



Universidade Estadual Paulista
“Júlio de Mesquita Filho”
Campus de Guaratinguetá

FLÁVIA CRISTINA ZENITH FERREIRA

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO E DA RESISTÊNCIA À
CORROSÃO DE ELETRODEPÓSITOS DE LIGAS ZnFe E ZnFeCo PARA
PROTEÇÃO DE AÇO**

Guaratinguetá

2012

FLÁVIA CRISTINA ZENITH FERREIRA

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO E DA RESISTÊNCIA À
CORROSÃO DE ELETRODEPÓSITOS DE LIGAS ZnFe E ZnFeCo PARA
PROTEÇÃO DE AÇO**

Dissertação apresentada à Faculdade de
Engenharia do Campus de Guaratinguetá,
Universidade Estadual Paulista, para a obtenção
do título de Mestre em Engenharia Mecânica na
área de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Roberto Zenhei Nakazato

Guaratinguetá

2012

Ferreira, Flávia Cristina Zenith

F383e Estudo do comportamento eletroquímico e da resistência a corrosão de eletrodepósitos de ligas ZnFe e ZnFeCo para proteção de aço / Flávia Cristina Zenith Ferreira. – Guaratinguetá : [s.n.], 2012

80 f. : il.

Bibliografia: f. 72-76

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2012

Orientador: Prof. Dr. Roberto Zenhei Nakazato

1. Eletrodeposição 2. Ligas de zinco I. Título

CDU 621.357

FLÁVIA CRISTINA ZENITH FERREIRA

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“MESTRE EM CIÊNCIAS”

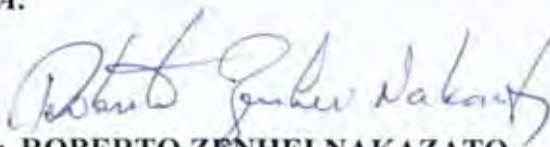
PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA: MATERIAIS

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

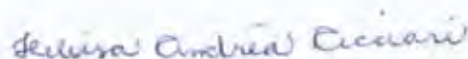


Prof. Dr. José Antonio Perrella Balestieri
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. ROBERTO ZENHEI NAKAZATO
Orientador / Unesp-Feg



Prof. Dr. HELOÍSA ANDRÉA ACCIARI
Unesp-Feg



Prof. Dr. ALAIN LAURENT MARIE ROBIN
DMAR-EEL/USP

Agosto de 2012

DADOS CURRICULARES
FLÁVIA CRISTINA ZENITH FERREIRA

NASCIMENTO 13.05.1975 – Bom Sucesso /MG

FILIAÇÃO José Ferreira da Mata
Zélia Zenith Ferreira

1996 / 1999 Curso de Graduação em Química
Universidade Vale do Rio Verde de Três Corações - UNINCOR

2000/ 2001 Curso de Especialização em Química
Universidade Federal de Lavras - UFLA

Dedico este trabalho ao meu querido pai, que mesmo estando num mundo tão distante é uma presença muito forte na minha existência.

À minha mãe, por ter me deixado o exemplo de força e generosidade.

Às minhas irmãs, cunhados e sobrinhas por terem entendido minha ausência durante a elaboração deste trabalho. Muito obrigada por terem feito a minha parte.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a existência, por ter a possibilidade de estar aprendendo, sempre.

Ao Prof. Dr. Roberto Zenhei Nakazato pela paciência e confiança na orientação deste trabalho.

A todo o Departamento de Física e Química, em especial, José Wilson de Jesus Silva, Heloísa Andréa Acciari, Conceição Aparecida Matsumoto Dutra, Dimas Luiz Torres. Agradeço pela ajuda nos momentos de dúvida.

Ao Prof. Dr. Rogério de Oliveira Hein do Departamento de Materiais e Tecnologia por conceder a utilização dos equipamentos e pelas análises de MEV/ EDS.

Aos funcionários da seção de Pós-Graduação Regina Célia Galvão F. Alves, Sidney Eustáquio Ramos Rabelo, Maria Cristina Silva de Oliva e Juliana Casella pela atenção e informações concedidas.

Aos funcionários da biblioteca, especialmente, à Ana Maria Ramos Antunes pela revisão do texto e adequação às normas de publicação vigentes.

Ao Conselho da Pós-Graduação, Reitoria e PROAP pela verba concedida à participação do Congresso Internacional de Corrosão - INTERCORR.

Aos professores e funcionários da EEL/ USP, em especial ao Prof. Dr. Paulo Atsushi Suzuki pelas análises de raios X.

Aos meus chefes e aos amigos da Escola de Especialistas de Aeronáutica pelas colaborações durante todas as etapas da realização deste trabalho.

Aos meus amigos queridos Carlos Eduardo Tupinambá Macedo, Carlos Eduardo Silva de Amorim, Carlos Alberto Babboni, Maria Gabriela Ranieri, Maurício Cavalca Tavares, Marisa Helena de Oliveira Silva, Elson de Campos, Kamila e Leo. A minha gratidão pela valiosa colaboração com livros, aulas, traduções, artigos, incentivo e companhia nas árduas horas de estudo.

Aos meus amigos Leandro de Oliveira Sodré, Alexandre José Rodrigues, Silvia Helena Canettieri Rubez, Maria Sônia Figueiredo Valim e Fernanda Marçola pela convivência carinhosa, incentivo e amizade.

Aos meus vizinhos, Valter Tetsuo Kurita e Fabrícia Cristine Braga Kurita, pelo apoio logístico, compartilhando comigo o seu acesso à internet.

E, especialmente, ao amigo Edwalds Marques Júnior, pela revisão de português.

À Fundunesp pelo apoio financeiro (Processo 01286/11 – DPF).

“Na comunidade aprendente, onde todos se relacionam com todos e todos, ao trocarem, aprendem uns com outros. Aprender é muito mais que um ato intelectual de apropriação de saberes acumulados e tradicionalizados. Aprender é um ato vital, é uma comunhão de vidas, de interesses e de destino, é um jogo de relações pessoais e sociais nas quais todas as dimensões da vida emergem e se articulam entre si, ora em tensão, ora em harmonia, mas sempre dentro de um dinamismo de troca em todas as direções.”

Paulo Freire

FERREIRA, F.C.Z. **Estudo do comportamento eletroquímico e da resistência à corrosão de eletrodepósitos de ligas ZnFe e ZnFeCo para proteção de aço.** 2012. 80f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2012.

RESUMO

Este trabalho abordou a investigação da variação de alguns parâmetros de eletrodeposição na obtenção de revestimentos de ligas ZnFe e ZnFeCo com a finalidade de proteção anticorrosiva para o aço. Tais revestimentos foram obtidos galvanostaticamente em soluções ácidas de cloreto. Inicialmente determinou-se a concentração ideal do complexante citrato na solução de eletrodeposição. A seguir fez-se uma investigação da influência da concentração de zinco e da densidade de corrente aplicada na obtenção dos eletrodepósitos das ligas binária e ternária. Os ensaios de dissolução potenciodinâmica e galvanostática revelaram que os revestimentos de liga ZnFe e ZnFeCo obtidos em baixas concentrações de Zn^{2+} apresentaram teores elevados de ferro, com a presença de picos de corrente deslocados em relação aos picos de corrente dos metais puros, indicando a formação de ligas. Observou-se também enriquecimento de ferro na liga quando maiores densidades de corrente foram aplicadas ao sistema. As análises de microscopia MEV/EDS e difração de raios X confirmaram os resultados obtidos nos ensaios eletroquímicos. Quando os eletrodepósitos foram obtidos em concentrações mais elevadas de Zn^{2+} as imagens mostraram grãos semelhantes aos hexagonais, característicos do zinco puro, bem como a presença de linhas indicativas da presença da fase η do zinco no difratograma de raios X. A diminuição da concentração de Zn^{2+} na solução de eletrodeposição resultou no aumento do teor de ferro e consequentemente, houve uma diminuição gradual no tamanho dos grãos. Os difratogramas apresentaram distorção da fase η devido à maior incorporação de átomos de ferro na rede cristalina do zinco. Para a liga ZnFeCo o efeito da concentração de Zn^{2+} e da densidade de corrente foram bastante semelhantes aos observados para a liga binária. A presença de Co^{2+} na solução de eletrodeposição favoreceu uma maior incorporação de ferro na liga ternária, quando comparada às mesmas concentrações de Zn^{2+} empregada na obtenção da liga binária. Com a presença de cobalto na liga os revestimentos apresentaram-se nodulares e os grãos foram ficando mais finos à medida que o teor de ferro e cobalto aumentava no revestimento. Os resultados dos ensaios de resistência à corrosão em NaCl 0,6 mol/L indicaram que para as ligas ZnFe obtidas em soluções com diferentes concentrações de citrato, praticamente, não mostraram variação do potencial de corrosão

(E_{corr}), sendo que a densidade de corrente de corrosão (j_{corr}) foi menor para concentrações de citrato mais elevadas. Os eletrodepósitos de ligas ZnFe e ZnFeCo revelaram valores mais positivos de E_{corr} com o aumento do teor de elemento de liga no revestimento. As menores densidades de corrente de corrosão foram observadas para os eletrodepósitos com teores de ferro entre 3% a 23%, tanto nos revestimentos de liga binária quanto de liga ternária, indicando maior resistência à corrosão no meio em questão.

PALAVRAS-CHAVE: Eletrodeposição. Ligas de zinco. Codeposição anômala. Corrosão.

FERREIRA, F.C.Z. **Study of electrochemical behavior and corrosion resistance of electrodeposited alloys and ZnFe ZnFeCo for protection of steel.** 2012. 80f. Dissertation (Master in Mechanical Engineering) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2012.

ABSTRACT

This work was intended to investigate the variation of some parameters of electrodeposition, in obtaining ZnFe and ZnFeCo alloy coatings, in order to protect the steel against corrosion. Such coatings were obtained under galvanostatic conditions in chloride acid baths. First, the ideal citrate concentration was determined in the electrodeposition bath. Next, an investigation about the influence on zinc concentration and applied current density was carried out in order to obtain binary and ternary alloy coatings. Tests of potentiodynamic and galvanostatic dissolution revealed that coatings of ZnFe and ZnFeCo alloy, which were obtained in low zinc concentration, showed high iron contents, through typical potential peak displacements. There was also an increase in iron percentage when higher current density was applied to the system. SEM/EDS and XRD analyses confirmed the results obtained in electrochemical tests. When the coatings were obtained in higher zinc concentration, the images showed hexagonal grains, as well as characteristic lines presence of zinc η -phase in x-ray diffractogram. Zinc concentration decrease in electrodeposits solution resulted in iron content increase and then there was a gradual grains refinement. Diffractograms patterns presented distortion in zinc η -phase due to higher annexation of iron atoms in the zinc crystal lattice. The effects of zinc concentration and current density for the ternary alloy were similar to those for the binary alloy. There was an increase of iron percentage in the ternary alloy when compared to the binary alloy, after adding cobalt to the electrodeposition bath. The iron and cobalt in the zinc crystal lattice caused the η -phase distortion. When the cobalt was added to the alloy coating, the images SEM showed nodular grains. The increase of cobalt and iron in the alloy coating resulted in XRD patterns which are typical in amorphous structures. The results of corrosion resistance tests in 0.6 mol/L NaCl indicated that for alloys ZnFe obtained in solutions with different citrate concentrations did not show significant corrosion potential (E_{corr}) variation and the corrosion current density (j_{corr}) was smaller for high citrate concentrations. The electrodeposits of ZnFe and ZnFeCo alloys revealed more positive values of E_{corr} by increasing the alloy element content in the coating. The smallest corrosion current density were observed for the electrodeposits with iron contents 3% to 23%, in both binary

and ternary alloy coatings, indicating a greater corrosion resistance in the environment concerned.

KEY-WORDS: Electrodeposition. Zinc alloy. Anomalous codeposition. Corrosion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-	Proteção galvânica do aço por revestimento de zinco.....	22
Figura 2-	Esquema da dupla camada elétrica.....	27
Figura 3-	Esquema de deposição direta e indireta.....	28
Figura 4-	Esquema de montagem dos eletrodos de cobre e de carbono vítreo para os ensaios eletroquímicos.....	37
Figura 5-	Esquema de célula eletroquímica utilizada nos ensaios de voltametria e de dissolução galvanostática.....	38
Figura 6-	Imagem da célula eletroquímica utilizada nos ensaios de polarização potenciodinâmica.....	39
Figura 7-	Curva cronopotenciométrica	40
Figura 8-	(a) Perturbação de potencial / tempo aplicado e (b) resposta de corrente / potencial obtidos na técnica de voltametria cíclica.....	42
Figura 9-	Curvas de polarização potenciodinâmicas para ligas com diferentes comportamentos eletroquímicos: (1) passiváveis; (2) pseudo passiváveis; (3) não passiváveis.....	43
Figura 10-	Fluxograma da preparação dos corpos de prova para os ensaios eletroquímicos.....	45
Figura 11-	Fluxograma da preparação dos corpos de prova para as técnicas de caracterização.....	46
Figura 12-	Voltametria cíclica realizada em velocidade de varredura de 25 mV/s a partir da solução de eletrodeposição contendo 0,20 mol/L de íons Fe^{2+} e variação da concentração de íons citrato.....	48
Figura 13-	(a) Gráfico da corrente de pico catódica (j_p) e (b) do correspondente potencial de pico (E_p) pela raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$).....	48
Figura 14-	Voltamogramas obtidos em solução de dissolução Na_2SO_4 + EDTA a 5mV/s para eletrodepósitos de ferro e liga ZnFe, eletrodepositados a -15mA/cm^2 sobre carbono vítreo a partir da solução A.....	49

Figura 15- Curvas de dissolução galvanostática obtidas em solução de dissolução Na_2SO_4 + EDTA a 5mV/s para eletrodepósitos de ferro e liga ZnFe eletrodepositados sobre carbono vítreo a partir da solução A.....	49
Figura 16- Imagens de MEV correspondentes aos eletrodepósitos de liga ZnFe obtidos a partir da solução de eletrodeposição A.....	51
Figura 17- Difratomogramas de raios X de eletrodepósitos de ligas ZnFe eletrodepositados a -15 mA/cm ² sobre cobre a partir da solução A.....	51
Figura 18- Voltamogramas obtidos em solução de dissolução Na_2SO_4 + EDTA a 5mV/s para eletrodepósitos de liga ZnFe eletrodepositados a -15mA/cm ² sobre cobre a partir da solução B, com diferentes concentrações de Zn^{2+}	52
Figura 19- Curvas de dissolução galvanostática obtidas em solução de dissolução Na_2SO_4 + EDTA a 5mV/s para eletrodepósitos de liga ZnFe eletrodepositados a -15mA/cm ² sobre cobre a partir da solução B.....	55
Figura 20- Voltamogramas obtidos em solução de dissolução Na_2SO_4 + EDTA a 5mV/s para eletrodepósitos de liga ZnFe eletrodepositados a -20mA/cm ² sobre cobre a partir da solução B, com diferentes concentrações de Zn^{2+}	55
Figura 21- Curvas de dissolução galvanostática obtidas em solução de dissolução Na_2SO_4 + EDTA a 5mV/s para eletrodepósitos de liga ZnFe eletrodepositados a -20mA/cm ² sobre cobre a partir da solução B.....	56
Figura 22- Imagem de MEV do substrato de cobre sem revestimento.....	56
Figura 23- Imagens de MEV para os eletrodepósitos de liga ZnFe obtidos a partir da solução B, sendo (a) [Zn^{2+}] 0,40 mol/L, (b) [Zn^{2+}] 0,20 mol/L, (c) [Zn^{2+}] 0,18 mol/L, (d) [Zn^{2+}] 0,16 mol/L, (e) [Zn^{2+}] 0,13 mol/L e (f) [Zn^{2+}] 0,10 mol/L.....	57
Figura 24- Difratomogramas de raios X de eletrodepósitos de ligas ZnFe obtidos a -15 mA/cm ² sobre cobre a partir de solução B, com variação da concentração de Zn^{2+}	59
Figura 25- Voltamogramas obtidos em solução de dissolução Na_2SO_4 + EDTA a 5mV/s para eletrodepósitos de liga ZnFeCo eletrodepositados a 5mA/cm ² sobre cobre a partir da solução C, com variação na concentração de Zn^{2+}	61
Figura 26- Voltamogramas obtidos em solução de dissolução Na_2SO_4 + EDTA a 5mV/s para eletrodepósitos de liga ZnFeCo eletrodepositados a -15mA/cm ² sobre cobre a partir da solução C, com variação na concentração de Zn^{2+}	61

Figura 27-	Voltamogramas obtidos em solução de dissolução $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{EDTA}$ $5\text{mA}/\text{cm}^2$ para eletrodepósitos de liga ZnFeCo eletrodepositados a $-30\text{ mA}/\text{cm}^2$ sobre cobre a partir da solução C, com variação na concentração de Zn^{2+}	62
Figura 28-	(a) Imagem de MEV e (b) DRX da liga ZnFeCo obtida a partir solução C cuja concentração de íons Zn^{2+} é $0,40\text{ mol/L}$	63
Figura 29-	(a) Imagem de MEV e (b) DRX de eletrodepósitos de liga ZnFeCo obtidos a partir solução C cuja concentração de íons Zn^{2+} é $0,20\text{ mol/L}$	64
Figura 30-	(a) Imagem de MEV e (b) DRX de eletrodepósitos de liga ZnFeCo obtidos a partir da solução C cuja concentração de íons Zn^{2+} é $0,13\text{ mol/L}$	64
Figura 31-	Curvas de polarização potenciodinâmicas realizadas em solução de NaCl $0,6\text{ mol/L}$ para os eletrodepósitos de liga ZnFe obtidos de soluções de eletrodeposição A, com diferentes concentrações de citrato.....	66
Figura 32-	Curvas de polarização potenciodinâmicas realizadas em solução de NaCl $0,6\text{ mol/L}$ para os eletrodepósitos de liga ZnFe obtidos de soluções de eletrodeposição B, com diferentes concentrações de Zn^{2+}	67
Figura 33-	Curvas de polarização potenciodinâmicas realizadas em solução de NaCl $0,6\text{ mol/L}$ para os eletrodepósitos de liga ZnFeCo obtidos a partir de soluções de eletrodeposição C, com diferentes concentrações de Zn^{2+}	69
Figura 34-	Diagramas de fases da liga ZnCo.....	77
Figura 35-	Diagramas de fases da liga ZnFe.....	77
Figura 36-	Curvas de distribuição das espécies de ácido cítrico em função do pH.....	78
Figura 37-	Curvas de distribuição das espécies de EDTA em função do pH.....	79

LISTA DE TABELAS

TABELA 1	Reagentes utilizados para a preparação das soluções.....	35
TABELA 2	Composição das soluções de eletrodeposição.....	37
TABELA 3	Eficiências catódicas para os eletrodepósitos de ferro e liga ZnFe obtidos de soluções com diferentes concentrações de citrato.....	48
TABELA 4	Valores de 2θ obtidos dos DRX do zinco puro e dos eletrodepósitos de liga ZnFe eletrodepositados a -15 mA/cm^2 a partir de soluções contendo diferentes concentrações de citrato.....	52
TABELA 5	Valores de potenciais de corrosão (E_{corr}) e de densidades de corrente de corrosão (j_{corr}) obtidas nas curvas de polarização potenciodinâmicas para os eletrodepósitos de ligas ZnFe.....	66
TABELA 6	Valores de potenciais de corrosão (E_{corr}) e de densidades de corrente de corrosão (j_{corr}) obtidas nas curvas de polarização para os eletrodepósitos de ligas ZnFe obtidos da solução B.....	68
TABELA 7	Valores de potenciais de corrosão (E_{corr}) e de densidades de corrente de corrosão (j_{corr}) obtidas nas curvas de polarização para os eletrodepósitos de ligas ZnFeCo.....	69

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	INTRODUÇÃO.....	19
1.1	Justificativa do trabalho.....	19
1.2	Objetivos do trabalho.....	20
1.3	Considerações gerais.....	20
1.3.1	Proteção anticorrosiva	20
1.4	Breve histórico da eletrodeposição de metais e ligas metálicas.....	24
1.4.1	Eletrodeposição de revestimentos protetores.....	24
1.4.1.1	Estágios iniciais da eletrodeposição.....	26
1.4.1.2	Parâmetros que influenciam na eletrodeposição.....	29
1.5	Eletrodeposição de ligas metálicas.....	30
1.5.1	Teorias propostas.....	30
1.5.2	Particularidades das ligas de zinco com metais do grupo do ferro.....	32
CAPÍTULO 2	MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
2.1	Reagentes e soluções.....	35
2.2	Materiais utilizados.....	37
2.2.1	Eletrodos.....	37
2.2.1.1	Eletrodo de trabalho.....	37
2.2.1.2	Eletrodo de referência.....	38
2.2.1.3	Eletrodo auxiliar.....	38
2.2.2	Células eletroquímicas.....	38
2.2.3	Equipamentos.....	39
2.3	Métodos experimentais.....	40
2.3.1	Técnicas eletroquímicas.....	40
2.3.1.1	Cronopotenciometria ou método galvanostático.....	40
2.3.1.2	Votametria cíclica e voltametria linear.....	41
2.3.1.3	Curvas de polarização potenciodinâmicas.....	42
2.3.2	Técnicas de caracterização.....	43
2.3.2.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS).....	43

2.3.2.2	Difratometria de raios X (DRX).....	44
2.3.3	Procedimento experimental.....	44
2.3.3.1	Estudos eletroquímicos.....	44
2.3.3.2	Estudos de caracterização por MEV e DRX.....	45
2.3.3.3	Cálculo da eficiência catódica na eletrodeposição dos revestimentos.....	46
2.3.3.4	Estudos de resistência à corrosão.....	46
CAPÍTULO 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....		47
3.1	Estudo dos eletrodepósitos da liga ZnFe.....	47
3.1.1	Variação da concentração do íon citrato.....	47
3.1.2	Caracterização morfológica e análise de DRX.....	50
3.1.3	Variação da densidade de corrente e da razão Zn^{2+}/Fe^{2+}	53
3.1.4	Caracterização morfológica dos eletrodepósitos de liga ZnFe.....	56
3.1.5	Análise de difração de raios X.....	58
3.2	Estudo de eletrodepósitos de ligas ZnFeCo.....	60
3.2.1	Variação da densidade de corrente e da concentração Zn^{2+} / Fe^{2+}	60
3.2.2	Caracterização morfológica e análise de difração de raios X.....	62
3.3	Estudos de resistência à corrosão.....	64
3.3.1	Análise das curvas de polarização potenciodinâmicas para os eletrodepósitos de liga ZnFe obtidos a partir da solução de eletrodeposição A, com diferentes concentrações de citrato.....	65
3.3.2	Análise das curvas de polarização potenciodinâmicas para os eletrodepósitos de liga ZnFe obtidos a partir de soluções de eletrodeposição B, com diferentes concentrações de Zn^{2+}	66
3.3.3	Análise das curvas de polarização potenciodinâmicas para eletrodepósitos de liga ZnFeCo obtidos a partir da solução de eletrodeposição C, com diferentes concentrações de Zn^{2+}	68
CAPÍTULO 4 CONCLUSÕES.....		70
REFERÊNCIAS		72

APÊNDICE A	Diagramas de fases das ligas ZnFe e ZnCo obtidas por fusão....	77
APÊNDICE B	Distribuição das espécies de ácido cítrico em função do pH da solução.....	78
APÊNDICE C	Curvas de distribuição das espécies do EDTA.....	79

CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO

1.1 Justificativa do trabalho

O interesse e utilização por revestimentos de zinco e ligas de zinco como proteção anticorrosiva para o aço teve um crescimento considerável principalmente a partir da década de 80. Tal fato ocorreu pela necessidade de se encontrar revestimentos mais resistentes à corrosão e também como alternativa para os revestimentos de cádmio eletrodepositados, nocivo à saúde humana e com restrições cada vez maiores na legislação ambiental.

