. 283-290.

RAJA, P. B.; SETHURAMAN, M. G..” *Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media — A review*”. *Materials Letters*, vol. 62, (2008), p. 113-116.

RAMANAUSKAS R.. “Structural factor in Zn alloy electrodeposit corrosion” *Applied Surface Science*., vol. 153, (1999), p. 53.

SANCHES L. S.; DOMINGUES S. H.; CARUBELLI A. and MASCARO L. H., “*Electrodeposition of Ni–Mo and Fe–Mo Alloys from Sulfate-Citrate Acid Solutions*”. Journal of the Brazilian Chemical Society, Vol. 14, No. 4, (2003), p. 556-563.

SANTANA R. A. C.; PRASAD S.; MOURA E. S.; CAMPOS A. R. N.; SILVA G. P. and LIMA-NETO P.. “*Studies on electrodeposition of corrosion resistant Ni–Fe–Mo alloy*”. Journal of Materials Science. Vol. 42, (2007), p. 2290–2296.

SILVA G. P.; FREIRE N. S.; MATOS D. E.; CORREIA A. N.; LIMA-NETO P., “*Estudo eletroquímico de um novo banho galvânico de zinco alcalino livre de cianetos*”. Química Nova, vol. 29 no. 1 (2006).

SHORT N.R., ZHOU S., DNNIS J.K.. “*Electrochemical studies on the corrosion of a range of zinc alloy coated steel in alkaline solutions*”. Surface and Coatings Technology, vol. 79, (1996), p. 218.

SOARES M.E.; KURI S.E. and SOUZA C.A.C., “*Corrosion resistance of a Zn–Ni electrodeposited alloy obtained with a controlled electrolyte flow and gelatin additive*”. Surface and Coatings Technology, vol. 201, (2006), p. 2953-2959.

SOARES M., SOUZA C.A.C., KURI S.E.. “*Characteristics of a Zn–Ni electrodeposited alloy obtained from controlled electrolyte flux with gelatin*”. Materials Science and Engineering, vol. 402, (2005), p. 16.

SOARES M.E. e KURI S.E., “*Influência da Gelatina e vazão do banho de deposição nas propriedades do eletrodepósitos da liga Zinco-Níquel*”. Universidade Federal de São Carlos (2001).

SOUZA M. E. P.; ARIZA E.; BALLESTER M.; YOSHIDA I. V. P.; ROCHA L. A. E FREIRE C. M. A.. “*Resistência à corrosão de aço galvanizado e de aço eletrodepositado com Zn-Fe revestido por resinas de silicone*”. Corros. Prot. Mater., Vol. 25 N.º 4 (2006).

SURYANARAYANA C.; NORTON M.G.. “*X-Ray Diffraction — A Practical Approach*”. Plenum Press, New York (1998), p. 207-221.

SZCZYGIEL B.; LASZCZYŃSKA A. and TYLUS W.. “*Influence of molybdenum on properties of Zn–Ni and Zn–Co alloy coatings*”. Surface and Coatings Technology, vol. 204, Issues 9-10, (2010), p.1438-1444.

SZYNKARCZUK J., DRELA I., KUBICKI J.. “*Electrochemical behaviour of chromium(III) in the presence of formic acid—P*”. *Electrochimica Acta*, vol. 34, (1989), p. 399.

VENKATAKRISHNA K.; TANGARAJ V.; CHITHARANJAN HEGDE A.. “*Effect of bath composition and operating parameters on deposit character and corrosion behavior of Zn-Ni alloy*”. *Ind. Journal Chemist Technology*, vol. 15 (2008), p. 252.

VYKHODTSEVA L.N., EDIGARVAN A.A., LUBNIN E.N., POLUKAROV Y.M., SAFONV V.A.. “*Composition, Structure, and Corrosion–Electrochemical Properties of Chromium Coatings Deposited from Chromium(III) Electrolytes Containing Formic Acid and Its Derivatives*”. *Russian Journal of Electrochemistry*. Vol. 40, (2004), p. 387.

ZECH N.; PODHAHA E.J. and LANDOLT D., “*Anomalous Codeposition of Iron Griup Metals: I. Experimental Results*”. *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 146 (1999), p. 2886.

ZHANG Z.; LENG W.H.; SHAO H.B.; ZHANG J.Q.; WANG J.M. and CAO C.N., “*Study on the behavior of Zn–Fe alloy electroplating*”. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. Vol. 516, (2001), p. 127–130.

ZHANG W.; LAFRONT A-M.; GHALI E. and HOULACHI G.. “*Influence of malonic acid and triethyl-benzylammonium chloride on Zn electrowinning in zinc electrolyte*”. *Hydrometallurgy*, vol. 99, Issues3-4,(2009), p.181-188.

9 ANEXOS

TABELA 9.1: Distribuição do $F_{\text{crítico}}$ para uso do Teste F, com 5% de significância.