Revestimentos de zinco e ligas de zinco com metais do grupo do ferro são utilizados em grande escala, principalmente na indústria automotiva, por apresentarem excelente resistência à corrosão atmosférica, facilidade em se ligar quimicamente ao ferro protegendo-o catodicamente e também devido ao baixo custo da matéria prima. Eles podem ser obtidos através de codeposição anômala e as composições destes revestimentos podem ser alteradas através da mudança nos parâmetros de eletrodeposição e também na composição química da solução de eletrodeposição (MARQUES, 2008).

Tais revestimentos se comportam como metais de sacrifício para o aço e a proteção ocorre fornecendo um revestimento resistente, aderente e dificultando o contato do aço com o ambiente corrosivo. Caso o revestimento seja danificado e o aço exposto, ocorrerá a proteção por barreira, precipitando hidróxidos e óxidos de zinco, formando uma barreira protetora bastante efetiva em termos de resistência à corrosão, uma vez que os produtos de corrosão do zinco formados na área danificada preencherão a superfície exposta do aço (TICIANELLI; GONZÁLES, 1998; LODHI et al., 2009; TOWNSEND, 1991).

As ligas binárias ZnNi, ZnCo e ZnFe já estão em uso na indústria há algum tempo, porém, as ligas ternárias ZnFeCo ainda são objeto de estudo e há poucas publicações relacionadas às suas propriedades, ao mecanismo e aos parâmetros de eletrodeposição (LODHI, 2007a).

Esta dissertação, portanto, apresenta um estudo do comportamento eletroquímico e das características morfológicas relacionadas à variação de alguns parâmetros na obtenção dos eletrodepósitos da liga ZnFe e ZnFeCo.

1.2 Objetivos

Este trabalho teve como objetivos:

Estudar o efeito de íon citrato na eletrodeposição do ferro e de ligas ZnFe.

Estudar o comportamento eletroquímico dos eletrodepósitos das ligas ZnFe e ZnFeCo obtidos galvanostaticamente.

Estudar as características morfológicas e a composição dos eletrodepósitos de liga ZnFe e ZnFeCo obtidos a partir de soluções contendo diferentes concentrações de Zn^{2+} .

Estudar a resistência à corrosão de eletrodepósitos das ligas ZnFe e ZnFeCo em solução de NaCl.

1.3 Considerações gerais

1.3.1 Proteção anticorrosiva

Quase todos os metais são encontrados na natureza na forma de óxidos, hidróxidos, sulfetos, cloretos, etc.. Para se extrair os metais puros desses compostos uma grande quantidade de energia, térmica ou elétrica, é despendida. Consequentemente, a instabilidade termodinâmica apresentada por quase todos os metais faz com que eles tenham uma tendência natural em sofrer degradação através de reações com o meio em que se encontram (MARQUES, 2008).

A corrosão de metais é definida como a deterioração por ação química ou eletroquímica, aliada ou não a esforços mecânicos, em que acontece a transformação do metal em uma espécie oxidada através da perda de elétrons. A consequência dessa deterioração é a modificação das propriedades e características dos materiais, tais como, propriedades mecânicas, desgaste, fragilização ou modificações estruturais tornando o material inadequado ao uso (GENTIL, 2011).

Os processos corrosivos são classificados, de forma geral, em corrosão química e corrosão eletroquímica, sendo a segunda a mais comum e ocorrendo em mais de 95% dos casos. Ocorrem em meios úmidos através da formação de uma pilha em que os elétrons são produzidos em uma região anódica e consumidos em uma região catódica, através de reações de oxirredução. Quando dois metais ou ligas metálicas entram em contato e, ao mesmo tempo, são expostos a um eletrólito, ocorrerá esse tipo de corrosão. O metal menos nobre oxida, enquanto sobre o metal mais nobre ocorre o processo de redução. A taxa de ataque galvânico vai depender da razão entre as áreas catódicas e anódicas. Um anodo pequeno, em relação ao catodo, será corroído mais rapidamente que um anodo grande. Isso

ocorre, pois a taxa de corrosão depende da densidade de corrente. Consequentemente, em uma área pequena, haverá alta densidade de corrente (RAMANATHAN, 1995).

Quanto ao tipo, a corrosão é classificada como uniforme quando toda a superfície do metal é atacada uniforme e progressivamente diminuindo a espessura do material; localizada é quando a corrosão ocorre apenas em alguns locais da superfície metálica e, neste caso, recebe classificações específicas quanto à forma que se apresenta, tais como, corrosão por pite, corrosão alveolar, corrosão filiforme, etc. (GENTIL, 2011).

A falta de homogeneidade na microestrutura dos metais é a principal consequência do surgimento de regiões catódicas e anódicas nas superfícies metálicas. Ocorrem através do fluxo de elétrons entre essas áreas em consequência de deformação superficial, de gradientes de temperatura ou de regiões mais ativas, tais como os contornos de grãos e inclusões. No caso de ligas metálicas, a heterogeneidade ocorre também devido a composições variadas, gradientes de concentração, inclusões e regiões mais ricas no elemento mais nobre (RAMANATHAN, 1995).

Segundo Ticianelli e Gonzáles (1998), existem diversas maneiras de proteger os metais para minimizar os efeitos da corrosão. Algumas delas estão citadas a seguir:

- Revestimento do material metálico com tintas ou filmes de outros metais mais nobres (ou menos nobres), aplicados por eletrodeposição ou outros métodos;
- Adição de inibidores de corrosão ao meio eletrolítico;
- Proteção anódica/catódica;
- Passivação.

Proteger catodicamente um metal significa eliminar artificialmente as áreas anódicas da superfície metálica fazendo com que toda a superfície tenha comportamento catódico e, consequentemente, eliminando o fluxo de corrente elétrica entre o anodo e o catodo.

Uma das maneiras de proteger catodicamente um metal é empregar um par galvânico em que o metal a ser protegido é conectado eletricamente a outro metal com maior potencial de oxidação no meio em questão. O metal mais suscetível à oxidação cede elétrons protegendo o primeiro metal contra a corrosão. O metal que oxida é chamado de metal de sacrifício e a Figura 1 representa este tipo de proteção. O zinco, o magnésio e o alumínio são comumente utilizados com este propósito (GENTIL, 2011).

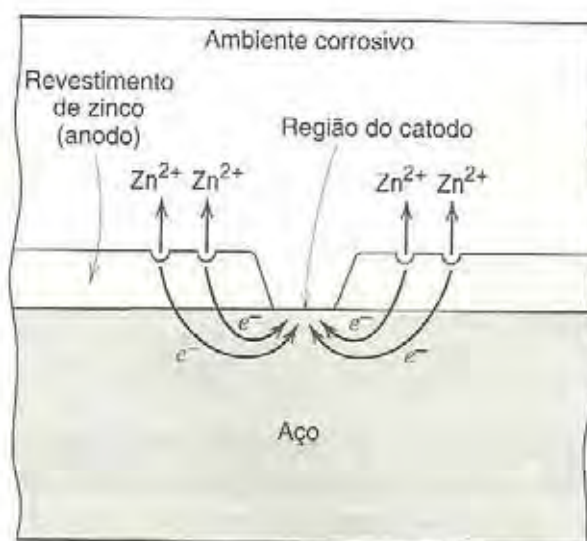


Figura 1 - Proteção galvânica do aço por revestimento de zinco (GENTIL, 2011).

Em revestimentos de zinco, além da proteção catódica, ocorre também a proteção por barreira através da passivação do zinco. Em meio aquoso, o produto inicial de corrosão formado é o Zn(OH)_2 , que exerce a função de barreira e é um mau condutor. Quando o revestimento é de zinco puro ou de ligas com baixos teores de elementos de adição, a camada de hidróxido se desidrata rapidamente formando ZnO , que é volumoso, menos aderente e com baixa capacidade isolante. Em teores de elementos de adição mais elevados, ocorre um aumento da estabilidade da camada de hidróxido que evita a formação de ZnO e posteriormente, formação de ZnOHCl . A passivação do substrato pode ocorrer também através da dissolução seletiva do zinco, deixando sobre a superfície os elementos mais nobres (LODHI et al., 2009).

Na prática industrial, a proteção catódica é reforçada pela conversão química na superfície metálica. Hoje se estuda a aplicação de oxi-ânions como, por exemplo, tungstato, molibdato, vanadato e também o cromo III para substituir o cromo VI que é tóxico e está deixando de ser utilizado (GENTIL, 2011; DUTRA, 2010).

A corrosão é um permanente desafio ao homem, levando-o a desenvolver pesquisas constantes de técnicas anticorrosivas à medida que a tecnologia avança. Nos últimos anos, uma das mudanças mais significativas em relação ao aço como elemento estrutural foi a utilização de revestimentos com zinco para situações que exigem uma resistência à corrosão mais pronunciada. A aplicação de ligas de zinco como revestimento protetor anticorrosivo do aço começou a ser utilizada, principalmente, na indústria automotiva (KANANI, 2004).

Este setor da indústria teve sua pior fase entre os anos 60 e 80, na América do Norte. Proprietários de veículos particulares apontaram a reduzida durabilidade dos componentes de veículos em termos de corrosão, especificamente, na carroceria. O crescimento constante da frota de veículos nos últimos anos acarretou, conseqüentemente, um aumento nas pesquisas em busca de materiais mais resistentes, mudanças nos processos de produção e especificações de produtos para que os veículos tivessem maior qualidade (MARQUES, 2008).

A indústria de revestimentos para ferro e aço consome cerca de 60% da produção mundial de zinco para a aplicação de revestimentos de zinco e ligas de zinco com finalidade anticorrosiva devido à singularidade deste metal ter aptidão em se tornar camada de sacrifício quando colocado junto ao aço. Em termos de corrosão, o zinco, apesar de ser mais eletronegativo do que o aço ($E^{\circ}_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}} = -0,76\text{V/ENH}$ e $E^{\circ}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44\text{V/ENH}$), apresenta, na maioria dos meios naturais, taxas de corrosão inferiores ao aço. Dependendo da uniformidade, espessura, densidade e composição exigida, este revestimento pode ser aplicado sobre o substrato através de diferentes métodos. Os revestimentos obtidos por eletrodeposição são uniformes, mais finos e, em alguns casos, brilhantes, sendo, por isso, superiores aos processos de zincagem por imersão a quente em que a espessura da camada é irregular e pouco controlada (MARQUES, 2008).

Revestimentos mais resistentes à corrosão podem ser obtidos, adicionando-se aos depósitos de zinco, elementos de liga, tais como Co, Ni, Fe, Sn e Cr, resultando na formação de ligas sobre o substrato (PORTER, 1991; GEDULD, 1982; SILVA; COSTA; LIMA NETO, 2001). Tais metais, utilizados como elementos de adição, alteram o potencial de redução do revestimento, aproximando-o do potencial do aço, retardando a sua dissolução, mantendo-o menos ativo que a camada de zinco puro, aumentando o seu tempo de vida e ainda mantendo as propriedades de metal de sacrifício (CHANDRASEKAR; SRINIVASAN; PUSHPAVANAM, 2008). A incorporação de elementos, principalmente, do grupo do ferro (Ni, Zn, Co) às ligas de zinco atribui boas características de ductibilidade, soldabilidade, maleabilidade, aderência à pintura e resistência à corrosão, propriedades essas, menos definidas no zinco puro eletrodepositado e galvanizado a quente (LIMA NETO, et al., 2002). Portanto, a eletrodeposição de ligas de zinco com metais do grupo do ferro está sendo bastante estudada como revestimento para o aço. Além da importância industrial, têm despertado também grande interesse acadêmico, pois há uma escassez na literatura especializada no que se refere ao mecanismo de formação e comportamento eletroquímico dessas ligas (LODHI, 2007a).

1.4 Breve histórico da eletrodeposição de metais e ligas metálicas

A história da galvanização está intrinsecamente ligada à eletrodeposição de metais individuais e pode-se considerar que tenha surgido concomitantemente com as descobertas de Alexandre Volta, relacionadas à energia produzida por reações químicas. Suas pesquisas com a eletricidade se deram a partir de 1799 e levou boa parte dos pesquisadores da época a voltar as atenções para experimentos com eletrodeposições metálicas. Porém, com procedimentos precários, as eletrodeposições metálicas apresentavam características que não sugeriam uma produção industrial. Por aproximadamente 40 anos, a eletrólise ficou sendo apenas uma curiosidade científica e se resumia basicamente na galvanização envolvendo a eletrodeposição de cobre a partir de soluções de sais simples de cobre.

O grande salto se deu em 1840 quando um cirurgião inglês, John Wright, descobriu que o uso de soluções de eletrodeposição contendo cianetos produzia depósitos coerentes e compactos e, com isso, vendeu o direito de patente à G.R. Elkington e H. Elkington. Na mesma época Ruolz, um galvanizador francês, conseguiu várias deposições com o ouro, o cobre, o zinco, o chumbo e outros metais e, então, patenteou sua descoberta.

Essas pesquisas começaram, desde então, a serem vistas como um importante marco científico e tecnológico. A Ruolz também foram dados os créditos da primeira deposição de ligas, no caso, o latão e o bronze, em 1842. E, aparentemente, daquele tempo até os tempos modernos, o latão foi o único que obteve aplicação industrial (BRENNER, 1963).

1.4.1 Eletrodeposição de revestimentos protetores

A produção de material metálico como revestimento iniciou-se no século XX através de um processo que consistia na imersão de pequenas chapas de aço em banhos do metal fundente. Com o desenvolvimento tecnológico e a evolução das técnicas de revestimento, dois processos distintos estão atualmente sendo utilizados pela indústria: galvanização eletrolítica e galvanização por imersão a quente (MARQUES, 2008). A eletrodeposição, ou galvanização eletrolítica, é o método mais usado e, portanto, o mais importante para a produção comercial de revestimentos protetores (revestimentos galvânicos e por barreira).

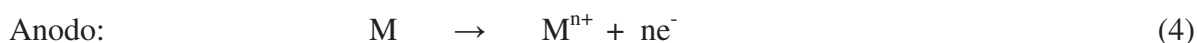
Esse tipo de revestimento é classificado como revestimento funcional e tem a finalidade de melhorar a resistência do substrato metálico à corrosão e ao desgaste, dentre outras finalidades. Nesse método pode-se controlar a espessura do revestimento a ser depositado, ganhando com isso, importância econômica, pois, consegue-se proteção eficiente com apenas finas camadas de revestimento (TICIANELLI; GONZÁLEZ, 1998; KANANI, 2004).

Os metais que irão recobrir o material a ser tratado podem ser provenientes de cátions de sais presentes no banho de eletrodeposição, em casos do anodo ser insolúvel. Em casos de anodo solúvel, os íons metálicos são provenientes do próprio anodo. Veja as equações genéricas a seguir:

Anodo insolúvel:



Anodo solúvel:



O anodo desempenha sempre duas funções na operação de eletrodeposição:

- 1- ajuda a regular a distribuição de densidade de corrente no catodo, através da localização física e da geometria;
- 2- à medida que sofre desgaste (no caso de anodo solúvel) repõe os teores de metais no eletrólito.

Geralmente a eletrodeposição é usada em revestimentos de ouro, prata, cobre, estanho, níquel, cádmio, cromo e zinco.

Outras finalidades dos revestimentos metálicos são:

- decorativa: ouro, prata, níquel, cromo;
- resistência ao atrito: índio e cobre;
- resistência à oxidação em contatos elétricos: estanho, prata, ouro, ródio;
- endurecimento superficial: cromo;
- resistência à corrosão: cromo, níquel, alumínio, zinco, cádmio, estanho;
- recuperação de peças desgastadas: cromo (GENTIL, 2011).

Algumas exigências devem ser observadas com relação aos revestimentos metálicos, mas, isso vai depender do fim a que se destinam. Tais exigências são listadas a seguir:

- ser o mais fino possível e com espessura uniforme;
- ter superfície lisa;
- apresentar boa aderência ao substrato;
- apresentar elevada resistência à corrosão;
- não ter tensões internas;

- ter ductibilidade suficiente;
- apresentar alta dureza;
- apresentar elevada resistência ao desgaste;
- ter coeficiente de fricção baixo e uniforme.

Para que tais exigências estejam definidas, devem-se observar os fatores envolvidos nas propriedades dos revestimentos. Alguns exemplos são o tipo do substrato, a natureza da superfície antes da eletrodeposição, a limpeza e pré-tratamento da superfície do componente, a constituição do eletrólito, as condições em que a eletrodeposição ocorre e, também, qualquer pós-tratamento mecânico, térmico ou químico na combinação substrato/revestimento. As condições do substrato antes da deposição são fundamentais e esse deve ter superfície homogênea física e quimicamente, sem poros, trincas, dobras e retrações, pois as interações entre o substrato e o revestimento ocorrem no nível atômico. As regiões de contornos de grãos têm maior energia e, portanto, substratos com granulações finas favorecem a nucleação e formarão revestimentos de granulação fina. Entretanto, só no início da deposição essa influência deve ser levada em conta, depois o processo passa a ser controlado por outros fatores e não pelos sítios energéticos do substrato.

1.4.1.1 Estágios iniciais da eletrodeposição

O crescimento de um metal sobre o outro depende de processos de deposição e cristalização. A deposição consiste numa série de etapas que vai do deslocamento do íon solvatado do interior do eletrólito (seio da solução) em direção ao catodo até a perda da camada de solvatação, e também de carga, em um sítio adequado da superfície do catodo. E a cristalização consiste na incorporação do átomo na rede cristalina do metal substrato (CHAGAS, 1980).

Os principais passos para a deposição catódica são:

1- Migração de íons hidratados do eletrólito para o catodo em consequência do potencial aplicado, assim como através da difusão e/ou convecção.

2- Na superfície do catodo, os íons metálicos hidratados (ad-íons) são alinhados pelo campo elétrico da camada de difusão da dupla camada elétrica (Camada de Gouy-Chapman), perdendo total ou parcialmente a camada de hidratação. Depois se aproximam mais entrando no Plano Interno de Helmholtz, que tem um campo elétrico mais intenso, perdem a camada de hidratação que ainda resta, transferem seus elétrons se adsorvendo na superfície do catodo.

3- O átomo adsorvido percorre a superfície do filme até um ponto específico (degraus, cantos, descontinuidades, etc.) de crescimento onde é incorporado na estrutura cristalina crescente (PAUNOVIC; SCHLESINGER, 2006).

De acordo com a Figura 2, a dupla camada elétrica é constituída por:

Camada difusa - conhecida também como camada de Gouy-Chapman - onde os íons estão a uma distância de aproximadamente um micron do eletrodo.

Plano de Helmholtz externo - saturado com íons metálicos.

Plano de Helmholtz interno - região em que os íons estão apenas parcialmente solvatados ou sem a bainha de solvatação. Encontram-se também no plano interno os íons adsorvidos especificamente. Ânions pouco hidratados têm fortes interações com a superfície eletródica, de forma que podem deslocar as moléculas de água que recobrem a superfície e entrar em contato direto com o eletrodo (WOLYNEC, 2003; HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

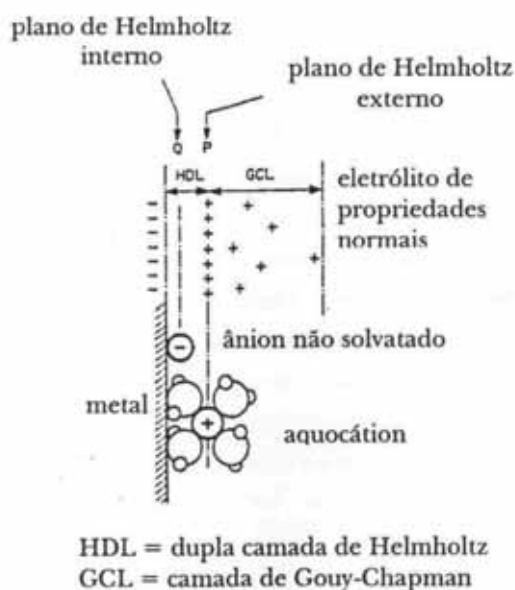


Figura 2 - Esquema da dupla camada elétrica (WOLYNEC, 2003).

A partir da incorporação do átomo na estrutura cristalina, segue-se a chamada nucleação, que consiste na aglomeração de um número mínimo de ad-íons metálicos que, na superfície do eletrodo, poderão iniciar a formação de um novo cristal. Considerando que a superfície do eletrodo pode ter defeitos, como degraus, cantos, vazios e buracos, a deposição é classificada em direta ou indireta, dependendo do local onde ocorre a reação de transferência de carga, como mostra o esquema da Figura 3 (PAUNOVIC; SCHLESINGER, 2006).

Deposição direta - o ad-íon é eletrodepositado diretamente em um sítio estável, como por exemplo, borda de um plano atômico em crescimento ou mesmo em defeitos cristalográficos citados anteriormente.

Deposição indireta - o ad-íon é eletrodepositado num sítio ativo, ou seja, em uma posição em que ele fica em contato apenas com átomos do plano sobre o qual ele descarregou e não com átomos do mesmo plano. Neste caso, ficando livre para se movimentar ao longo desse plano até encontrar algum sítio ativo e aí permanecer integrado à camada depositada. Quando a velocidade deste processo não é muito grande, a migração de difusão superficial do ad-íon pode passar a controlar o processo de deposição (CHAGAS, 1980).

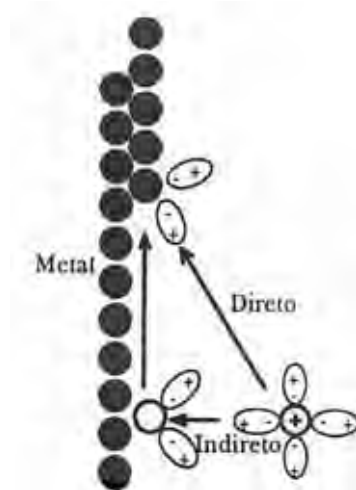


Figura 3 - Esquema de deposição direta e indireta (WOLYNEC, 2003).

Na nucleação e no crescimento, a corrente aplicada determinará o tipo de sobretensão e o potencial crítico em que ocorrerá a mudança de morfologia.

Abaixo de 10 mV, os íons são descarregados através da dupla camada elétrica, a energia cinética é pequena e a nucleação é mais lenta; ocorre um processo de difusão na superfície. Em sobretensões maiores que 10 mV, o processo de crescimento de depósitos ocorre por transferência de carga (polarização por ativação). A nucleação é generalizada e bidimensional e o crescimento se dá com orientações cristalográficas bem definidas. Quando se aumenta mais a sobretensão, chega-se a um estágio em que a sobretensão de concentração é comparável à sobretensão de ativação. A transferência de carga é perdida em parte e o crescimento do depósito torna-se nodular.

1.4.1.2 Parâmetros que influenciam na eletrodeposição

As propriedades físicas dos depósitos, tais como porosidade, rugosidade, resistência a esforços mecânicos, resposta às variações de temperatura, pureza e dureza, são dependentes fundamentalmente das características estruturais do depósito. Para se obter um depósito com as características desejadas, outros fatores também devem ser considerados, como por exemplo, a própria natureza do metal. Se a natureza do metal não puder ser modificada, modificam-se as condições de eletrólise: a densidade de corrente, a natureza e a concentração do eletrólito, a agitação, a temperatura, os aditivos (tais como niveladores complexantes e abrillantadores) e, com isso, a estrutura do revestimento poderá ser alterada. (CHAGAS, 1980).

Tais variáveis estão intrinsecamente relacionadas e, se uma delas for alterada, as outras também deverão ser, pois, como regra, nenhuma variável ou parâmetro tem efeito independente (PAUNOVIC; SCHLESINGER, 2006).

Efeito da densidade de corrente - o aumento da densidade de corrente torna o campo elétrico do catodo mais intenso, aumentando a velocidade de descarregamento de íons, favorecendo a nucleação e a formação de grãos cristalinos mais finos. Esse efeito ocorre até o valor da corrente limite e, se ultrapassado, haverá desprendimento de H_2 e os depósitos se tornam porosos, esponjosos e pouco aderentes.

Efeito da polarização - aumentando-se a polarização, há um aumento de cargas negativas livres no eletrodo, com aumento na descarga de íons e consequente formação de novos núcleos. Isso favorece a obtenção de depósitos de granulação mais fina, pois há formação de núcleos, mas o crescimento dos cristais permanece inalterado.

Efeito da natureza do eletrólito - banhos de sais complexos originam depósitos de grãos mais finos do que banhos de sais simples. A explicação para essa variação reside na força de ligação dos íons complexos que, quanto mais estáveis, mais eficiente será a inibição da cristalização. Além de cátions e ânions, outras espécies presentes no banho podem se adsorver na superfície do catodo impedindo a difusão superficial dos ad-íons e favorecendo a nucleação. Exemplos para esse caso são os abrillantadores e niveladores que podem se adsorver em planos específicos dos cristais, diminuindo a velocidade de crescimento preferencial e favorecendo o crescimento uniforme dos depósitos.

Efeito da concentração – soluções diluídas favorecem a formação de depósitos de granulação grosseira e soluções concentradas resultam em depósitos brilhantes e finos. O aumento da concentração diminui a polarização catódica, aumenta a concentração no filme por difusão favorecendo o crescimento dos cristais já existentes e não a espessura do filme.

Efeito da agitação - favorece a difusão, assim como a temperatura. Provoca a convecção de íons metálicos e com isso aumenta a densidade de corrente limite, favorecendo a nucleação.

Efeito da temperatura - aumenta a mobilidade de íons metálicos, reduz a viscosidade do eletrólito e aumenta a densidade de corrente limite. Há uma diminuição da polarização catódica, o que favorece a velocidade de formação de novos núcleos e de cristalização e dá origem a depósitos de grãos grosseiros (CHAGAS, 1980).

1.5 Eletrodeposição de ligas metálicas

1.5.1 Teorias propostas

A deposição de ligas metálicas é tão antiga quanto a deposição de metais individuais, porém o processo é mais complexo. Para que dois ou mais metais formem uma liga, é necessário que os potenciais destes metais sejam similares e pelo menos um deles tenha a possibilidade de se depositar independentemente. Caso esses potenciais sejam distantes, pode-se contornar a diferença com a mudança de atividade iônica através da complexação dos íons metálicos (PAUNOVIC; SCHLESINGER, 2006). Quanto às propriedades, os revestimentos de ligas são superiores aos revestimentos de metais individuais no que se refere à resistência à corrosão, ao desgaste, à dureza, aos pós-tratamentos, etc.

No caso das ligas de zinco com metais do grupo do ferro (Zn, Co e Ni), ocorre um fenômeno especial na deposição, denominado codeposição anômala. Este termo foi cunhado por Brenner (1963), e segundo ele a codeposição pode ocorrer de duas maneiras distintas: codeposição normal e codeposição anômala. A codeposição normal ocorre quando o metal mais nobre deposita preferencialmente e a codeposição anômala o metal menos nobre tem preferência na deposição. Neste caso, considerando que o potencial padrão do eletrodo de zinco, $E^\circ = -0,76 \text{ V/ENH}$, é menos nobre termodinamicamente que o de ferro, $E^\circ = -0,44 \text{ V/ENH}$, este deveria depositar mais facilmente que aquele. Entretanto, o zinco deposita preferencialmente (AKIYAMA; FUKUSHIMA, 1992; LODHI et al., 2007b).

Sabe-se ainda que a codeposição poderá ser normal ou anômala em consequência de alterações da densidade de corrente, da relação de íons no eletrólito e/ou da temperatura, parâmetros estes cuja codeposição é extremamente sensível.

Embora o fenômeno da codeposição anômala seja conhecido desde o início do século XX, ele ainda é matéria de controvérsias.

Para explicar o mecanismo de codeposição anômala do zinco com os metais do grupo do ferro (Ni, Co, Fe), a teoria mais aceita é o Mecanismo de Supressão de Hidróxido

(MSH), proposta originalmente por Dahms e Croll (1965). Em um estudo com ligas de FeNi, a análise do MSH foi feita através da mudança de pH na camada do catodo em consequência da formação de hidrogênio durante o processo de eletrólise. Observou-se neste sistema que a deposição de níquel foi fortemente suprimida na presença de ferro em potenciais mais negativos. Quando o hidróxido de ferro foi formado no catodo, em potenciais correspondentes à corrente limite de difusão para a evolução do hidrogênio, a deposição de níquel começou a ser suprimida. Em deposições de níquel puro esse comportamento não foi observado. Consequentemente, comprovou-se que foi a formação do hidróxido ferroso quem suprimiu a descarga de níquel.

Akiyama e Fukushima (1992) estudaram a influência da densidade de corrente na deposição, também em ligas FeNi, e descobriram que houve uma diminuição no teor de ferro nos revestimentos quando a densidade de corrente aumentava. Observou-se também uma diminuição na eficiência de corrente catódica, pois a taxa de deposição de níquel foi controlada por transferência de carga e a taxa de deposição de ferro e hidrogênio foi controladas por difusão. Em baixas densidades de corrente, o aumento do pH na camada do catodo foi pequeno e, consequentemente, formou-se pequenas quantidades de hidróxido de ferro resultando em um teor de níquel relativamente alto.

Também em estudos de liga ZnCo, observou-se a validade da teoria MSH. Utilizando um microeletrodo de Sb para medir o pH local do eletrodo, constatou-se uma alcalinização suficiente nas proximidades do catodo para precipitar Zn(OH)_2 e inibir a deposição de cobalto (DIÁZ et al., 2002).

Embora a teoria HSM seja a mais difundida, ela é também bastante confrontada. Gómez e Vallés (1996), em um estudo de ligas ZnCo observaram que o aumento do pH dificultou a deposição anômala. Diáz et al. (2002) citam pesquisas com ligas ZnNi, tanto em meio de cloreto quanto em meio de sulfato, ocorrendo altos teores de Ni para valores elevados de pH e ainda que a codeposição anômala de ZnNi é ativada com o aumento do pH da solução sem a ocorrência de alcalinização na superfície do catodo. Esses autores também mencionam pesquisas com a utilização de um eletrodo de disco-anel rotativo para um sistema ZnNi, concluindo que a codeposição anômala poderia ocorrer sem elevação de pH e sem a precipitação de hidróxido. E para pesquisas relacionadas à liga NiFe, eles ainda relatam que a codeposição anômala ocorreu a um valor de pH muito menor que os previstos para a teoria do MSH (DIÁZ et al., 2002).

No caso de ligas de ZnCo, a formação de hidróxido de zinco inibe a eletrodeposição de cobalto favorecendo a deposição de zinco, mas, quando o substrato é de carbono vítreo ou

de níquel, a formação da camada de hidróxido de zinco e sua adsorção é incerta, pois, a deposição se inicia pelo cobalto e só então ocorre adsorção de espécies de Zn^{2+} sobre os núcleos de cobalto. Há também um modelo de oscilação de hidróxido com deposição de Zn, ZnO e Co após a primeira camada de cobalto (GÓMEZ; ALCÓBE; VALLÉS, 2001).

Estudos da velocidade de deposição de zinco e metais do grupo do ferro relatam que a deposição lenta dos metais do grupo do ferro é responsável pela anomalia (LODHI, et al., 2007b).

Há ainda estudos que sugerem que o fenômeno da codeposição anômala seja consequência da deposição do zinco em subpotencial (UPD), ou seja, o zinco, menos nobre, se deposita em regiões de potencial mais positivo do que para seu potencial de equilíbrio quando o substrato é mais nobre (Fe, Co, Pt, Ag, Au, Cu e aço). A UPD é geralmente considerada a uma monocamada, mas já foi relatada a ocorrência de eletrodépósitos com várias camadas de zinco. Outra observação igualmente importante foi a ocorrência da anomalia em sobrepotenciais. Tais observações, ainda não justificadas, fizeram com que a teoria UPD perdesse credibilidade (LODHI et al., 2007b; ROVENTI; BELLEZZE; FRATESI, 2005).

Outro aspecto importante na codeposição anômala do zinco com metais do grupo do ferro é o tipo de ânion presente na solução de eletrodeposição. Em soluções de cloreto, o comportamento da eletrodeposição tende a mudar do tipo anômalo para normal, com um aumento na concentração de NaCl, KCl ou NH_4Cl nos banhos, pois os íons K^+ , Na^+ e NH_4^+ retardam a formação de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (AKIYAMA; FUKUSHIMA, 1992). Já o íon cloreto pode desestabilizar a barreira da camada de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ por complexação de íons de zinco ou ainda alterar as várias etapas do mecanismo de redução do grupo do ferro e catalisar sua deposição. Tal efeito catalítico também já foi observado em sistemas ZnNi (DIÁZ, et al., 2002).

1.5.2 Particularidades das ligas de zinco com metais do grupo do ferro

Ligas Zn-Co são utilizadas em componentes que exigem resistência à abrasão e à corrosão, principalmente em meios contendo dióxido de enxofre. Podem conter, geralmente, de 0,6% a 2% de cobalto, mas a adição de apenas 1% (em átomos) de cobalto já é suficiente para melhorar as propriedades do revestimento e ainda manter o potencial do revestimento suficientemente baixo para oferecer uma boa proteção anticorrosiva (BAJAT et. al., 2002; JING-YIN; WILCOX, 2005; ORTIZ-APARICIO et al., 2007). Eletrodépósitos de ligas ZnCo, obtidos sobre substrato de carbono vítreo, cobre e níquel apresentaram formação de

diferentes fases. Para as mesmas condições de eletrodeposição, os substratos de cobre e carbono vítreo apresentaram melhores resultados quanto à formação de eletrodepósitos ricos em zinco, comparados àqueles obtidos sobre níquel. As fases presentes dependem da corrente de deposição e do teor de cobalto no eletrodepósito, sendo que este varia com a mudança do teor de cobalto no banho (GÓMEZ; ALCÓBE; VALLÉS, 2001).

Segundo Lodhi et al. (2007c) a adição de 0,2 mol/L de cobalto nos banhos de eletrodeposição resulta um teor de 0,7% a 1% de cobalto em ligas de zinco e revela uma morfologia com grãos angulares que evoluem das plaquetas hexagonais de revestimentos de zinco puro, apresentando uma fase η hexagonal distorcida em consequência da presença de cobalto na matriz de zinco. Quando o banho tem 0,3 mol/L de cobalto, os revestimentos apresentam 3% de cobalto com morfologia em forma de plaquetas ou angular com composição bastante homogênea. O aumento de cobalto para 0,5 mol/L no banho produz revestimentos com 5,5% de cobalto e promove uma mudança gradual na morfologia que passa a ter grãos nodulares com tamanho reduzido. Um aumento maior no teor de cobalto no banho para 0,7 mol/L, produz morfologia com grãos globulares grandes tipo couve-flor em matriz de granulação fina com composição de 6-7% de cobalto na matriz e 18-25% nos grãos globulares tipo couve-flor. Revestimentos com porcentagens de cobalto superiores apresentam morfologia uniforme com micro fissuras atribuídas ao estresse induzido no revestimento durante a eletrodeposição e sem identificação de fases, por serem de natureza nanocristalinas ou amorfas.

Os diagramas de fases das ligas binárias ZnFe e ZnCo obtidas por fusão estão apresentados no Apêndice A. Inúmeras fases são formadas em consequência da composição e da temperatura, porém, de acordo com Lodhi (2007c), não são coincidentes com as fases obtidas por eletrodeposição.

Ligas ZnFe podem conter de 15 a 25% de ferro, mas, em fabricação de componentes para automóveis, os banhos produzem depósitos de liga com 1% de ferro. A adição de ferro aproxima um pouco mais o potencial de dissolução do revestimento ao potencial do substrato, melhorando as propriedades anticorrosivas e mecânicas do revestimento. A fase ZnFe tem, naturalmente, excelente resistência à corrosão, boa soldabilidade e excelente pintabilidade em consequência da formação do filme de $[\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ resultante de pós tratamento de fosfatização (LEE et al., 2007; LHODI et al., 2009; PANAGOPOULOS et al., 2009).

Segundo Gómez, Alcobe e Vallés (1999), em revestimentos de liga ZnFe, obtidos a partir de variação no potencial aplicado ao sistema, observa-se uma fase η hexagonal

distorcida em consequência da presença de ferro na rede cristalina do zinco. A aplicação de potenciais mais negativos aumenta o teor de ferro no revestimento e promove um refinamento nos grãos com progressiva perda de definição na morfologia hexagonal. Em todos os potenciais aplicados (-1200 mV, -1175 mV, -1165 mV) a fase η hexagonal foi a principal e, quando o teor de ferro foi de 8% no revestimento, pôde-se observar uma outra fase indexada como cúbica de face centrada (CFC). Revestimentos com teores superiores a 8% apresentaram morfologia compacta e homogênea com combinação de fase η e surgimento de novos picos no difratograma, provavelmente relacionados à fase CFC. Sugere-se que a estrutura homogênea desses revestimentos pode ser consequência da interação entre as duas fases. A fase η hexagonal também foi observada por Bajat et al. (2004), para ligas ZnFe, com variação na corrente aplicada.

As ligas de ZnFe apresentaram morfologias superficiais diferentes das ligas ZnCo. As ligas ZnFe apresentaram grãos hexagonais quando depositadas em densidade de corrente superior a 2 mA/cm^2 ; e as ligas de ZnCo apresentaram glóbulos esféricos sobrepostos a uma camada mais interna, sendo que a densidade de glóbulos diminui com o aumento da densidade de corrente. De um modo geral, os teores de Fe e Co aumentaram na camada com o aumento da densidade de corrente (LIMA NETO et al., 2002).

Ligas ZnFeCo: são as mais recentes a surgirem e existem poucas publicações referentes a elas. A morfologia dessas ligas é muito semelhante às ligas binárias ZnCo. À medida que aumenta o teor de cobalto no revestimento, a morfologia varia de grãos angulares (3,5% de Co e 0,5% de Fe) para nodulares com textura não identificada (4% de Co e 0,5% de Fe), passando por grãos em forma de couve-flor, emergindo de matriz homogênea (18% de Co e 0,7% de Fe), sendo todas cristalinas com fases não indexadas e, finalmente, uma estrutura homogênea (32% de Co e 1% de Fe) com fases não identificáveis, devido à natureza amorfa (LODHI, 2007c).

CAPÍTULO 2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Reagentes e soluções

Todos os reagentes utilizados neste trabalho são de grau analítico e estão descritos na Tabela 1.

Para o preparo do branco, utilizou-se KCl (2,50 mol/L), H_3BO_3 (0,50 mol/L) e NH_4Cl (0,40 mol/L) dissolvidos em água deionizada, sendo as soluções de eletrodeposição preparadas a partir desse branco e em temperatura ambiente (25 ± 2)°C para todas as etapas dos experimentos. A composição de tais soluções foi selecionada com base em estudos da literatura (LODHI et al., 2009), testadas e adaptadas para o estudo proposto e se encontram na Tabela 2. O pH das soluções foi ajustado em 3,5 pela adição de KOH ou HCl diluídos, conforme a necessidade.

Tabela 1- Reagentes utilizados para a preparação das soluções.

Reagentes	Pureza	Fórmula	Marca
Ácido bórico	99,5%	H_3BO_3	IMPEX
Ácido cítrico	99,9%	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	MERCK
Citrato de potássio	99,5%	$\text{K}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	SYNTH
Cloreto de amônio	99,5%	NH_4Cl	VETEC
Cloreto de potássio	99%	KCl	VETEC
Sulfato de sódio	99%	Na_2SO_4	ECIBRA
Ácido etilenodiaminotetracético (EDTA)	99%	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$	IMPEX
Cloreto de zinco II	97%	ZnCl_2	VETEC
Cloreto de ferro II	99,9%	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	J.T.BAKER
Cloreto de cobalto II	98%	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	DINÂMICA
Cloreto de sódio	99%	NaCl	SYNTH

A concentração de íons citrato nas soluções resultou da dissolução de quantidades equimolares de ácido cítrico e citrato de potássio. Esta combinação foi feita para que não houvesse muita variação do pH durante o preparo das soluções.

Nos estudos foram empregadas três diferentes soluções (A, B e C) para a obtenção dos eletrodepósitos com os seguintes propósitos:

- Solução A: Estudar a influência do complexante citrato. As concentrações de Zn^{2+} e Fe^{2+} foram fixadas em 0,20 mol/L, variando-se a concentração do citrato em 0,10 mol/L, 0,20 mol/L, 0,30 mol/L e 0,40 mol/L. Neste sistema utilizou-se menor concentração de Fe^{2+} para garantir a solubilidade do sal. O íon citrato foi empregado para aumentar a solubilidade do FeCl_2 e preservar a solução, através da formação de íons complexos de citrato de ferro (II), impedindo a precipitação de hidróxidos. As curvas de distribuição das possíveis espécies de ácido cítrico em função do pH estão representadas no Apêndice B .
- Solução B: Estudar a influência da concentração dos íons Zn^{2+} na eletrodeposição da liga ZnFe. As concentrações de Fe^{2+} e de citrato foram fixadas em 0,40 mol/L e 0,10 mol/L, respectivamente, variando-se a concentração de Zn^{2+} em 0,10 mol/L, 0,13 mol/L, 0,16 mol/L, 0,18 mol/L, 0,20 mol/L e 0,40 mol/L;
- Solução C: Estudar a influência da concentração dos íons Zn^{2+} na eletrodeposição da liga ZnFeCo. As concentrações de Fe^{2+} , Co^{2+} e de citrato foram fixadas em 0,40 mol/L, 0,05 mol/L e 0,10 mol/L, respectivamente, variando-se a concentração de Zn^{2+} em 0,10 mol/L, 0,13 mol/L, 0,16 mol/L, 0,18 mol/L, 0,20 mol/L e 0,40 mol/L.

O estudo eletroquímico de voltametria linear de dissolução e dissolução galvanostática (cronopotenciometria) dos eletrodepósitos de liga ZnFe e ZnFeCo foi realizado em solução de Na_2SO_4 0,50 mol/L + EDTA 0,05 mol/L para as eletrodeposições obtidas a partir das soluções A, B e C.

O complexante ácido etilenodiaminotetracético, comumente abreviado para EDTA, foi utilizado nos ensaios de dissolução anódica para assegurar a dissolução total do revestimento, uma vez que é sabido que esse complexante forma complexos solúveis com Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} e Co^{2+} e previne a formação de óxidos sobre o eletrodo (SIKORA; MacDONALD, 2000) durante a dissolução. As curvas de distribuição das espécies do EDTA em função do pH e as respectivas constantes de estabilidade dos complexos com os íons citados se encontram no Apêndice C.

Tabela 2 - Composição das soluções de eletrodeposição.

Soluções	Reagentes	Concentração (mol/L)
A	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,20
	ZnCl_2	0,20
	Citrato	0,10; 0,20; 0,30; 0,40
B	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,40
	ZnCl_2	0,10; 0,13; 0,16; 0,18; 0,20; 0,40
	Citrato	0,10
C	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,40
	ZnCl_2	0,10; 0,13; 0,16; 0,18; 0,20; 0,40
	Citrato	0,10
	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,05

2.2 Materiais utilizados

2.2.1 Eletrodos

2.2.1.1 Eletrodo de trabalho

Ensaio preliminares foram realizados utilizando-se um eletrodo de carbono vítreo com área de $0,112 \text{ cm}^2$. Posteriormente adotou-se eletrodo de cobre de área $0,283 \text{ cm}^2$ como substrato, pois os eletrodepósitos não apresentaram boa aderência sobre carbono vítreo. Tanto o eletrodo de carbono vítreo quanto o de cobre foram embutidos em resina poliéster, como mostra o esquema da Figura 4.

Nos ensaios eletroquímicos, os eletrodos foram preparados através do polimento com lixas de grana 320, 600, 1200 e 1500 mesh sendo, a seguir, lavados com água corrente e com água deionizada. Tal procedimento foi repetido a cada novo ensaio. Quando se utilizava eletrodo de carbono vítreo, uma solução de HCl 10% (em massa) era aplicada para decapagem, a fim de retirar qualquer vestígio de revestimento que ainda restasse sobre a sua superfície.