Graus de liberdade do denominador (gl _d)	Graus de liberdade do numerador (gl _n)								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	161,45	199,50	215,71	224,58	230,16	233,99	236,77	238,88	240,54
2	18,513	19,000	19,164	19,247	19,296	19,330	19,353	19,371	19,385
3	10,128	9,5521	9,2766	9,1172	9,0135	8,9406	8,8867	8,8452	8,8123
4	7,7086	6,9443	6,5914	6,3882	6,2561	6,1631	6,0942	6,0410	6,9988
5	6,6079	5,7861	5,4095	5,1922	5,0503	4,9503	4,8759	4,8183	4,7725
6	5,9874	5,1433	4,7571	4,5337	4,3874	4,2839	4,2067	4,1468	4,0990
7	5,5914	4,7374	4,3468	4,1203	3,9715	3,8660	3,7870	3,7257	3,6767
8	5,3177	4,4590	4,0662	3,8379	3,6875	3,5806	3,5005	3,4381	3,3881
9	5,1174	4,2565	3,8625	3,6331	3,4817	3,3738	3,2927	3,2296	3,1789
10	4,9646	4,1028	3,7083	3,4780	3,3258	3,2172	3,1355	3,0717	3,0204
11	4,8443	3,9823	3,5874	3,3567	3,2039	3,0946	3,0123	2,9480	2,8962
12	4,7472	3,8853	3,4903	3,2592	3,1059	2,9961	2,9134	2,8486	2,7964
13	4,6672	3,8056	3,4105	3,1791	3,0254	2,9153	2,8321	2,7669	2,7144
14	4,6001	3,7389	3,3439	3,1122	2,9582	2,8477	2,7642	2,6987	2,6458
15	4,5431	3,6823	3,2874	3,0556	2,9013	2,7905	2,7066	2,6408	2,5876
16	4,4940	3,6337	3,2389	3,0069	2,8524	2,7413	2,6572	2,5911	2,5377
17	4,4513	3,5915	3,1968	2,9647	2,8100	2,6987	2,6143	2,5480	2,4943
18	4,4139	3,5546	3,1599	2,9277	2,7729	2,6613	2,5767	2,5102	2,4563
19	4,3807	3,5219	3,1274	2,8951	2,7401	2,6283	2,5435	2,4768	2,4227
20	4,3512	3,4928	3,0984	2,8661	2,7109	2,5990	2,5140	2,4471	2,3928
21	4,3248	3,4668	3,0725	2,8401	2,6848	2,5727	2,4876	2,4205	2,3660
22	4,3009	3,4434	3,0491	2,8167	2,6613	2,5491	2,4638	2,3965	2,3419
23	4,2793	3,4221	3,0280	2,7955	2,6400	2,5277	2,4422	2,3748	2,3201
24	4,2597	3,4028	3,0088	2,7763	2,6207	2,5082	2,4226	2,3551	2,3002
25	4,2417	3,3852	2,9912	2,7587	2,6030	2,4904	2,4047	2,3371	2,2821
26	4,2252	3,3690	2,9752	2,7426	2,5868	2,4741	2,3883	2,3205	2,2655
27	4,2100	3,3541	2,9604	2,7278	2,5719	2,4591	2,3732	2,3053	2,2501
28	4,1960	3,3404	2,9467	2,7141	2,5581	2,4453	2,3593	2,2913	2,2360
29	4,1830	3,3277	2,9340	2,7014	2,5454	2,4324	2,3463	2,2783	2,2230
30	4,1709	3,3158	2,9223	2,6896	2,5336	2,4205	2,3343	2,2662	2,2107
40	4,0847	3,2317	2,8387	2,6060	2,4495	2,3359	2,2490	2,1802	2,1240
60	4,0012	3,1504	2,7581	2,5252	2,3683	2,2541	2,1665	2,0970	2,0401
120	3,9201	3,0718	2,6802	2,4472	2,2899	2,1750	2,0868	2,0164	1,9588
∞	3,8415	2,9957	2,6049	2,3719	2,2141	2,0986	2,0096	1,9384	1,8799

TABELA 9.2: Valores da amplitude total estudentizada (q_{Tabelado}) para uso no teste Tukey, ao nível de 5% de probabilidade.

n – número de tratamentos e n' – número de graus de liberdade do resíduo.