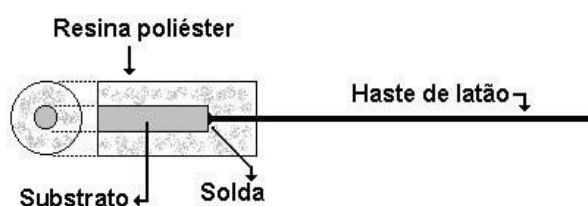


Figura 4 - Esquema de montagem dos eletrodos de cobre e de carbono vítreo para os ensaios eletroquímicos.

Depois de definidos os parâmetros de eletrodeposição, chapas de cobre cortadas em guilhotina com dimensões de 110 mm x 15 mm foram utilizadas como substrato para caracterização dos eletrodepósitos de ligas de zinco a serem analisados por técnicas de microscopia eletrônica de varredura – MEV, espectroscopia por dispersão de energia de raios X - EDS e difratometria de raios X (DRX). Nestes ensaios, o cobre foi utilizado como substrato a fim de evitar interferência do ferro nos resultados, caso a opção fosse pelo substrato de aço.

2.2.1.2 Eletrodo de referência

Neste trabalho todos os potenciais são referidos ao eletrodo de $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$, KCl_{sat} , (ECS) (+242 mV *vs* ENH).

2.2.1.3 Eletrodo auxiliar

Um bastão de grafite, com área geométrica muito maior que a do eletrodo de trabalho, foi empregado como contra eletrodo.

2.2.2 Células eletroquímicas

Ensaio para a obtenção de medidas eletroquímicas foram realizados em uma célula de vidro de compartimento único com capacidade para 250 mL de solução e contendo uma tampa de náilon com orifícios para encaixe dos eletrodos de referência, de trabalho, auxiliar e borbulhador de gás. O esquema da célula eletroquímica empregada é mostrado na Figura 5.

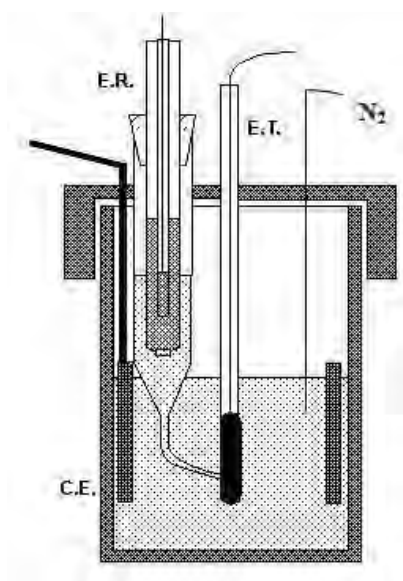


Figura 5 - Esquema de célula eletroquímica utilizada nos ensaios de voltametria e de dissolução galvanostática.

Uma célula de vidro EG&G PAR, para amostras planas, tipo "FLAT", com capacidade de 250 mL, constituída por um corpo de vidro cilíndrico horizontal, preso em um suporte de acrílico, cujo corpo contém orifícios para os eletrodos de trabalho, de referência e o auxiliar foi utilizada nos ensaios de polarização potenciodinâmica, como mostra a imagem da Figura 6. Nesta célula, apenas 1cm² de área da amostra fica em contato com a solução.



Figura 6 - Imagem da célula eletroquímica utilizada nos ensaios de polarização potenciodinâmica.

2.2.3 Equipamentos

Os ensaios eletroquímicos foram realizados com auxílio de um potenciostato/galvanostato AUTOLAB, modelo PGSTAT 302N, interfaceado a um microcomputador através de programa GPES ou, então, sistema MICROQUÍMICA constituído por um potenciostato/galvanostato MQPG02, com interface MQI/8PCC (DFQ/FEG).

Na caracterização dos eletrodepósitos foram empregados: microscópio de reflexão/transmissão NIKON EPHIPHOT (LAIMat–DMT/FEG); microscópio eletrônico de varredura ZEISS, modelo EVO LS15, munido com analisador de dispersão de energia de raios X-EDS OXFORD INCAx-act (LAIMat–DMT/FEG); difratômetro de raios X SHIMADZU, XRD-6000 (DEMAR/FAENQUIL).

Um banho ultrassônico THORNTON foi utilizado para a limpeza dos corpos de prova em álcool isopropílico.

Um pHmetro HANNA, modelo 21, foi utilizado nas medições de pH dos eletrólitos.

2.3 Métodos experimentais

2.3.1 Técnicas eletroquímicas

2.3.1.1 Cronopotenciometria ou método galvanostático

A cronopotenciometria é uma medida eletroquímica resultante do potencial gerado entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar, o qual é monitorado por meio da aplicação de uma corrente controlada. Durante o registro do potencial em função do tempo, a concentração da espécie eletroativa aumenta ou diminui na vizinhança do eletrodo, se aproximando ou se afastando da interface do eletrodo por difusão, na ausência de agitação e na presença de um eletrólito suporte (MARTINS; SIQUEIRA, 1988).

A Figura 7 ilustra uma curva de cronopotenciometria típica obtida por meio desta técnica. Essa figura representa o resultado da aplicação de um pulso de corrente constante a um eletrodo para uma reação redox simples.

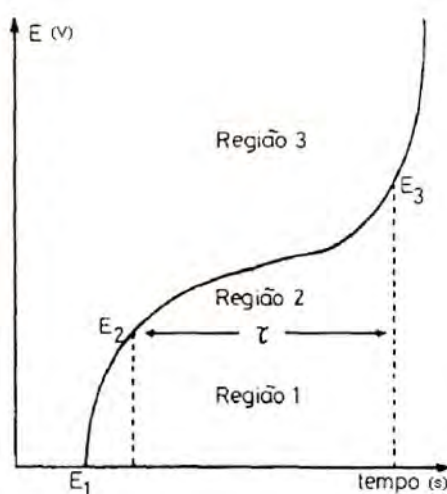


Figura 7 - Curva cronopotenciométrica (MARTINS; SIQUEIRA, 1988).

A Região 1 corresponde ao estado do eletrodo no momento inicial a sua polarização. O potencial assumido pelo eletrodo na ausência de polarização (E_1) é substituído pelo potencial (E_2) quando se inicia a reação eletroquímica por meio da aplicação da corrente.

Na Região 2 a variação do potencial (E_2) para (E_3) está relacionada ainda com a reação eletroquímica. No potencial (E_3) a concentração da espécie eletroativa junto ao eletrodo é anulada.

Na Região 3 a variação do potencial que se segue a (E_3) é resultado da descarga de uma espécie dissolvida ou da decomposição eletrolítica do solvente ou do eletrólito suporte.

O tempo de transição (τ) que ocorre entre (E_2) e (E_3) representa o tempo em que a concentração da espécie eletroativa é anulada junto à superfície do eletrodo (MARTINS; SIQUEIRA, 1988).

2.3.1.2 Voltametria cíclica e voltametria linear

Esta técnica é utilizada como critério de diagnóstico qualitativo dos processos que ocorrem na interface eletrodo-solução, tais como oxidação, redução, adsorção/dessorção e reversibilidade do sistema (TICIANELLI; GONZÁLES, 1988) e constitui-se em um dos métodos eletroanalíticos mais adequados para obtenção de informações sobre a reversibilidade de um sistema, os potenciais formais, a ocorrência ou não de reações acopladas aos processos de transferência de elétrons bem como a carga elétrica envolvida no processo e a reprodutibilidade da superfície (MARINO, 1997). A técnica consiste na aplicação de uma perturbação de potencial entre o eletrodo de trabalho e o de referência e como resposta obtém-se a corrente que flui entre o eletrodo de trabalho e o auxiliar, em função do potencial. O registro dessa perturbação recebe o nome de voltamograma cíclico (MARINO, 1997). Na voltametria cíclica, é usual partir-se de um potencial inicial (E_i) e varre-se o potencial até um potencial final (E_f) mais anódico que E_i e, então, inverte-se o sentido da varredura retornando-se ao potencial inicial. A resposta do sistema eletroquímico à perturbação depende da velocidade de varredura e da amplitude do intervalo de potenciais estudado. Os parâmetros como corrente de pico anódico, $I_{p,a}$, e catódico $I_{p,c}$ e os valores de potenciais correspondentes aos máximos de corrente, $E_{p,a}$ e $E_{p,c}$, obtidos a partir dos perfis voltamétricos, são importantes na caracterização do sistema.

A voltametria linear consiste na varredura do potencial em função do tempo em um único sentido (anódico ou catódico).

A Figura 8 apresenta, de forma genérica, a perturbação de potencial/tempo aplicada (a) e resposta de corrente (b) sob a forma I versus E .

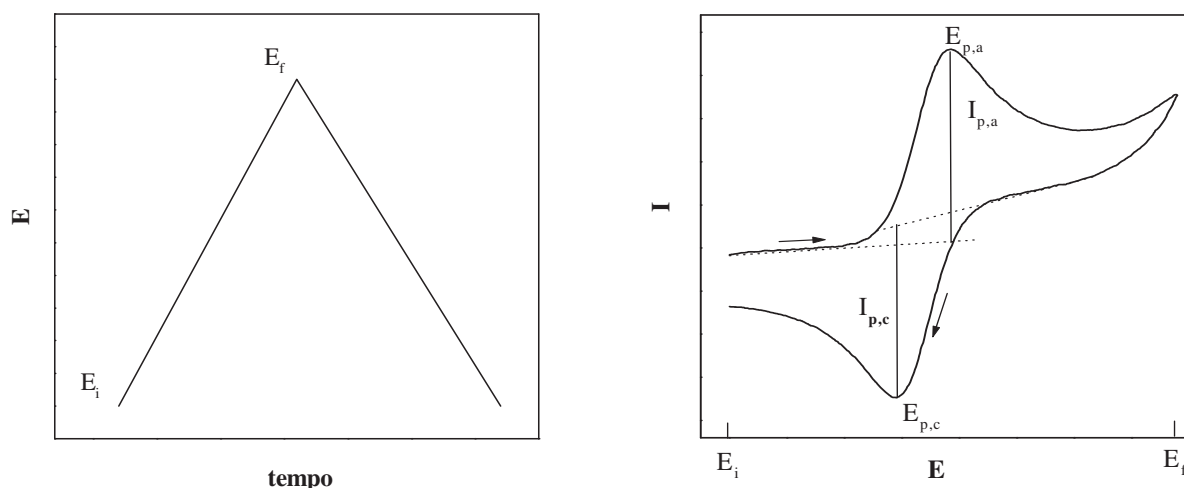


Figura 8 - (a) Perturbação de potencial/tempo aplicado e (b) resposta de corrente/potencial obtidos na técnica de voltametria cíclica.

2.3.1.3 Curvas de polarização potenciodinâmica

O estudo qualitativo ou quantitativo da corrosão eletroquímica de um material, em determinado meio, pode ser feito através das curvas de polarização. Estabelece-se, nestas curvas, uma relação entre o tipo de ataque corrosivo que o material sofre e a sua resistência à corrosão.

Esta técnica consiste em manter o potencial do metal em certo valor com relação ao eletrodo de referência, no meio em estudo e, então, a corrente entre a amostra e o contra eletrodo é medida. A corrente é uma medida direta da velocidade de reação instantânea. Podem ser realizadas polarizações catódicas e anódicas. O potencial pode ser aumentado ou diminuído, em etapas ou continuamente, a taxas pré determinadas e os valores de corrente registrados. Os resultados são geralmente apresentados sob a forma de potencial versus logaritmo da densidade de corrente.

Para os processos de corrosão eletroquímica ocorrem, simultaneamente, duas ou mais reações sobre um eletrodo. Neste caso, uma reação pode polarizar a outra de tal maneira que ambas assumam um potencial de eletrodo comum e este potencial é denominado potencial de corrosão, E_{corr} .

A Figura 9 apresenta três curvas de polarização com diferentes comportamentos eletroquímicos (BABOIAN, 1978). É importante salientar que uma mesma liga metálica pode ser passivável em um determinado meio e "pseudo passivável" ou não passivável em outro meio mais agressivo. A passividade de uma liga está diretamente ligada à reação que ocorre entre a superfície e o meio.

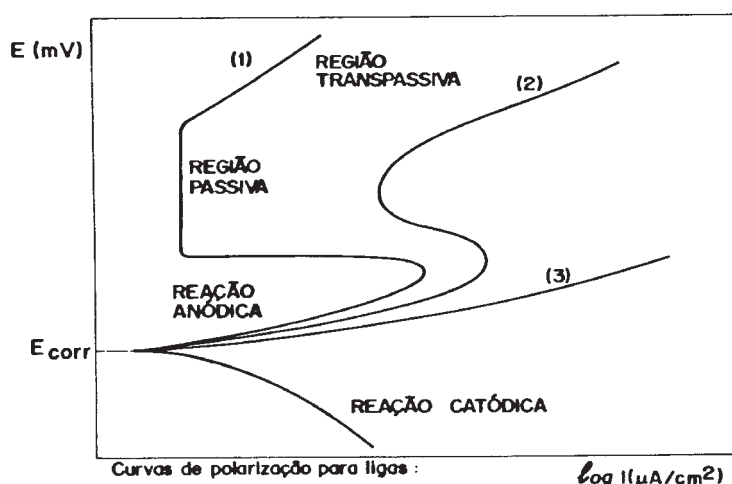


Figura 9 - Curvas de polarização potenciodinâmicas para ligas com diferentes comportamentos eletroquímicos: (1) passiváveis; (2) pseudo passiváveis; (3) não-passiváveis (BABOIAN,1978).

2.3.2 Técnicas de caracterização

2.3.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica que fornece informações detalhadas da morfologia superficial de uma amostra. É uma ferramenta extremamente útil no estudo e caracterização de materiais, permitindo correlacionar a microestrutura com diversas características e propriedades. A constituição de um microscópio eletrônico de varredura é basicamente uma fonte de elétrons (sistema de iluminação), um sistema óptico (responsável pelo controle do diâmetro do feixe de elétrons projetado), um porta amostra, um sistema de geração de vácuo, um sistema de detecção e interpretação de sinais. A imagem da superfície analisada é obtida através da incidência de um feixe de elétrons, de diâmetro controlado, que varre a área superficial da amostra. Este feixe de elétrons interage com elétrons e núcleos dos átomos da amostra produzindo sinais de raio X, elétrons secundários, elétrons retroespalhados, elétrons Auger, fótons fluorescentes de raio X e outros tipos de fótons. Um detector coleta os elétrons retroespalhados e secundários para construir a imagem da superfície, sendo que os elétrons secundários fornecem imagens da topografia da superfície, obtendo imagens de alta resolução e os elétrons retroespalhados fornecem imagem característica de variação da composição. Os MEV's têm microssondas com detectores de raios X, os quais resultam da interação dos elétrons primários com a superfície da amostra. Através da captação e análise dos raios X característicos emitidos pela amostra, tem-se a análise qualitativa e semiquantitativa (Espectroscopia por dispersão de energia de raios X - EDS) de sua composição na região de incidência do feixe de elétrons. Esta técnica tem sido utilizada em estudos sobre fases de ligas (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

2.3.2.2 Difratometria de raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X é utilizada na identificação de fases, determinação dos parâmetros e do tipo de rede (ATKINS; JONES, 2012). Quando o feixe de raios X incide sobre uma amostra policristalina, ele se espalha em todas as direções e um detector sensível à radiação de raios X determina o ângulo de difração θ através da movimentação circular do detector ao redor da amostra. A interpretação do resultado obtido é feita por comparação com padrões de uma base de dados. Na obtenção dos difratogramas de raios X, foi empregada a radiação Cu K- α , no intervalo de 2θ (10 a 90°).

2.3.3 Procedimento Experimental

2.3.3.1 Estudos eletroquímicos

Todos os eletrodepósitos foram obtidos através de eletrólises realizadas em temperatura ambiente de $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ e agitação através de borbulhamento de gás N_2 .

Os eletrodepósitos de liga ZnFe foram obtidos com a aplicação de densidades de corrente de -15 mA/cm^2 e -20 mA/cm^2 durante 90 e 120 segundos, respectivamente, sobre eletrodos estáticos de carbono vítreo (para estudar a influência do citrato) ou eletrodo de cobre (para estudar a influência da concentração e da densidade de corrente). No caso dos eletrodepósitos de ligas ZnFeCo, as eletrólises foram realizadas com a aplicação de densidades de corrente de -5 mA/cm^2 , -15 mA/cm^2 e -30 mA/cm^2 durante 360, 120 e 60 segundos, respectivamente.

Os estudos eletroquímicos foram realizados em solução de dissolução ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{EDTA}$) desaerada através do borbulhamento de gás N_2 e em temperatura ambiente de $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ para eletrodepósitos de ligas ZnFe e ZnFeCo obtidos a partir das soluções A, B e C.

No ensaio potenciodinâmico utilizou-se uma velocidade de varredura de 5 mV/s , no intervalo de potenciais de $-1,2 \text{ V}$ a $+0,2 \text{ V}$ (carbono vítreo) e $-1,2 \text{ V}$ a $0,0 \text{ V}$ (cobre). Nos ensaios galvanostáticos a densidade de corrente aplicada foi de $+5 \text{ mA/cm}^2$ por um intervalo de tempo suficiente para a dissolução total do eletrodepósito.

Na solução A, a concentração de Fe^{2+} e de Zn^{2+} foi fixada em $0,20 \text{ mol/L}$ e variou-se a concentração do íon citrato para estudar a sua influência na eletrodeposição do ferro e da liga ZnFe. A partir deste estudo, definiu-se a concentração ideal do íon citrato a ser utilizada nos estudos posteriores.

Na solução B, a concentração de Fe^{2+} e de citrato foi fixada em $0,40$ e $0,10 \text{ mol/L}$, respectivamente, e variou-se a concentração de Zn^{2+} a fim de verificar como a relação $\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$ na solução iria interferir na composição dos eletrodepósitos da liga ZnFe.

E, finalmente, o preparo da solução C foi feito com a adição de 0,05 mol/L de Co^{2+} à solução B para a obtenção dos eletrodepósitos da liga ternária ZnFeCo e analisar o comportamento do sistema após a adição do cobalto.

A preparação dos eletrodos, a eletrodeposição dos revestimentos e os ensaios eletroquímicos foram feitos sistematicamente, seguindo o procedimento mostrado no fluxograma da Figura 10:

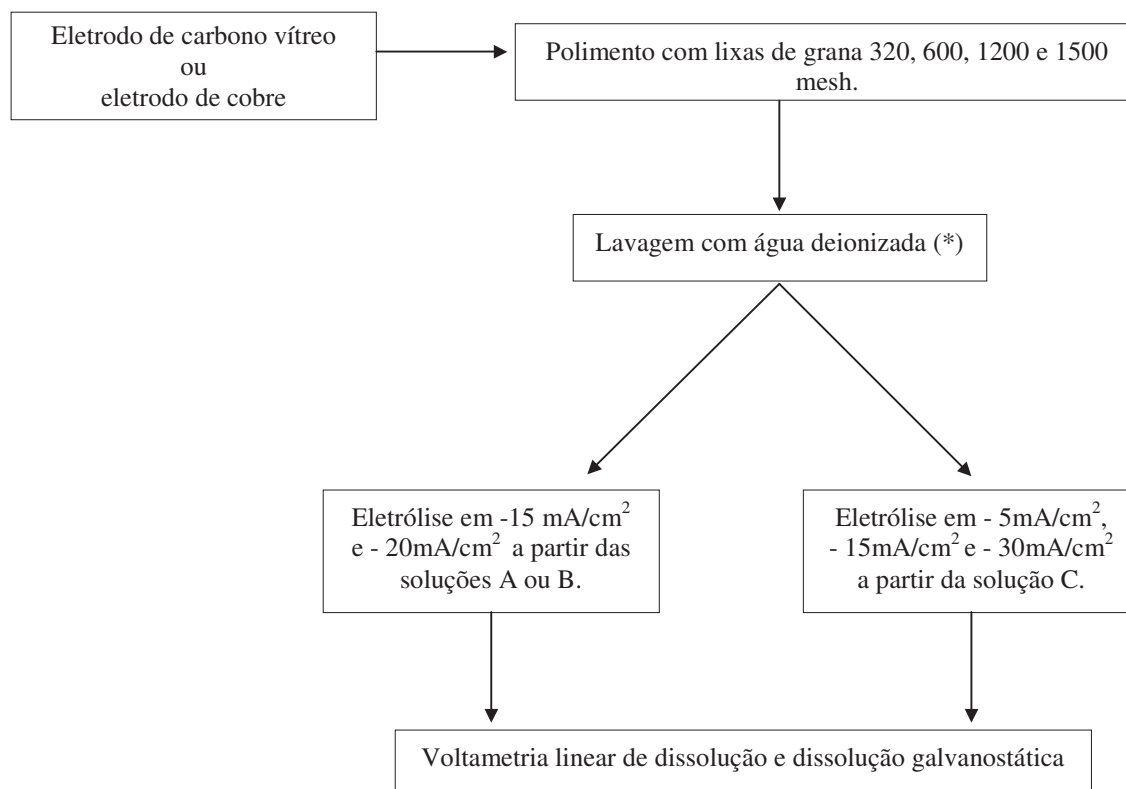


Figura 10 - Fluxograma da preparação dos corpos de prova para os ensaios eletroquímicos.

2.3.3.2 Estudos de caracterização por MEV/EDS e DRX

Para os estudos de caracterização dos eletrodepósitos por MEV/EDS e DRX, todos os eletrodepósitos foram obtidos através de eletrólises realizadas com aplicação de densidades de corrente de -15 mA/cm^2 durante um tempo de 1200 segundos e com agitação constante através do borbulhamento de gás N_2 .

Os corpos de prova dos eletrodepósitos das ligas ZnFe e ZnFeCo foram obtidos sobre placas de cobre a partir das soluções B e C conforme o fluxograma mostrado na Figura 11:

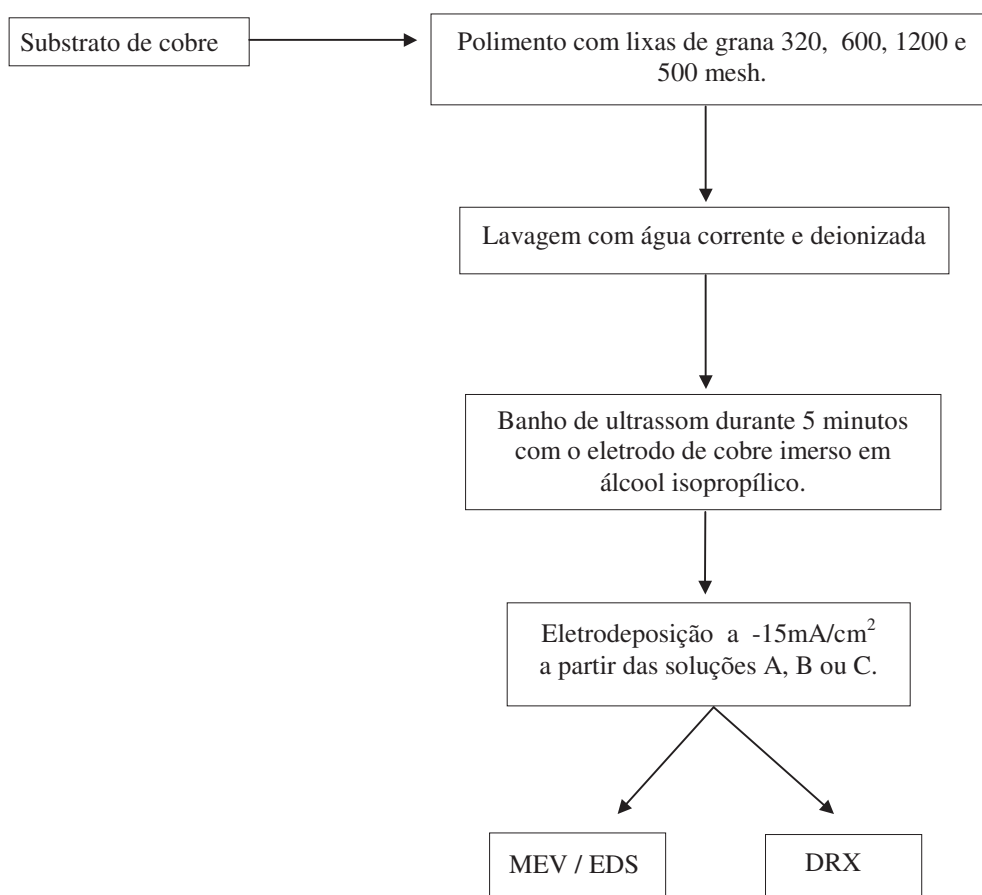


Figura 11 - Fluxograma da preparação dos corpos de prova e caracterização por MEV/EDS e DRX.

2.3.3.3 Cálculo da eficiência catódica na eletrodeposição dos revestimentos

O cálculo da eficiência no cátodo foi feito a partir da razão percentual entre carga de dissolução/ carga deposição ($Q_{\text{diss}}/Q_{\text{dep}}$), sendo (Q_{diss}) a carga obtida a partir das curvas de dissolução galvanostática e (Q_{dep}) a carga utilizada na eletrodeposição.

$$\text{Eficiência catódica} = \frac{Q_{\text{diss}}}{Q_{\text{dep}}} \times 100 \quad (5)$$

2.3.3.4 Estudos de resistência à corrosão

Os ensaios de corrosão foram realizados em solução de NaCl 0,6 mol/L, pH 8,2, aerada naturalmente, no intervalo de potencial de -1,15V a 0V e velocidade de varredura de 20 mV/min. Os corpos de prova utilizados nesses ensaios foram obtidos de acordo com o fluxograma da Figura 11.

CAPÍTULO 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Estudos dos eletrodepósitos da liga ZnFe

3.1.1 Variação da concentração do íon citrato

Estudos preliminares foram realizados na própria solução de eletrodeposição, através da técnica de voltametria cíclica, variando-se a velocidade de varredura de potenciais no intervalo de 5 a 100 mV/s. A Figura 12 mostra comparativamente os voltamogramas cíclicos obtidos a 25 mV/s para diferentes concentrações de citrato. Observa-se que para concentrações mais baixas de íons citrato (0,10 e 0,20 mol/L), um processo de redução localizado próximo a -1,2 V, indica a redução dos íons Fe^{2+} . À medida que a concentração de íons citrato aumenta (0,30 e 0,40 mol/L), a redução do íon Fe^{2+} ocorre em potenciais mais negativos juntamente com a reação de formação de hidrogênio.

Os gráficos de densidade de corrente de pico (j_p) e potencial de corrente de pico (E_p) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura de potencial ($v^{1/2}$) para a redução de íons Fe^{2+} , representados na Figura 13, mostram relações lineares indicando que esse processo é controlado por difusão. Para as concentrações de citrato 0,30 e 0,40 mol/L, não foi possível realizar essa análise, pois a redução de Fe^{2+} ocorreu em potenciais mais negativos. O deslocamento do processo de redução do Fe^{2+} para valores negativos indica uma maior dificuldade para redução desta espécie devido à maior estabilidade do complexo de Fe^{2+} formado com o citrato. As curvas de distribuição das espécies de ácido cítrico e os valores de constantes de estabilidade em função do pH da solução se encontram no Apêndice B.

Os ensaios de voltametria de dissolução anódica, representados pelos gráficos da Figura 14, revelam a presença de um pico de corrente de dissolução A, atribuído à oxidação do Fe a Fe^{2+} , localizado entre -0,60 V e -0,48 V (ECS), cuja carga diminui para concentrações de citrato mais elevadas e estão de acordo com as curvas de dissolução galvanostática da Figura 15, que apresentam patamares de dissolução na mesma região de potencial e diminuição de eficiência de corrente catódica com o aumento na concentração dos íons citrato. Os valores de eficiência de corrente catódica para os eletrodepósitos de ferro e liga ZnFe se encontram na Tabela 3.

Quando se adiciona 0,20 mol/L de Zn^{2+} na solução, ocorre um processo de dissolução complexo (B_1 e B_2) nos voltamogramas, respectivamente, em torno de -0,8 V (ECS) e -0,6 V (ECS). As curvas de dissolução galvanostática apresentam patamares de potencial localizados em torno de -0,8 V, -0,7 V e -0,6 V.

Os valores de potenciais obtidos das curvas galvanostáticas para as ligas ZnFe indicam, no início da dissolução, a presença de fases ricas em zinco, enquanto os platôs de potenciais mais positivos indicam um maior teor de ferro na composição das ligas (GÓMEZ; ALCÓBE; VALLÉS, 1999).

Tabela 3 - Eficiências catódicas para os eletrodepósitos de ferro e liga ZnFe obtidos de soluções com diferentes concentrações de citrato.

EFICIÊNCIA CATÓDICA (%)		
Concentração de íons citrato (mol/L)	Ferro	Liga ZnFe
0,10	48	66
0,20	22	60
0,40	12	55

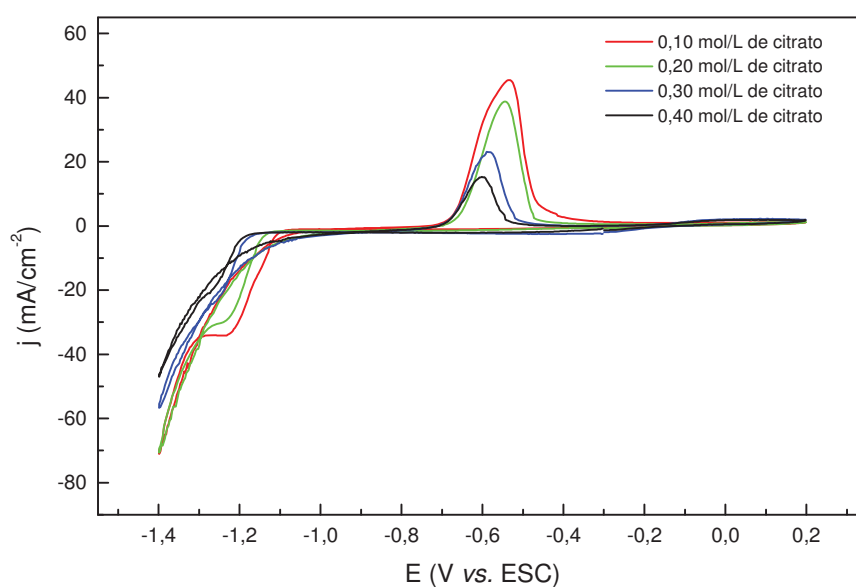


Figura 12 - Voltamogramas cíclicos obtidos em 25 mV/s a partir da solução de eletrodeposição contendo 0,20 mol/L de íons Fe^{2+} e variação da concentração de íons citrato.

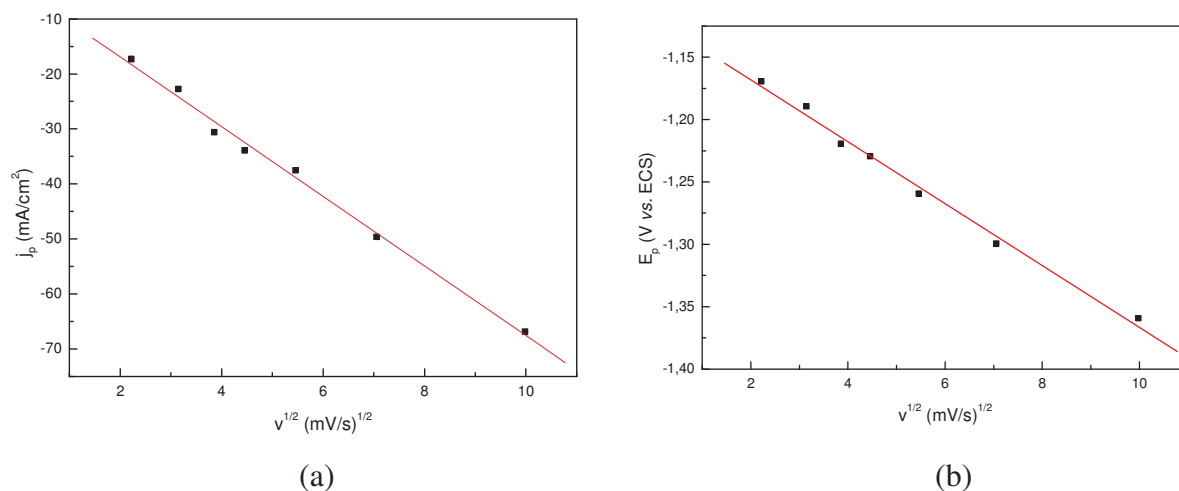


Figura 13 - Gráficos de (a) densidade de corrente de pico catódica (j_p) e (b) do correspondente potencial de pico (E_p) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$) para a solução contendo citrato 0,10 mol/L.

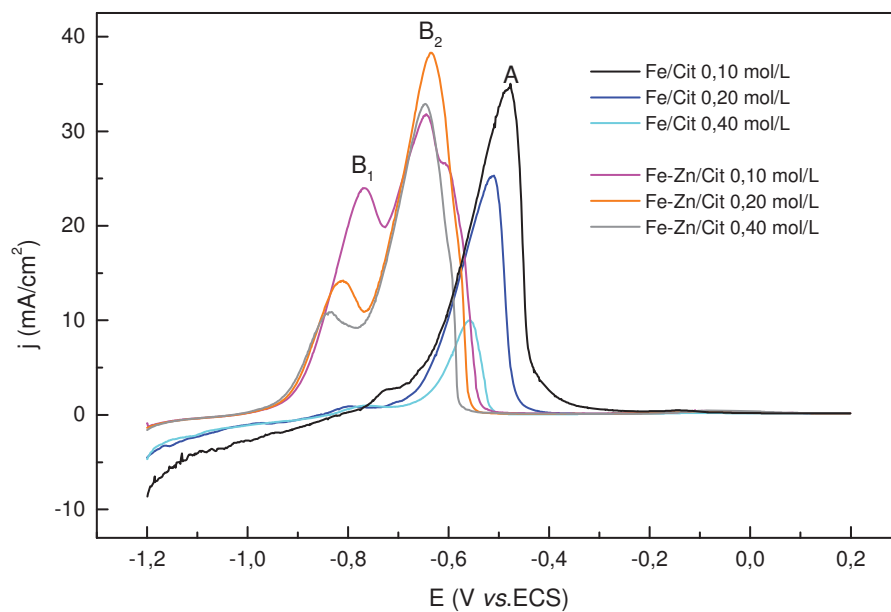


Figura 14 - Voltamogramas obtidos em solução de dissolução Na_2SO_4 + EDTA a 5 mV/s para eletrodepósitos de ferro e liga ZnFe, eletrodepositados a -15 mA/cm^2 sobre carbono vítreo.

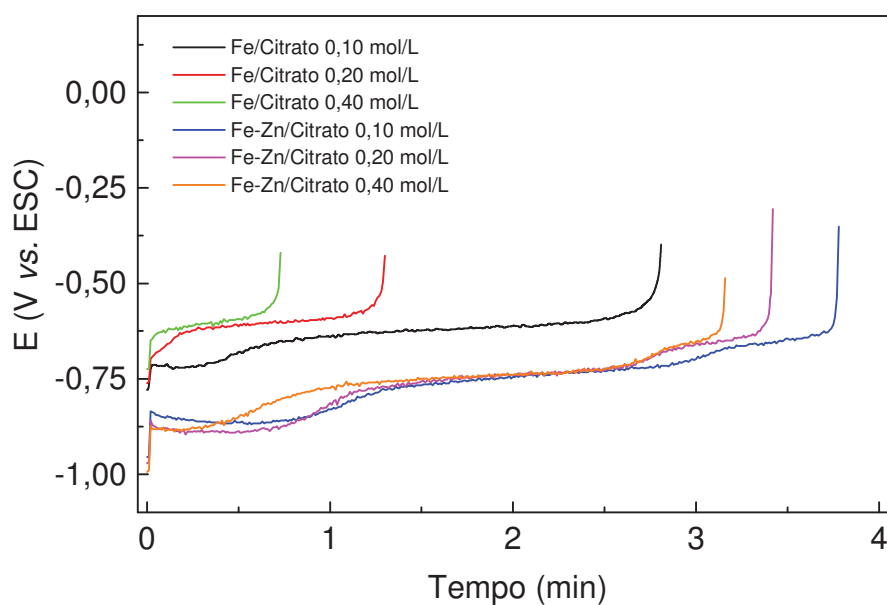


Figura 15 - Curvas de dissolução galvanostática obtidas em solução de dissolução Na_2SO_4 + EDTA a $+5 \text{ mA/cm}^2$ para eletrodepósitos de ferro e liga ZnFe eletrodepositados a -15 mA/cm^2 sobre carbono vítreo.

3.1.2 Caracterização morfológica e análise de DRX

A caracterização morfológica e análise elementar semiquantitativa dos eletrodepósitos de ligas ZnFe, obtidas sobre cobre, foram realizadas através de MEV/EDS e a presença de fases foi investigada por difração de raios X.

A imagem do substrato de cobre sem revestimento, mostrada na Figura 16 (a), tem apenas riscos provenientes do polimento mecânico e o seu difratograma, mostrado na Figura 16 (b), apresenta picos em 2θ igual a $43,3^\circ$, $50,4^\circ$, $74,1^\circ$ e $89,9^\circ$ indexados de acordo com a literatura (JCPDS ficha 89 – 2838).

A Figura 17 apresenta as imagens de MEV para os eletrodepósitos de liga ZnFe obtidos da solução de eletrodeposição equimolar em íons Zn^{2+} e Fe^{2+} , com diferentes concentrações de íons citrato. Todos os eletrodepósitos obtidos nessas condições apresentaram cristais com morfologia hexagonal, característica de revestimentos de zinco puro. Os resultados de análise semiquantitativa obtida por EDS apresentaram apenas pequenas variações no teor de ferro nos eletrodepósitos, como são mostrados nas tabelas da Figura 17. O teor de ferro variou de 1,0% a 1,1% em átomos nos eletrodepósitos obtidos de soluções contendo 0,05 mol/L a 0,40 mol/L, respectivamente. A similaridade na morfologia dos eletrodepósitos é decorrente de suas composições que são praticamente idênticas.

Os difratogramas de raios X para esses eletrodepósitos são apresentados na Figura 18, onde também se encontra um difratograma do zinco puro obtido da literatura (JCPDS, ficha 87-0713). Os valores de 2θ obtidos desses difratogramas se encontram na Tabela 4. Esses resultados mostram que a principal fase presente nesses eletrodepósitos de ligas ZnFe é a fase η distorcida pela incorporação de ferro na estrutura cristalina do zinco e estão de acordo com observações feitas por Gómez, Alcobe e Vallés (1999) e Bajat et al. (2004). Observa-se que apenas a liga ZnFe contendo 1,1% de ferro (em átomos) possui alguns picos que não coincidem com os picos do difratograma do zinco puro, porém não foi possível a indexação desses picos com os padrões da literatura.

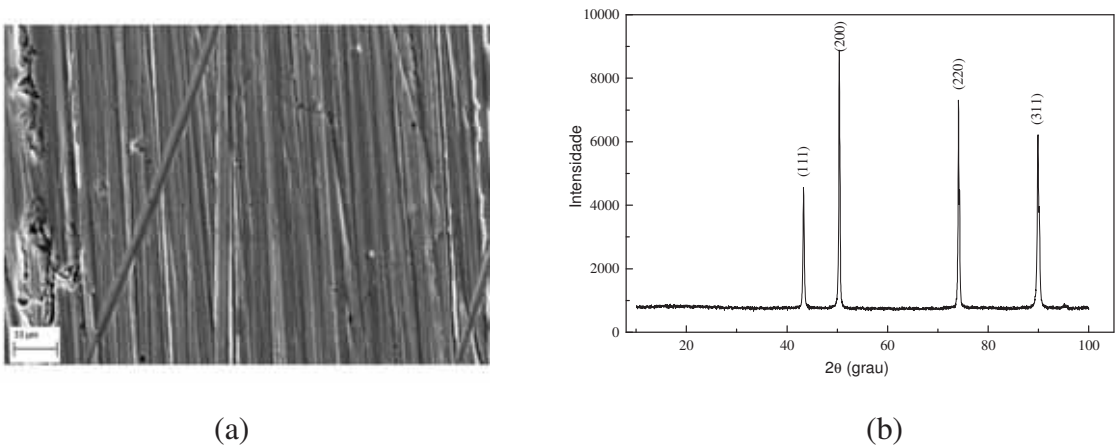


Figura 16 – (a) Imagem de MEV e (b) difratograma de raios X do substrato de cobre sem revestimento.

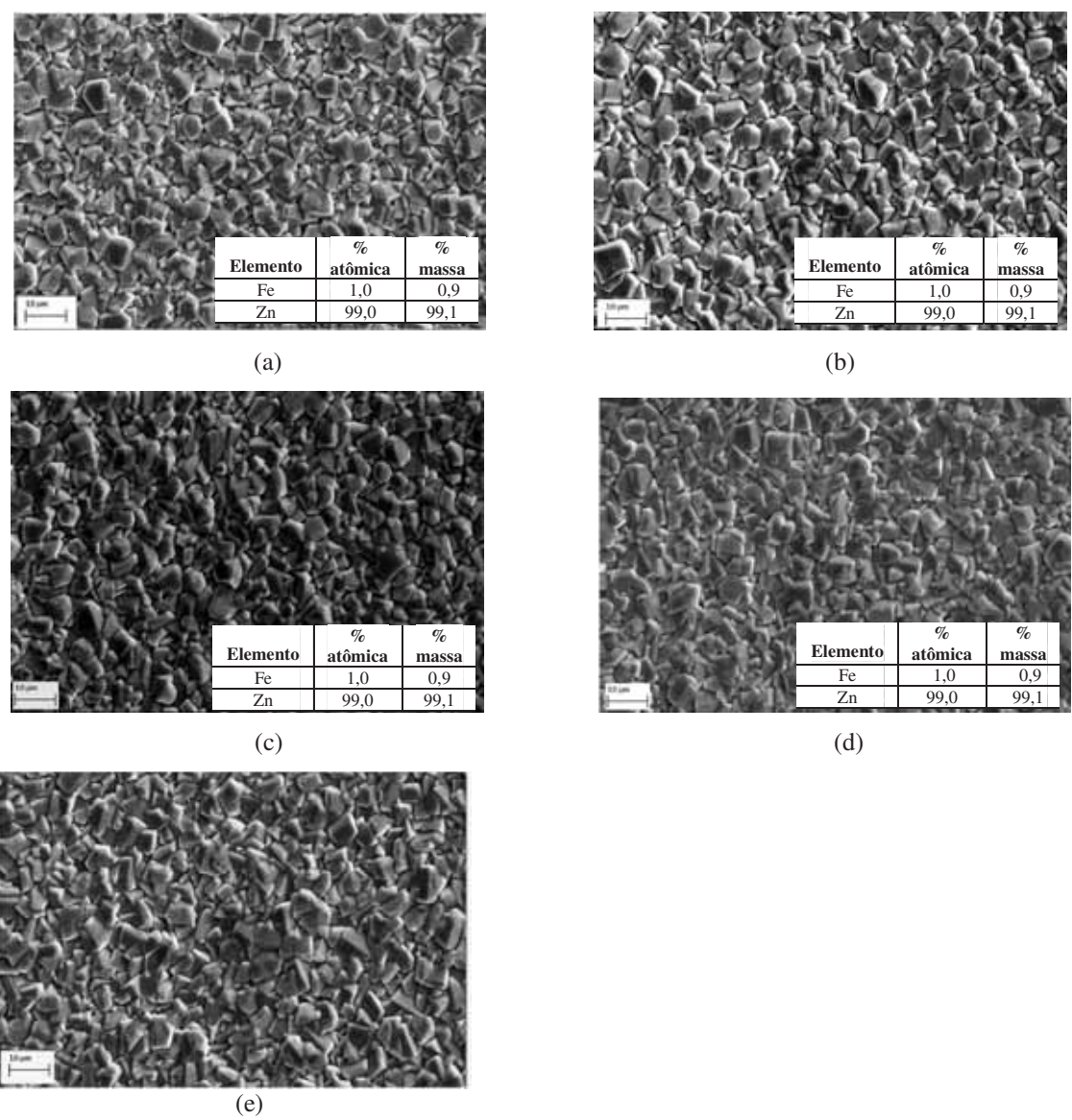


Figura 17 – Imagens de MEV correspondentes aos eletrodepósitos de liga ZnFe obtidos a partir da solução de eletrodeposição A, com diferentes concentrações de íons citrato: (a) 0,05 mol/L, (b) 0,10 mol/L, (c) 0,20 mol/L, (d) 0,30 mol/L e (e) 0,40 mol/L.

Tabela 4 - Valores de 2θ obtidos dos DRX do zinco puro e dos eletrodépósitos de liga ZnFe eletrodepositados a -15 mA/cm^2 a partir de soluções contendo diferentes concentrações de citrato.