n	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
1	50,59	51,96	53,20	54,33	55,35	56,32	57,22	58,04	58,83	59,56
2	14,39	14,75	15,08	15,38	15,65	15,91	16,14	16,37	16,57	16,77
3	9,72	9,95	10,15	10,35	10,53	10,69	10,84	10,98	11,11	11,24
4	8,03	8,21	8,37	8,53	8,66	8,79	8,91	9,03	9,13	9,23
5	7,17	7,32	7,47	7,60	7,72	7,83	7,93	8,03	8,12	8,21
6	6,65	6,79	6,92	7,03	7,14	7,24	7,34	7,43	7,51	7,59
7	6,30	6,43	6,55	6,66	6,76	6,85	6,94	7,02	7,10	7,17
8	6,05	6,18	6,29	6,39	6,48	6,57	6,65	6,73	6,80	6,87
9	5,87	5,98	6,09	6,19	6,28	6,36	6,44	6,51	6,58	6,64
10	5,72	5,83	5,94	6,03	6,11	6,19	6,27	6,34	6,41	6,47
11	5,61	5,71	5,81	5,90	5,98	6,06	6,13	6,20	6,27	6,33
12	5,51	5,62	5,71	5,80	5,88	5,95	6,02	6,09	6,15	6,21
13	5,43	5,53	5,63	5,71	5,79	5,86	5,93	6,00	6,06	6,11
14	5,36	5,46	5,55	5,64	5,71	5,79	5,85	5,92	5,97	6,03
15	5,31	5,40	5,49	5,57	5,65	5,72	5,79	5,85	5,90	5,96
16	5,26	5,35	5,44	5,52	5,59	5,66	5,73	5,79	5,84	5,90
17	5,21	5,31	5,39	5,47	5,54	5,61	5,68	5,73	5,79	5,84
18	5,17	5,27	5,35	5,43	5,50	5,57	5,63	5,69	5,74	5,79
19	5,14	5,23	5,32	5,39	5,46	5,53	5,59	5,65	5,70	5,75
20	5,11	5,20	5,28	5,36	5,43	5,49	5,55	5,61	5,66	5,71
24	5,01	5,10	5,18	5,25	5,32	5,38	5,44	5,49	5,55	5,59
30	4,92	5,00	5,08	5,15	5,21	5,27	5,33	5,38	5,43	5,48
40	4,82	4,90	4,98	5,04	5,11	5,16	5,22	5,27	5,31	5,36
60	4,73	4,81	4,88	4,94	5,00	5,06	5,11	5,15	5,20	5,24
80	4,64	4,71	4,78	4,84	4,90	4,95	5,00	5,04	5,09	5,13
100	4,55	4,62	4,69	4,74	4,80	4,85	4,89	4,93	4,97	5,01

biles of Range and Studentized Range, Ann. Math. Stat. 31: 1122-1147).

n	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	17,97	26,98	32,82	37,03	40,41	43,12	45,40	47,35	49,07
2	6,09	8,33	9,80	10,98	11,74	12,44	13,03	13,54	13,99
3	4,50	5,91	6,83	7,50	8,04	8,48	8,85	9,13	9,46
4	3,93	5,04	5,76	6,29	6,71	7,05	7,35	7,60	7,83
5	3,64	4,60	5,22	5,67	6,03	6,33	6,58	6,80	7,00
6	3,46	4,34	4,90	5,31	5,63	5,90	6,12	6,32	6,49
7	3,34	4,17	4,63	5,06	5,36	5,61	5,82	6,00	6,16
8	3,26	4,04	4,53	4,89	5,17	5,40	5,60	5,77	5,92
9	3,20	3,95	4,42	4,76	5,02	5,24	5,43	5,60	5,74
10	3,15	3,88	4,33	4,65	4,91	5,12	5,31	5,46	5,60
11	3,11	3,82	4,26	4,57	4,82	5,03	5,20	5,35	5,49
12	3,06	3,77	4,20	4,51	4,75	4,95	5,12	5,27	5,40
13	3,03	3,74	4,15	4,45	4,69	4,89	5,05	5,19	5,32
14	3,01	3,70	4,11	4,41	4,64	4,83	4,99	5,13	5,25
15	3,00	3,67	4,08	4,37	4,60	4,78	4,94	5,08	5,20
16	2,98	3,65	4,05	4,33	4,56	4,74	4,90	5,03	5,15
17	2,97	3,63	4,02	4,30	4,52	4,71	4,86	4,99	5,11
18	2,96	3,61	4,00	4,28	4,50	4,67	4,82	4,96	5,07
19	2,96	3,59	3,98	4,25	4,47	4,65	4,79	4,92	5,04
20	2,95	3,58	3,96	4,23	4,45	4,62	4,77	4,90	5,01
24	2,92	3,53	3,90	4,17	4,37	4,54	4,68	4,81	4,92
30	2,89	3,49	3,85	4,10	4,30	4,46	4,60	4,72	4,82
40	2,86	3,44	3,79	4,04	4,23	4,39	4,52	4,64	4,74
60	2,83	3,40	3,74	3,98	4,16	4,31	4,44	4,55	4,65
80	2,80	3,36	3,69	3,92	4,10	4,24	4,36	4,47	4,56
100	2,77	3,31	3,63	3,86	4,03	4,17	4,29	4,39	4,47

Esta tabela foi adaptada a partir de resultados de H. Leon Harter (Ta-