SOLUÇÃO A [citrato] (mol/L)	2θ (grau)														
0,40	-	37,4	38,4	-	41,8	43,0	54,8	69,9	-	-	71,5	-	-	-	82,1
0,30	36,7	37,4	-	38,8	42,0	43,1	54,5	-	70,7	-	-	-	-	-	82,0
0,20	36,7	37,4	-	38,9	42,0	43,1	54,5	-	70,5	-	-	-	77,7	-	82,0
0,10	37,1	-	-	38,9	42,0	43,3	54,7	-	70,4	70,9	-	-	77,5	78,9	82,2
0,05	37,1	-	-	38,9	42,0	43,2	54,7	-	70,4	70,9	-	-	77,7	78,6	82,2
Zn puro	36,3	-	-	39,0	-	43,3	54,3	-	70,1	70,7	-	77,1	-	-	82,2

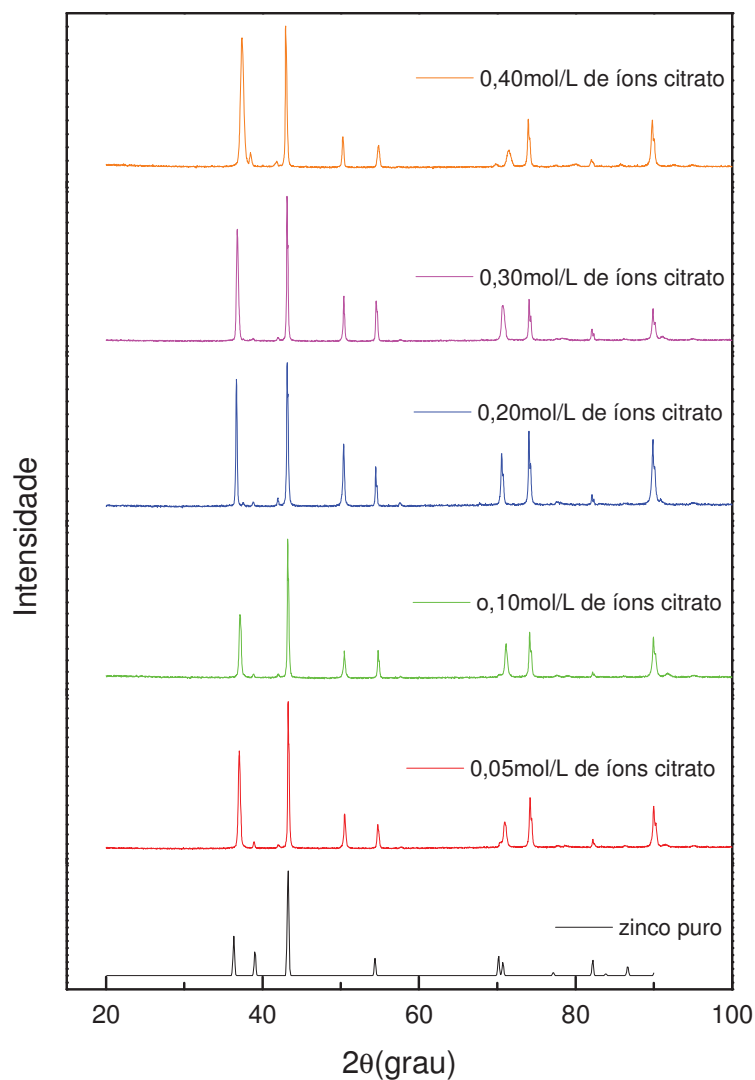


Figura18 - Difratogramas de raios X de eletrodépósitos de ligas ZnFe eletrodepositados a -15 mA/cm^2 sobre cobre a partir da solução A.

3.1.3 Variação da densidade de corrente e da razão $\text{Zn}^{2+} / \text{Fe}^{2+}$

Os resultados obtidos por voltametria linear de dissolução anódica, Figuras 19 e 21, mostram curvas j vs. E para os eletrodepósitos de ligas ZnFe sob diferentes condições.

A Figura 19 ilustra a sobreposição dos voltamogramas para os eletrodepósitos de ligas ZnFe utilizando-se densidade de corrente de -15 mA/cm^2 . Observa-se que, para eletrodepósitos obtidos de soluções com baixas concentrações de Zn^{2+} (0,10 mol/L e 0,13 mol/L, razões Zn/Fe 1:4 e 1:3, respectivamente), os picos se localizam em aproximadamente $-0,57 \text{ V}$, próximos ao potencial do ferro puro. No entanto, em concentrações superiores (0,16 mol/L e 0,20 mol/L, razões Zn/Fe 1: 2,5 e 1: 2, respectivamente), os picos se deslocam para valores mais negativos, aproximadamente $-0,72 \text{ V}$, indicando maior porcentagem de zinco na liga. Nestas concentrações um processo de oxidação complexo é observado, com a presença de dois picos, em torno de $-0,60 \text{ V}$, indicando a formação de fases da liga ZnFe mais ricas em ferro. A Figura 20 mostra as curvas de dissolução galvanostáticas para os eletrodepósitos de liga ZnFe obtidos sob as mesmas condições, isto é, com concentrações de Zn^{2+} entre 0,10 mol/L e 0,40 mol/L e densidade de corrente de -15 mA/cm^2 . As soluções contendo concentrações de Zn^{2+} de 0,16 mol/L, 0,18 mol/L e 0,20 mol/L (razões $\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$ 1: 2,5, 1: 2,25 e 1: 2, respectivamente) apresentam valores iniciais de potencial de dissolução variando de $-0,80 \text{ V}$ a $-0,91 \text{ V}$, sendo estes valores característicos da presença de fases ricas em zinco. A mudança destes potenciais para cerca de $-0,66 \text{ V}$, no final das curvas, indica a presença de fases com um maior teor de ferro na liga. Para concentrações de Zn^{2+} 0,13 mol/L e 0,10 mol/L, a dissolução dos eletrodepósitos ocorre em potenciais praticamente constantes, da ordem de $-0,69 \text{ V}$, indicando um elevado teor de ferro na liga ZnFe. Quando a concentração de Zn^{2+} é elevada até 0,40 mol/L a dissolução ocorre em $-0,90 \text{ V}$, típico de fase rica em zinco.

As curvas de dissolução galvanostáticas também mostram que, em geral, aumentando-se o teor de zinco na liga, os resultados indicam uma maior eficiência de corrente catódica.

Ligas mais ricas em zinco, com a exceção da liga obtida da solução cuja concentração é 0,40 mol/L, mostram eficiência catódica de cerca de 80%, enquanto ligas com teores menores de zinco, a eficiência é de aproximadamente 58%.

Com o aumento da densidade de corrente de eletrodeposição de -15 mA/cm^2 para -20 mA/cm^2 , Figura 21, há um deslocamento dos picos de corrente para valores mais positivos, perto do potencial de ferro puro, para a concentração de Zn^{2+} 0,18 mol/L e 0,20 mol/L, caracterizado por dois picos de corrente complexos (j vs. E), situados a

-0,70 V e -0,60 V. Este comportamento indica que o aumento na densidade de corrente favorece a formação da fase com maior teor de ferro. Os resultados obtidos das curvas de dissolução galvanostáticas, Figura 22, também mostram a mesma tendência.

A partir destes resultados, verifica-se que uma quantidade maior de ferro só pode ser depositada em menores relações $\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$ na solução de eletrodeposição, ou seja, concentrações de zinco menores que 0,16 mol/L.

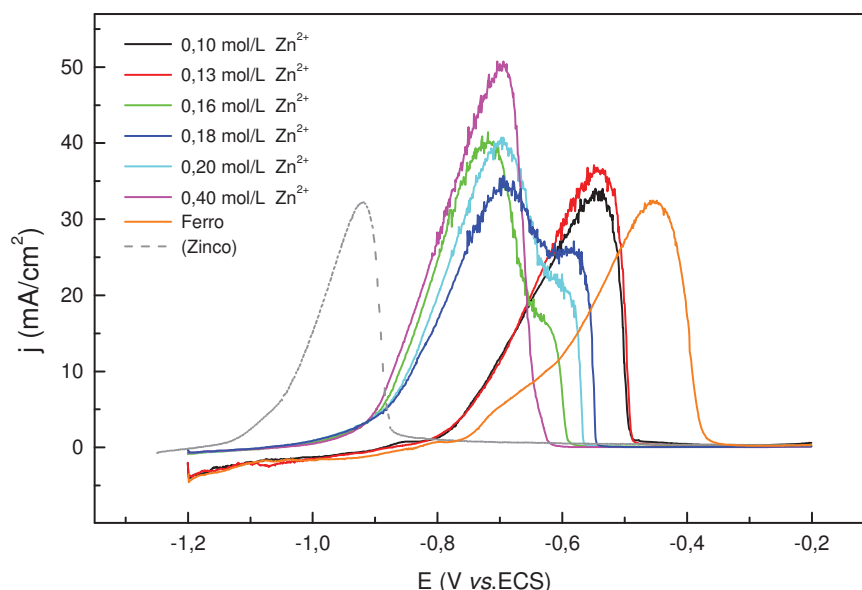


Figura 19 - Voltamogramas obtidos em solução de dissolução $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{EDTA}$ a 5 mV/s para eletrodeposições de liga ZnFe eletrodepositados a -15 mA/cm^2 sobre cobre a partir da solução B, com diferentes concentrações de Zn^{2+} .

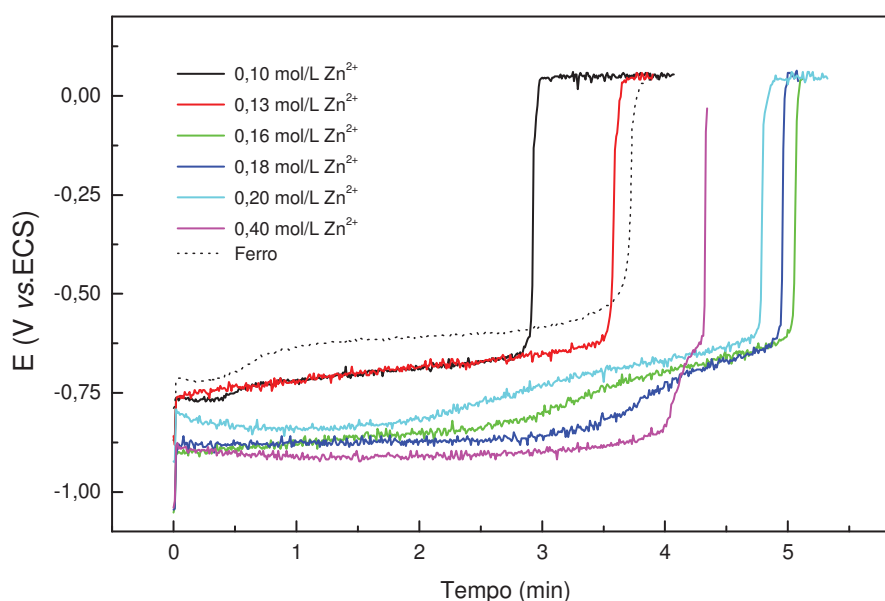


Figura 20 - Curvas de dissolução galvanostática obtidas em solução de dissolução $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{EDTA}$ a 5 mV/s para eletrodeposições de liga ZnFe eletrodepositados a -15 mA/cm^2 sobre cobre a partir da solução B.

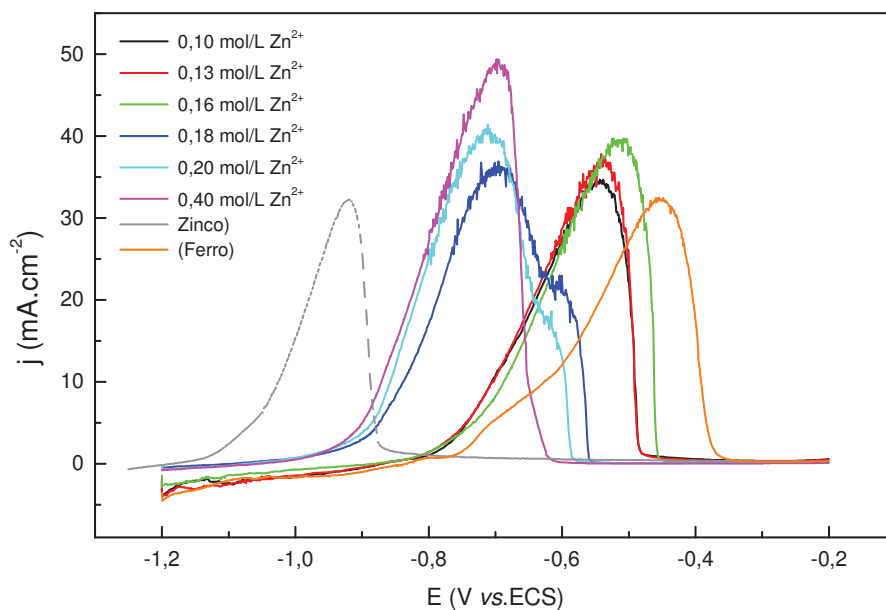


Figura 21 - Voltamogramas obtidos em solução de dissolução $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{EDTA}$ a 5 mV/s para eletrodepósitos de liga ZnFe eletrodepositados a -20 mA/cm^2 sobre cobre a partir da solução B, com diferentes concentrações de Zn^{2+} .

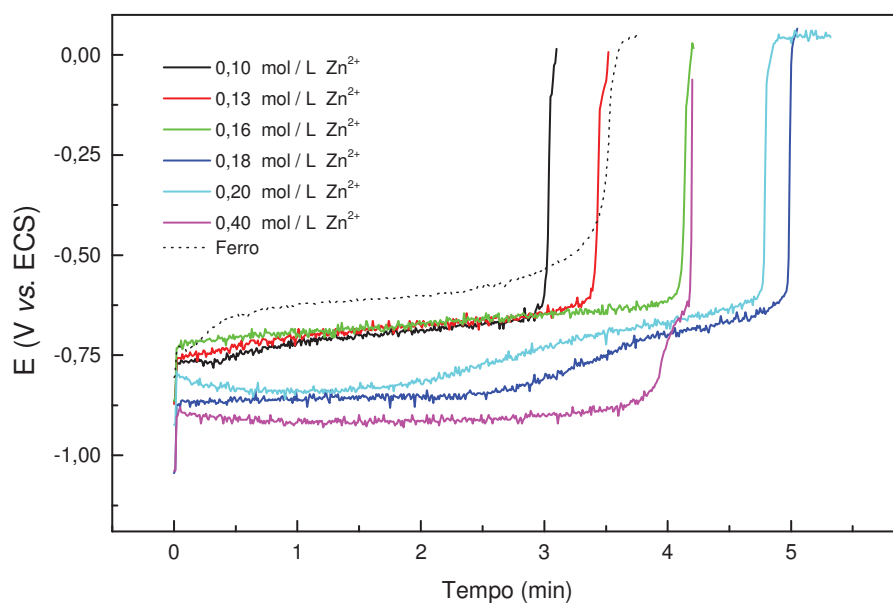
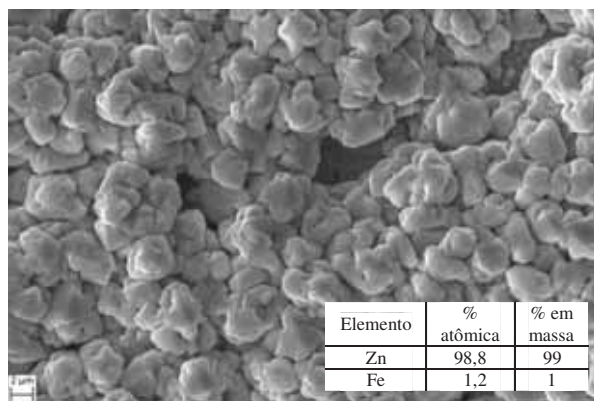


Figura 22 - Curvas de dissoluções galvanostáticas obtidas em solução de dissolução $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{EDTA}$ a 5 mV/s para eletrodepósitos de liga ZnFe eletrodepositados a -20 mA/cm^2 sobre cobre a partir da solução B.

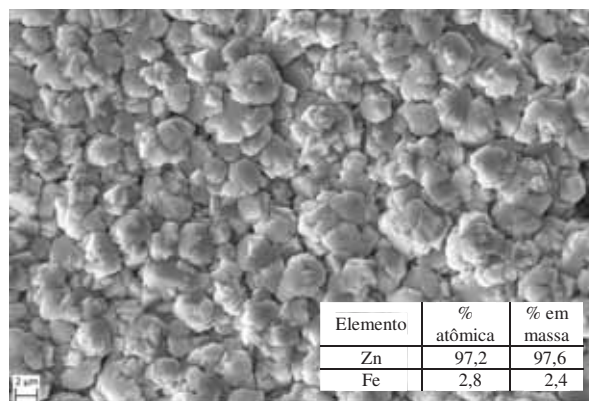
3.1.4 Caracterização morfológica dos eletrodepósitos de liga ZnFe

A análise da morfologia dos eletrodepósitos de liga ZnFe obtidos a partir da variação da relação $\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$ na solução de eletrodeposição, apresenta uma diminuição progressiva dos grãos até atingir um aspecto liso.

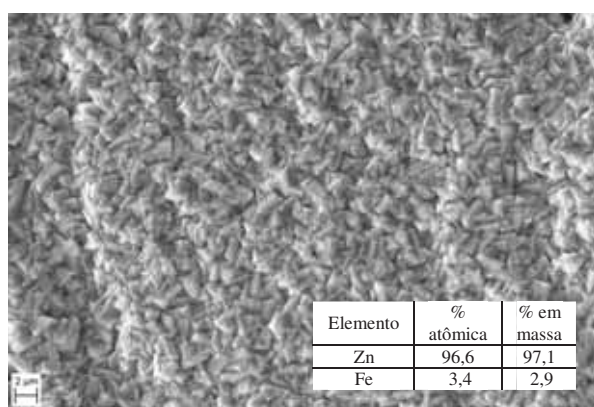
Para os eletrodepósitos de liga obtidos de solução de eletrodeposição com 0,40 mol/L de Zn^{2+} , Figura 23 (a), tem-se cristais muito semelhantes à morfologia de zinco puro, cujos grãos são hexagonais. Trabalhos de Gómez, Alcobe e Vallés (1999) também citam eletrodepósitos de liga ZnFe com até 6% de ferro mantendo a morfologia hexagonal. Na Figura 23 (b), a micrografia dos eletrodepósitos obtidos da solução com 0,20 mol/L de Zn^{2+} apresenta uma melhor cobertura do substrato, com ligeira diminuição no tamanho dos cristais e mantendo ainda a mesma morfologia. A diminuição da concentração de Zn^{2+} para 0,18 mol/L na solução, Figura 23 (c), resultou em eletrodepósitos com cristais ainda menores. Esta imagem mostra uma mudança significativa na morfologia. Quando a concentração de Zn^{2+} é reduzida para 0,16 mol/L, Figura 23 (d), a morfologia dos cristais adquiriu uma forma aparentemente cúbica e se manteve até a concentração 0,13 mol/L, Figura 23 (e); nesta imagem, uma discreta diminuição dos cristais pode ser observada. O eletrodepósito obtido a partir da solução de eletrodeposição cuja concentração é 0,10 mol/L de Zn^{2+} apresenta-se liso e com presença de trincas devido às tensões internas, Figura 23 (f). Por conseguinte, a mudança na morfologia e a diminuição progressiva no tamanho dos grãos podem ser atribuídas ao aumento da quantidade de ferro nos eletrodepósitos (GÓMEZ; ALCOBE; VALLÉS, 1999).



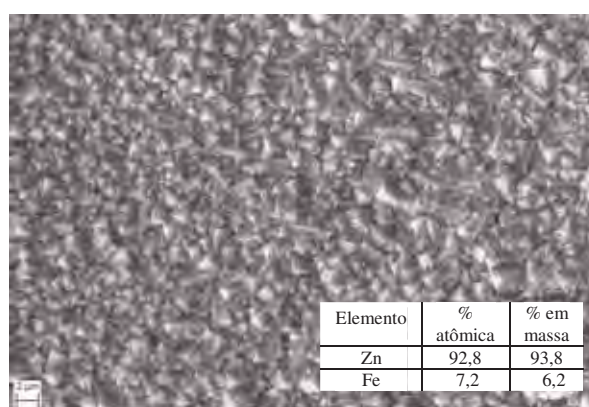
(a)



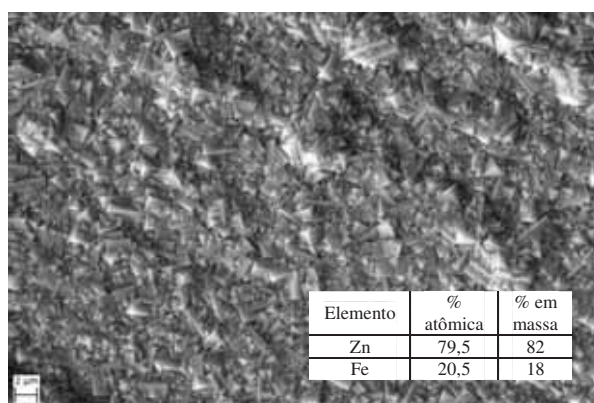
(b)



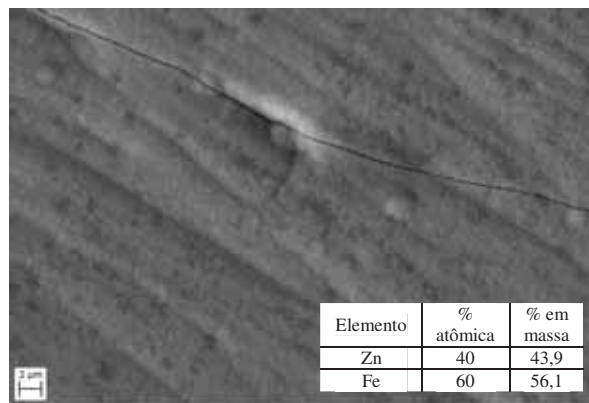
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 23 - Imagens de MEV para os eletrodepósitos de liga ZnFe obtidos a partir da solução B eletrodepositados a -15 mA/cm^2 , sendo (a) $[\text{Zn}^{2+}]$ 0,40 mol/L, (b) $[\text{Zn}^{2+}]$ 0,20 mol/L, (c) $[\text{Zn}^{2+}]$ 0,18 mol/L, (d) $[\text{Zn}^{2+}]$ 0,16 mol/L, (e) $[\text{Zn}^{2+}]$ 0,13 mol/L e (f) $[\text{Zn}^{2+}]$ 0,10 mol/L.

3.1.5 Análise de difração de raios X

As amostras de eletrodepósitos de ligas ZnFe analisadas por difração de raios X foram obtidas sobre substrato de cobre a partir de soluções de eletrodeposição cuja concentração de Fe^{2+} e de citrato foram fixadas em 0,40 mol/L e 0,10 mol/L, respectivamente, e variação da concentração de Zn^{2+} de 0,10 mol/L a 0,40 mol/L.

A Figura 24 apresenta os difratogramas dos eletrodepósitos de liga ZnFe e também as suas composições obtidas por análise de EDS. Quando a porcentagem atômica de ferro foi de 1,2%, o difratograma apresentou os seguintes picos situados em 2θ igual a $36,7^\circ$, $38,5^\circ$, $54,4^\circ$, $70,4^\circ$. A comparação desses picos com os padrões da literatura indica uma estrutura semelhante à do zinco puro, no entanto, existem pequenos deslocamentos ou extensões destes picos, indicando que a presença de uma pequena quantidade de ferro na estrutura cristalina do zinco promove uma distorção nos parâmetros de rede. Na amostra contendo 2,8% de ferro, foi observado o desaparecimento dos picos situados em 2θ igual a $36,7^\circ$ e $38,5^\circ$ concomitante ao aparecimento de um pico largo em 2θ igual a $38,2^\circ$. O aumento do teor de ferro na liga para 3,4% resultou no aparecimento de um novo pico posicionado no 2θ igual a $37,7^\circ$ que permanece até 20,5% de ferro. Tal pico torna-se mais definido à medida que aumenta o teor de ferro de 3,4% até 20,5 %. As amostras contendo de 7,2% a 20,5% de ferro mostraram que os picos anteriormente situados em 2θ igual a $36,7^\circ$ e $38,5^\circ$, quando o teor de ferro era de 1,2%, aparecem ligeiramente deslocados para $36,8^\circ$ e $38,2^\circ$, respectivamente. A partir de 2,8% de ferro na liga ZnFe, um novo pico em 2θ igual a 41° também foi observado. Ainda em 2,8 % de ferro, um pico localizado em 2θ igual a 55° desapareceu quando a percentagem de ferro aumentou para 3,4% aparecendo, então, um pico pouco pronunciado localizado em 2θ igual a 57° e outro em 2θ igual a 68° que se mantiveram até 20,5% de ferro. Nas porcentagens mais elevadas de ferro, com exceção da amostra contendo 60% desse elemento, apareceu um pico em 2θ igual a $82,5^\circ$. No difratograma referente ao eletrodepósito de liga ZnFe contendo o maior teor de ferro (60%) não é possível observar os picos relacionados às fases ZnFe, devido à quantidade de ruídos, característicos de eletrodepósitos com baixa cristalinidade. Neste caso, os picos observados são relativos ao padrão DRX do cobre com linhas em 2θ igual a $43,3^\circ$, $50,4^\circ$, $74,1^\circ$ e $89,9^\circ$.

Algumas alterações são observadas no difratograma como consequência da incorporação de pequenas quantidades de ferro na estrutura do zinco. Tais alterações são indicativos da formação da fase η ZnFe, principal fase na liga ZnFe, distorcida como resultado da incorporação de ferro na estrutura cristalina do zinco (GÓMEZ; ALCOBE ; VALLÉS, 1999).

Estes autores também atribuem a presença de uma possível fase ZnFe com uma estrutura cúbica de face centrada, CFC, em ligas ZnFe com alto teor de ferro.

Os difratogramas dos eletrodepósitos de ligas ZnFe contendo teor de ferro superior a 3,4% mostram padrões que são comuns, indicando a presença de novas fases ZnFe mais ricas em ferro, mas que não puderam ser identificadas porque os picos de DRX não coincidiram com os picos das fases presentes nas ligas de ZnFe obtidas por fusão. A dificuldade na caracterização destas fases pode ser atribuída à formação de estruturas metastáveis, com padrões distintos dos observados em condições de equilíbrio.

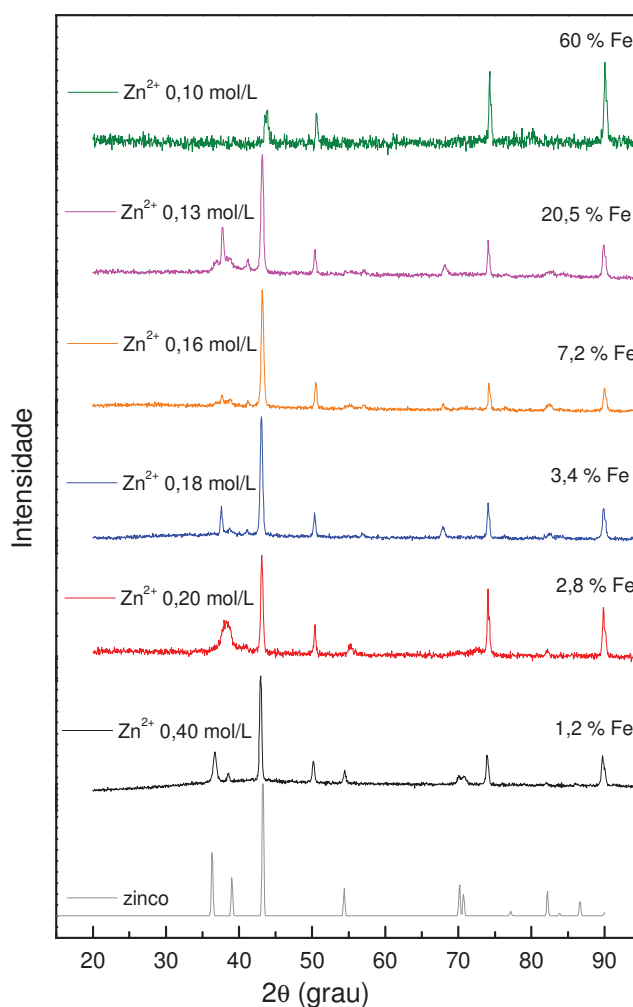


Figura 24 - Difratogramas de raios X de eletrodepósitos de ligas ZnFe obtidos a -15 mA/cm^2 sobre cobre a partir de solução B, com diferentes concentrações de Zn^{2+} .

3.2 Estudo dos eletrodepósitos de ligas ZnFeCo

3.2.1 Variação da densidade de corrente e da razão $\text{Zn}^{2+} / \text{Fe}^{2+}$

O estudo eletroquímico dos eletrodepósitos da liga ZnFeCo, obtidos sobre substrato de cobre com variação da aplicação de densidades de correntes em -5 mA/cm^2 , -15 mA/cm^2 e -30 mA/cm^2 , foi realizado utilizando-se a técnica eletroquímica de voltametria de dissolução anódica.

A análise do voltamograma de dissolução anódica, representado na Figura 25 para os eletrodepósitos obtidos a partir de soluções de eletrodeposição com maior concentração de Zn^{2+} ($0,40 \text{ mol/L}$) e eletrólise realizada a -5 mA/cm^2 no modo galvanostático, mostrou um processo complexo de dissolução com dois picos, sendo o primeiro situado a $-0,76 \text{ V}$, perto do potencial do zinco ($-0,92 \text{ V}$), seguido de uma onda em $-0,60 \text{ V}$ e um segundo pico com uma carga menor localizado em $-0,45 \text{ V}$, perto do potencial do ferro. Para eletrodepósitos obtidos de soluções de eletrodeposição com concentrações intermediárias de Zn^{2+} ($0,20 \text{ mol/L}$, $0,18 \text{ mol/L}$, $0,16 \text{ mol/L}$ e $0,13 \text{ mol/L}$), um processo de dissolução complexo estava sempre presente, com três picos de corrente situados em torno de $-0,79 \text{ V}$, $-0,57 \text{ V}$ e $-0,47 \text{ V}$, respectivamente. O eletrodepósito de liga obtido a partir da concentração mais baixa de Zn^{2+} ($0,10 \text{ mol/L}$) apresentou um pico de corrente em $-0,56 \text{ V}$ e um pequeno pico situado a $-0,47 \text{ V}$. As regiões (I), (II) e (III) correspondem aos potenciais onde são observados processos de dissolução para as fases ricas em zinco, ferro, e cobalto, respectivamente. Aumentando-se a densidade de corrente para -15 mA/cm^2 , Figura 26, os picos relativos aos eletrodepósitos de liga obtidos de soluções de eletrodeposição com $0,10 \text{ mol/L}$ e $0,13 \text{ mol/L}$ de Zn^{2+} deslocam-se para a região de dissolução de ferro. O pico relativo a $0,10 \text{ mol/L}$ situa-se em $-0,49 \text{ V}$ (II) e o pico relativo a $0,13 \text{ mol/L}$ apresenta um processo de dissolução complexo com dois picos localizados em torno de $-0,55 \text{ V}$ e $-0,43 \text{ V}$. Na curva relativa ao eletrodepósito obtido da solução com $0,16 \text{ mol/L}$ de Zn^{2+} um pico complexo apareceu situado em potenciais $-0,54 \text{ V}$ (II) e $-0,46 \text{ V}$ (III), respectivamente. Para eletrodepósitos obtidos das maiores concentrações de Zn^{2+} , ou seja, $0,18 \text{ mol/L}$, $0,20 \text{ mol/L}$ e $0,40 \text{ mol/L}$, as curvas foram semelhantes mostrando três picos de corrente bem definidos situados a $-0,77 \text{ V}$ (I), $-0,56 \text{ V}$ (II) e $-0,47 \text{ V}$ (III).

Quando a eletrólise foi realizada a -30 mA/cm^2 , Figura 27, apenas a curva relativa ao eletrodepósito obtido da solução de eletrodeposição contendo $0,40 \text{ mol/L}$ de Zn^{2+} não se deslocou para a região de potencial do ferro e apresentou um pico a $-0,73 \text{ V}$ (I) e um pequeno pico em $-0,46 \text{ V}$ (II). Para as curvas relativas aos eletrodepósitos obtidos de soluções com

concentrações de Zn^{2+} 0,10 mol/L a 0,20 mol/L, os picos se localizam em -0,48 V (III), confirmando que o aumento da corrente aplicada ao sistema favorece a deposição de ferro.

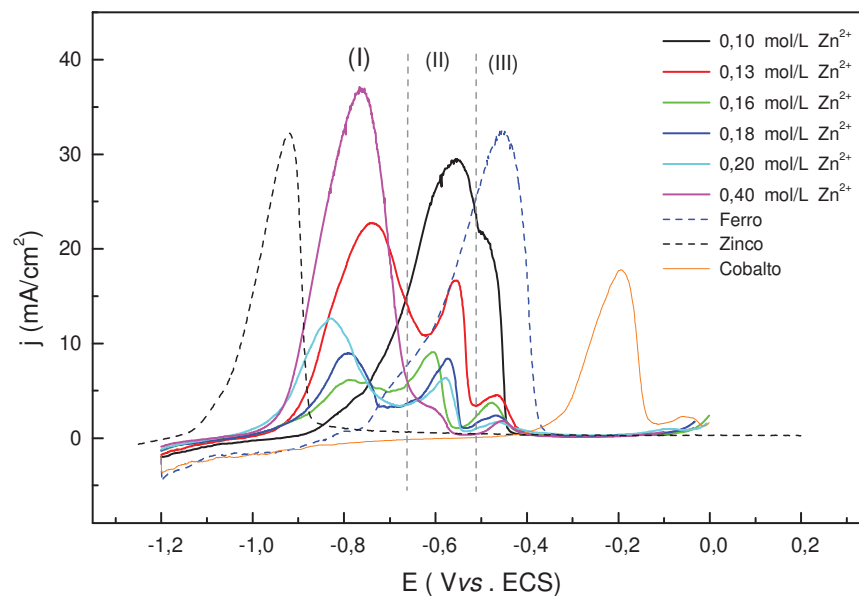


Figura 25 - Voltamogramas obtidos em solução de dissolução $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{EDTA}$ a 5mV/s para eletrodepósitos de liga ZnFeCo eletrodepositados a -5mA/cm^2 sobre cobre a partir da solução C, com variação na concentração de Zn^{2+} .

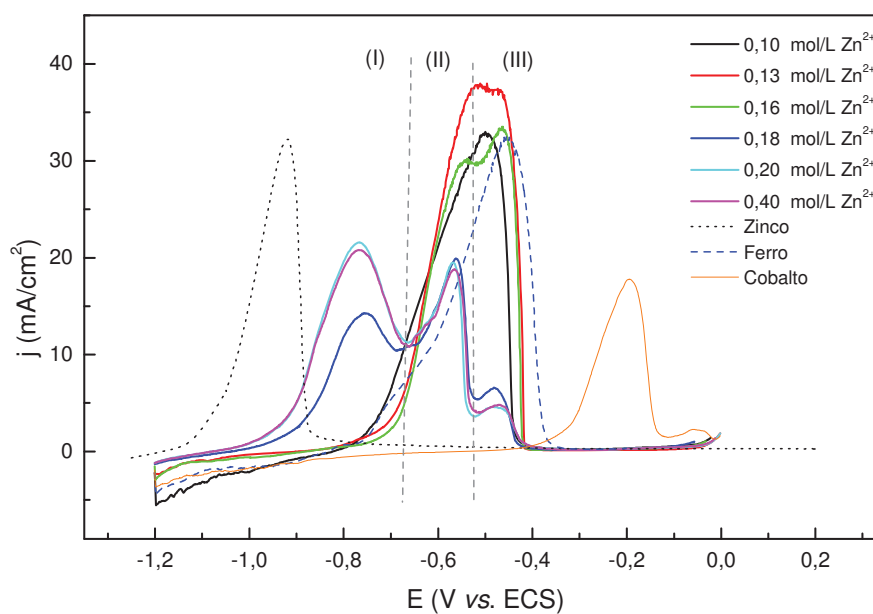


Figura 26 - Voltamogramas obtidos em solução de dissolução $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{EDTA}$ a 5mV/s para eletrodepósitos de liga ZnFeCo eletrodepositados a -15mA/cm^2 sobre cobre a partir da solução C, com variação na concentração de Zn^{2+} .

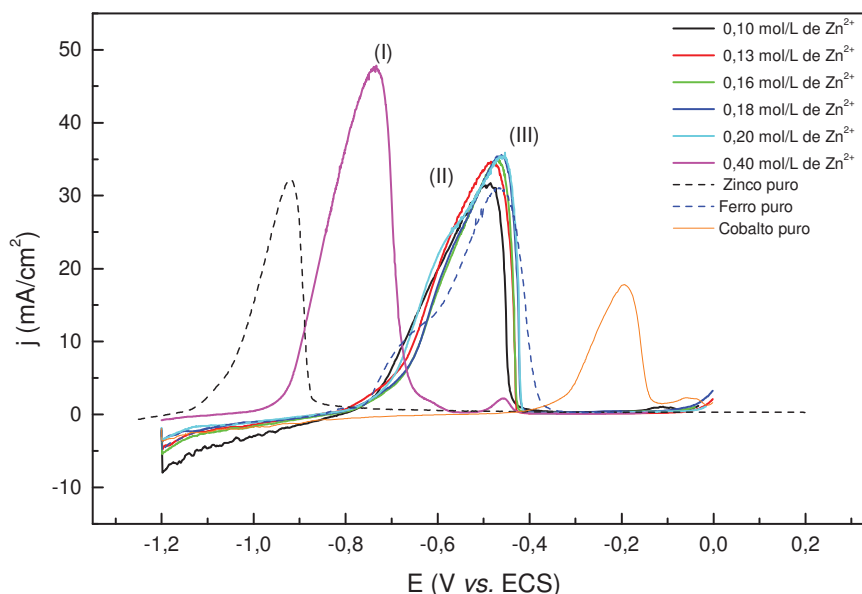


Figura 27 - Voltamogramas obtidos em solução de dissolução $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{EDTA}$ $5\text{mA}/\text{cm}^2$ para eletrodepósitos de liga ZnFeCo eletrodepositados a $-30\text{mA}/\text{cm}^2$ sobre cobre a partir da solução C, com variação na concentração de Zn^{2+} .

3.2.2 Caracterização morfológica e análise de difração de raios X

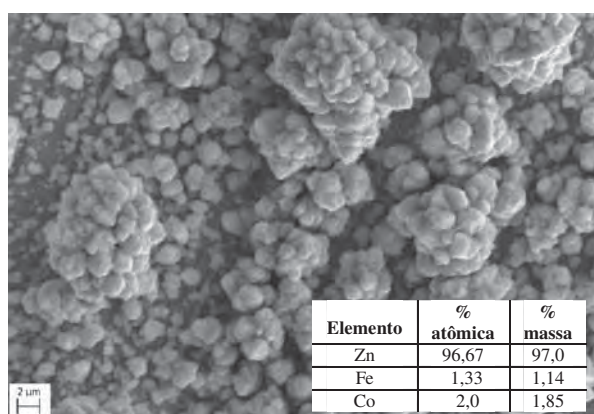
As Figuras 28, 29 e 30 mostram micrografias das superfícies dos eletrodepósitos da liga ZnFeCo com seus respectivos difratogramas de raios X. Estes eletrodepósitos foram obtidos das soluções de eletrodeposição contendo $0,40\text{ mol/L Fe}^{2+}$, $0,10\text{ mol/L}$ de citrato e as seguintes concentrações de Zn^{2+} : $0,40\text{ mol/L}$, $0,20\text{ mol/L}$ e $0,13\text{ mol/L}$. A morfologia dos eletrodepósitos da liga, obtida a partir de $0,40\text{ mol/L}$ de Zn^{2+} , Figura 28 (a), apresenta uma estrutura diferente daquela apresentada para os eletrodepósitos da liga binária ZnFe que foi obtida a partir de soluções de eletrodeposição contendo as mesmas concentrações de Zn^{2+} e Fe^{2+} e ausência de Co^{2+} , Figura 23(a). A presença de 1,3% de ferro e 2,0% de cobalto no revestimento de liga resultou em uma morfologia com aspecto globular, como observado anteriormente por Gómez; Alcobe; Vallés (1999) e Lodhi et al. (2007c).

Os eletrodepósitos obtidos a partir de soluções contendo concentrações de Zn^{2+} inferiores mostram uma redução no tamanho dos cristais como resultado da incorporação de um maior teor de ferro e cobalto no eletrodepósito, Figuras 29 (a) e 30 (a). Para o eletrodepósito obtido da solução de eletrodeposição contendo $0,20\text{ mol/L Zn}^{2+}$, foi observada uma composição de liga de 5,1% de ferro e 2,6% de cobalto. A morfologia deste eletrodepósito é semelhante ao anterior, havendo apenas uma diminuição do tamanho dos grãos.

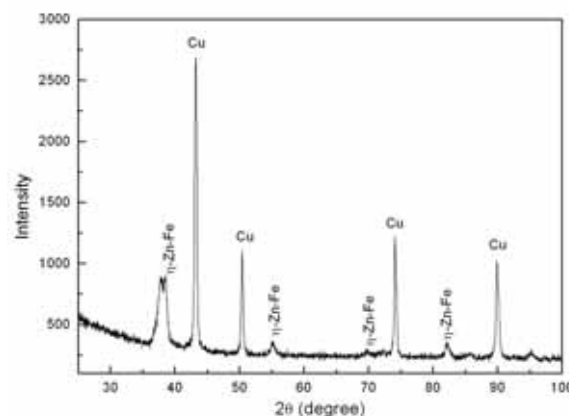
O difratograma de raios X do eletrodepósito contendo 1,3% de ferro e 2,0% de cobalto, Figura 28 (b), mostra a presença da fase η ZnFe à qual foram atribuídos os picos a 2θ : 38,6°, 55,2°, 69,9° e 82,2°. Revestimentos de ligas com teores de 1,3% a 5,0 % de ferro e 2,0 % a 2,6 % de cobalto também revelam a presença de fase η ZnFe, identificada pelos difratogramas de raios X , Figuras 28 (b) e 29 (b), em que se observam os picos localizados em 2θ : 36,8°, 38,8°, 54,6°, 70,4°, 77,4°, 82,2° e 86,2°. O aparecimento do pico em 2θ 41,4°, é semelhante ao observado na liga ZnFe e pode estar relacionado com a presença de uma nova fase na liga.

Os padrões de difração de raios X obtidos para os eletrodepósitos de liga ZnFeCo foram semelhantes aos observados para os eletrodepósitos de liga ZnFe representados na Figura 24, indicando que a incorporação de cobalto na estrutura da liga ZnFe tem um efeito semelhante ao efeito da incorporação do ferro.

Quando a concentração de Zn^{2+} na solução de eletrodeposição diminui para 0,10 mol/L, grandes quantidades de ferro (54,3%) e cobalto (7%) são incorporadas no eletrodepósito. Neste caso, observam-se muitos ruídos no difratograma indicando baixa cristalinidade do revestimento, tal como pode ser visto na Figura 30 (b) onde se tem ainda a evidência da fase η (2θ 38,6°). Em geral, nota-se que a adição de Co^{2+} à solução de eletrodeposição favorece a incorporação de ferro nos eletrodepósitos de liga ZnFeCo. O teor de ferro nos eletrodepósitos de ligas ternárias, mostrados nas tabelas das Figuras 28, 29 e 30, é maior do que o observado para os eletrodepósitos de ligas binárias ZnFe, Figura 23, quando são preparadas a partir de soluções de eletrodeposição contendo as mesmas concentrações de Fe^{2+} e Zn^{2+} .

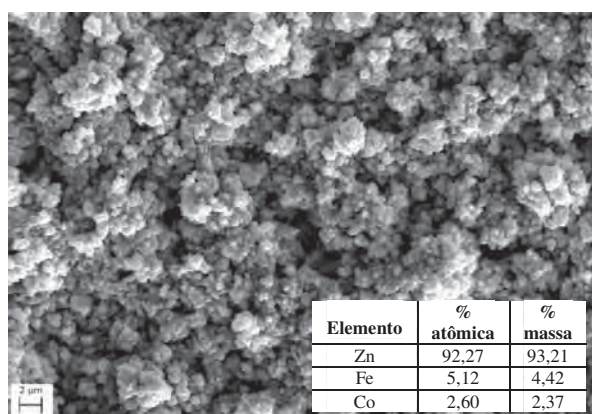


(a)

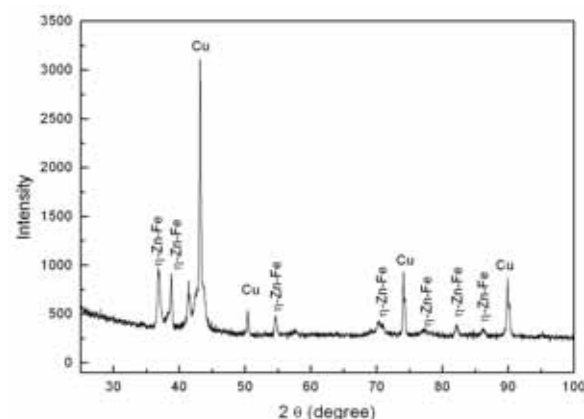


(b)

Figura 28 - (a) Imagem de MEV e (b) DRX da liga ZnFeCo obtidos a -15mA/cm^2 a partir solução C cuja concentração de íons Zn^{2+} é 0,40 mol/L.

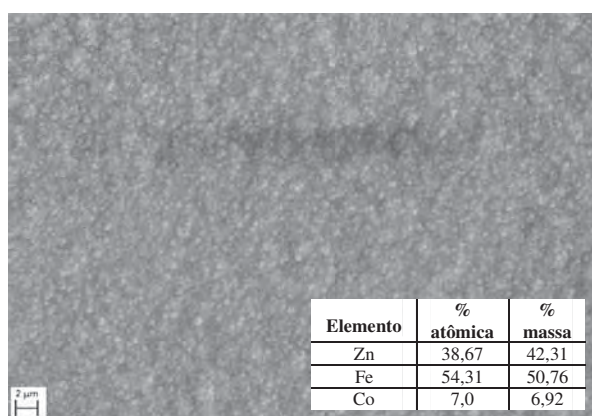


(a)

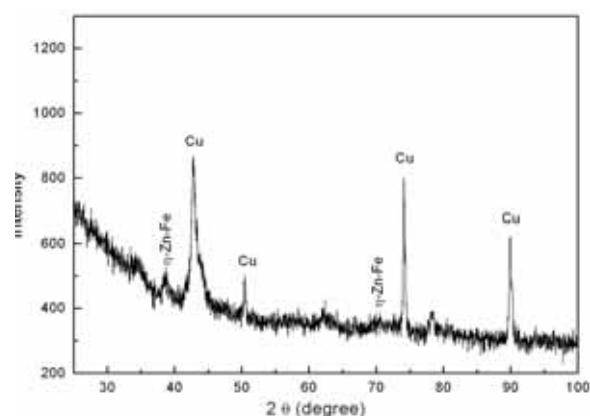


(b)

Figura 29 - (a) Imagem de MEV e (b) DRX de eletrodepósitos de liga ZnFeCo obtidos a $-15\text{mA}/\text{cm}^2$ a partir solução C cuja concentração de íons Zn^{2+} é 0,20 mol/L.



(a)



(b)

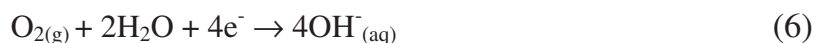
Figura 30 - (a) Imagem de MEV e (b) DRX de eletrodepósitos de liga ZnFeCo obtidos a $-15\text{mA}/\text{cm}^2$ a partir da solução C cuja concentração de íons Zn^{2+} é 0,13 mol/L.

3.3 Estudo da resistência à corrosão

A resistência à corrosão dos eletrodepósitos de ligas ZnFe e ZnFeCo foi avaliada através da obtenção das curvas de polarização potenciodinâmica em solução aerada naturalmente de NaCl 0,6 mol/L, pH 8,2, em temperatura ambiente de $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$. Os ensaios foram realizados a 20 mV/min no intervalo de potenciais de -1,15V a 0 V.

A análise do comportamento desses eletrodepósitos quanto à corrosão foi obtida das curvas de polarização através dos valores de potencial de corrente nula (E_{corr}) e da densidade de corrente de corrosão j_{corr} . Como os ensaios foram realizados em meio aerado, as curvas de polarização apresentaram na região catódica, corrente limite, que indica um processo controlado por difusão e tal corrente é característica da reação de redução do oxigênio sobre o metal. Portanto, os valores de densidades de corrente de corrosão (j_{corr}) foram obtidos

diretamente das curvas de polarização, considerando que o mecanismo que controla o processo de corrosão é o mesmo para a maior parte dos sistemas estudados. O processo de redução do oxigênio em meio neutro ou básico é representado pela equação (6):



3.3.1 Análise das curvas de polarização potenciodinâmicas para os eletrodepósitos de liga ZnFe obtidos a partir da solução de eletrodeposição A, com diferentes concentrações de citrato

Na Figura 31 são apresentadas as curvas de polarização para revestimentos de liga ZnFe em solução de NaCl 0,6 mol/L, pH 8,2. Os valores de E_{corr} são muito próximos para as cinco amostras de revestimentos de liga ZnFe, obtidos da solução de eletrodeposição A em que variou-se a concentração de citrato. Observou-se um ligeiro deslocamento no valor de E_{corr} para valores mais positivos com aumento do teor de ferro no eletrodepósito, como mencionado no item 3.1.2. Apenas o eletrodepósito obtido em solução contendo 0,05 mol/L de citrato mostra um valor bem mais negativo de E_{corr} . Os revestimentos de liga ZnFe obtidos das soluções com concentrações de citrato 0,20 mol/L, 0,30 mol/L e 0,40 mol/L, nesta ordem, apresentaram resultados de j_{corr} inferiores em comparação aos revestimentos obtidos de soluções de eletrodeposição que continham menores concentrações de citrato. Este comportamento pode estar associado à presença de fase com maior teor de ferro na liga, indicado pelo surgimento de alguns picos no difratograma apresentado na Figura 18. Os valores de E_{corr} e j_{corr} para este sistema estão indicados na Tabela 5.

Na região anódica as curvas têm comportamento semelhante. Um máximo de corrente pode ser observado em cerca de -0,55V e, então a corrente diminui abruptamente indicando esgotamento do revestimento. A partir de -0,21V a corrente aumenta novamente e um novo máximo em -0,14V é observado, relacionado à reação de oxidação do substrato de cobre a Cu^+ e formação de CuCl, pode ainda reagir e formar o complexo solúvel CuCl_2^- de acordo com as reações (7) e (8) (SHERIF; ALMAJID, 2010).



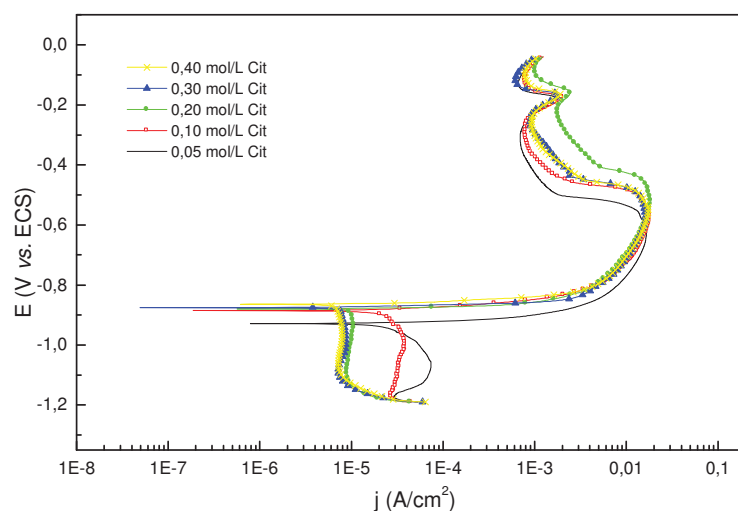


Figura 31 - Curvas de polarização potenciodinâmica realizadas em solução de NaCl 0,6 mol/L para os eletrodepósitos de liga ZnFe obtidos de soluções de eletrodeposição A, com diferentes concentrações de citrato.

Tabela 5 - Valores de potenciais de corrosão (E_{corr}) e de densidades de corrente de corrosão (j_{corr}) obtidas nas curvas de polarização potenciodinâmica para os eletrodepósitos de ligas ZnFe.

NaCl 0,6 mol/L, pH 8,2			
Eletrodepósitos de liga ZnFe (obtido da solução A)	$E_{\text{corr}} / \text{V}$	$j_{\text{corr}} / \text{A cm}^{-2}$	% de ferro na liga
0,05 mol/L de Cit	-0,95	$7,2 \times 10^{-5}$	1,0
0,10 mol/L de Cit	-0,89	$3,2 \times 10^{-5}$	1,0
0,20 mol/L de Cit	-0,88	$1,0 \times 10^{-5}$	1,0
0,30 mol/L de Cit	-0,87	$7,7 \times 10^{-6}$	1,0
0,40 mol/L de Cit	-0,86	$8,6 \times 10^{-6}$	1,1

3.3.2 Análise das curvas de polarização potenciodinâmica para os eletrodepósitos de liga ZnFe obtidos a partir da solução de eletrodeposição B, com diferentes concentrações de Zn^{2+}

As curvas de polarização para os eletrodepósitos de ZnFe obtidos de soluções com diferentes concentrações Zn^{2+} são mostradas na Figura 32. Os eletrodepósitos com teores de ferro de 60% e 20,5% em átomos (Zn^{2+} 0,10 mol/L e 0,13 mol/L, respectivamente)

apresentaram os E_{corr} mais positivos (Tabela 6) indicando que o aumento na porcentagem do elemento de liga torna o revestimento mais nobre. Esta mudança de potencial não é indicativo de que o material será mais resistente à corrosão, mas apenas uma maior nobreza, pois essas amostras não apresentaram os menores valores de j_{corr} . A amostra contendo maior teor de ferro apresentou um valor de j_{corr} igual $8,3 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, como se observa na Tabela 6. A ausência de corrente limite na curva de polarização indica que o processo é controlado por transferência de carga, podendo ter uma contribuição da reação de redução de O_2 . A melhor resistência à corrosão foi obtida para os eletrodepósitos de liga ZnFe (Figura 32) com teores de ferro entre 2,8% e 3,4% em átomos (Zn^{2+} 0,20 mol/L e 0,18 mol/L).

Na região anódica, observa-se um processo de dissolução com máximos de corrente por volta de -0,6V, seguido da diminuição da corrente até o valor de potencial de -0,2V; neste ponto a corrente aumenta e um novo máximo de corrente, relacionado ao processo de oxidação do substrato de cobre, ocorre por volta -0,14V (SHERIF; ALMAJID, 2010).

A amostra com 60% de ferro (Zn^{2+} 0,10 mol/L) apresentou comportamento diferente das demais amostras tanto na região anódica, quanto na região catódica provavelmente devido ao elevado teor de ferro.

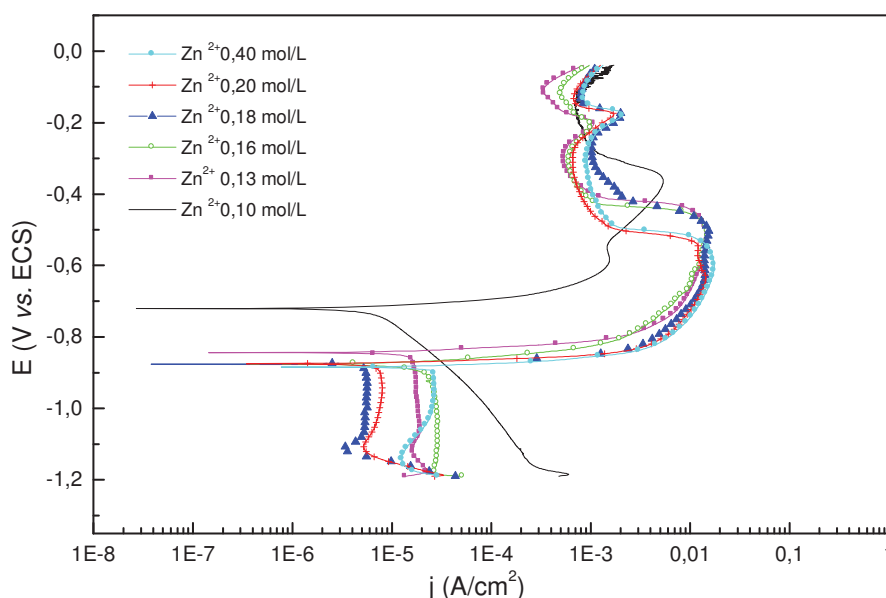


Figura 32 – Curvas de polarização potenciodinâmica realizadas em solução de NaCl 0,6 mol/L para os eletrodepósitos de liga ZnFe obtidos de soluções de eletrodeposição B, com diferentes concentrações de Zn^{2+} .

Tabela 6 - Valores de potenciais de corrosão (E_{corr}) e de densidades de corrente de corrosão (j_{corr}) obtidas nas curvas de polarização potenciodinâmica para os eletrodepósitos de ligas ZnFe, obtidos da solução B.

NaCl 0,6 mol/L, pH 8,2			
Eletrodepósitos de liga ZnFe (obtido da solução B)	$E_{\text{corr}} / \text{V}$	$j_{\text{corr}} / \text{A cm}^{-2}$	% de ferro na liga
0,10 mol/L de Zn^{2+}	-0,68	$8,3 \times 10^{-6}$	60
0,13 mol/L de Zn^{2+}	-0,80	$1,8 \times 10^{-5}$	20,5
0,16 mol/L de Zn^{2+}	-0,83	$2,8 \times 10^{-5}$	7,2
0,18 mol/L de Zn^{2+}	-0,83	$5,5 \times 10^{-6}$	3,4
0,20 mol/L de Zn^{2+}	-0,83	$7,8 \times 10^{-6}$	2,8
0,40 mol/L de Zn^{2+}	-0,84	$2,6 \times 10^{-5}$	1,2

3.3.3 Análise das curvas de polarização potenciodinâmica para eletrodepósitos de liga ZnFeCo obtidos a partir da solução de eletrodeposição C, com diferentes concentrações de Zn^{2+}

Na Figura 33 são apresentadas as curvas de polarização potenciodinâmica para os eletrodepósitos de ligas ZnFeCo obtidos a partir da solução de eletrodeposição C, com diferentes concentrações de Zn^{2+} (0,20, 0,18, 0,16 e 0,13 mol/L). Nota-se que para os eletrodepósitos com teor elevado de zinco os potenciais de corrosão são mais negativos, enquanto aqueles com elevado teor de ferro e cobalto os potenciais são mais nobres. A Tabela 7 mostra os valores de E_{corr} e j_{corr} para estes sistemas. As densidades de corrente de corrosão mostram que os menores valores de j_{corr} correspondem aos eletrodepósitos obtidos em soluções contendo 0,18 e 0,16 mol/L de Zn^{2+} .

As curvas de polarização para os eletrodepósitos de liga ternária apresentaram muita variação, principalmente nos valores de densidade de corrente de corrosão, sendo necessário um estudo mais detalhado desse sistema, devido a sua complexidade.

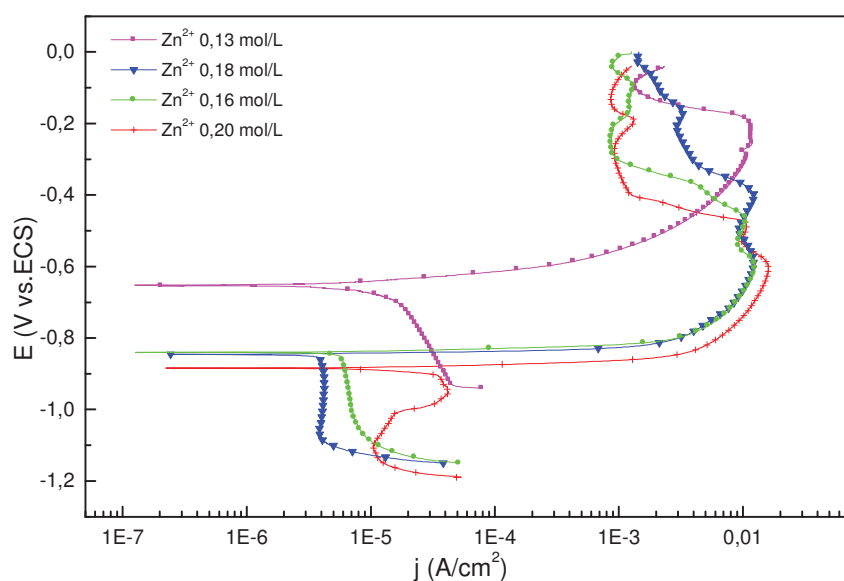


Figura 33 - Curvas de polarização potenciodinâmica realizadas em solução de NaCl 0,6 mol/L para os eletrodepósitos de liga ZnFeCo obtidos a partir de soluções de eletrodeposição C, com diferentes concentrações de Zn^{2+} .

Tabela 7 - Valores de potenciais de corrosão (E_{corr}) e de densidades de corrente de corrosão (j_{corr}) obtidas nas curvas de polarização potenciodinâmicas para os eletrodepósitos de ligas ZnFeCo.

NaCl 3,5%, pH 8,2				
Eletrodepósitos da liga ZnFeCo (obtidos da solução C)	$E_{\text{corr}} / \text{V}$	$j_{\text{corr}} / \text{A cm}^{-2}$	% de ferro na liga	% de cobalto na liga
0,13 mol/L de Zn^{2+}	-0,65	$1,4 \times 10^{-5}$	48,0	5,0
0,16 mol/L de Zn^{2+}	-0,90	$1,3 \times 10^{-5}$	22,5	3,4
0,18 mol/L de Zn^{2+}	-0,84	$4,0 \times 10^{-6}$	3,5	2,2
0,20 mol/L de Zn^{2+}	-0,88	$4,0 \times 10^{-5}$	1,0	1,5

CAPÍTULO 4 CONCLUSÕES

Através das análises eletroquímicas foi possível perceber que o aumento da concentração de citrato na solução de eletrodeposição dificulta a redução dos íons ferro devido à maior estabilidade da espécie complexa, diminuindo a eficiência no catodo para a deposição de ferro puro. Para as ligas ZnFe obtidas a partir soluções contendo Zn^{2+} 0,20 mol/L, Fe^{2+} 0,20 mol/L e variações da concentração de citrato de 0,10 mol/L a 0,40 mol/L, esse efeito ocorre em menor extensão.

A diminuição da concentração de Zn^{2+} na solução de eletrodeposição de 0,40 mol/L para 0,10 mol/L, mantendo fixa a concentração de Fe^{2+} em 0,40 mol/L, resulta num aumento do teor de ferro de 1,2% para 60%, em átomos, na liga ZnFe. A obtenção de ligas ZnFe com teores de ferro elevados (>3 % em átomos) ocorre para razões $\text{Zn}^{2+} : \text{Fe}^{2+}$ 1: 2,25 na solução de eletrodeposição.

O aumento da densidade de corrente na eletrodeposição também favorece a formação de ligas ZnFe com teor mais elevado de ferro.

As caracterizações dos eletrodepósitos revelam que o aumento do teor de ferro na liga ZnFe resulta no refinamento gradual dos grãos com perda da cristalinidade para composição da liga próxima de 50 % (em átomos) de ferro. Concomitantemente observa-se a alteração da morfologia dos cristais de hexagonal para cúbica. Quando essas ligas ZnFe têm baixo teor de ferro, elas apresentam uma fase η do zinco. À medida que aumenta a porcentagem de ferro a fase η é distorcida, com o alargamento ou deslocamento de alguns picos no difratograma. Observa-se também o desaparecimento e o surgimento de novos picos, indicando a presença de nova fase não indexada.

A adição de 0,05 mol/L de Co^{2+} na solução de eletrodeposição para diferentes concentrações de Zn^{2+} favorece a incorporação de ferro na liga ZnFeCo, pois, para as mesmas concentrações de Zn^{2+} , há maior teor de ferro na liga ternária. Observa-se também que o aumento da densidade de corrente de -5 mA/cm² para -30 mA/cm² contribui para o aumento do teor de ferro na liga.

Na liga ternária ZnFeCo também há evidência da fase η do zinco e as mudanças nos difratogramas são muito semelhantes às observadas para a liga binária. Em baixas concentrações de Zn^{2+} , os revestimentos apresentam teores elevados de ferro e cobalto com baixa cristalinidade.

Os resultados dos ensaios de resistência à corrosão em NaCl 0,6 mol/L indicaram que para as ligas ZnFe obtidas em soluções com diferentes concentrações de citrato, praticamente, não mostraram variação do potencial de corrosão (E_{corr}), sendo que a densidade de corrente de corrosão (j_{corr}) foi menor para concentrações de citrato mais elevadas.

Os eletrodepósitos de ligas ZnFe e ZnFeCo revelaram valores mais positivos de E_{corr} com o aumento do teor de elemento de liga no revestimento. As menores densidades de corrente de corrosão foram observadas para os eletrodepósitos com teores de ferro entre 3 e 23%, tanto nos revestimentos de liga binária quanto de liga ternária, indicando maior resistência à corrosão no meio em questão.

REFERÊNCIAS

AKIYAMA, T.; FUKUSHI, H. Recent study on the mechanism of the electrodeposition of iron-group metal alloys. **ISIJ International**, v.32; n.7; p.787-798., apr. 1992.

AMERICAN SOCIETY FOR METALS. **Metals Handbook**. Alloy phase diagrams. Metals Park: ASM, 1992, v. 3.

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.

BABOIAN, R.(Ed.). **Electrochemical Techniques for Corrosion**. Houston: Nace, 1978. p.1-73.

BAJAT, J. B. et al. Electrochemical deposition and characterization of Zn-Co alloys and corrosion protection by electrodeposited epoxy coating on Zn-Co alloy. **Electrochimica Acta**, v.47. p. 4101-4112, July 2002.

BAJAT, J.B. et al. Electrochemical deposition and characterization of Zn-Fe alloys. **J. Serb. Chem. Soc.** v.69, p. 807-815, May 2004.

BRENNER, A. **Electrodeposition of alloys: principles and practice**. New York: Academic Press, 1963. v.1.

CHAGAS, H. **Introdução à engenharia eletroquímica: processos eletrometalúrgicos**. São Paulo: Associação Brasileira de Metais, 1980.

CHANDRASEKAR, M.S.; SRINIVASAN, S.; PUSHPAVANAM, M. Properties of zinc alloy electrodeposits produced from acid and alkaline electrolytes. **J. Solid State Electrochem**, v.13, p.781-789, July 2008.

DAHMS, H; CROLL, I.M. **J. Electrochem. Soc** 112 (1965) 771.

DIÁZ, S.L. et al. ZnFe anomalous electrodeposition: stationaries and local pH measurements. **Electrochimica Acta**, v.47, p. 4091-4100, July 2002.

DUTRA, C.A.M. **Estudo do comportamento eletroquímico e da resistência à corrosão de eletrodepósitos de zinco e ligas de zinco em solução de NaCl e na presença de oxi-ânions do grupo VIB. 2010.** 164f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2010.

GEDULD, H. H. Zinc Plating In: AMERICAN SOCIETY FOR METALS. **Metals Handbook: surface cleaning, finishing and coating.** Ohio: ASM, 1982. v.5, p. 244-245.

GENTIL, V. **Corrosão.** 6.ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2011.

GÓMEZ, E.; ALCIBE, X.; VALLÉS, E. Characterisation of zinc + cobalt alloy phases obtained by electrodeposition. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.505, p. 54-61, Feb. 2001.

GÓMEZ, E.; ALCIBE, X.; VALLÉS, E. Electrodeposition of zinc + iron alloys. II. Relation between the stripping results and ex-situ characterization. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Barcelona, v.475, p.66-72, april 1999.

GÓMEZ, E.; VALLÉS, E. Electrodeposition of zinc + cobalt alloys: initiations and development of anomalous co-deposition. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.421, p. 157-163, may 1996.

HOLLER, J. F.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S.R. **Princípios de análise instrumental.** 6.ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

JCPDS – International Center for Diffraction Data, ficha 87 – 0713

JCPDS – International Center for Diffraction Data, ficha 89 – 2838

JING-YIN, F.; WILCOX, G. D. Electrodeposition of Zn-Co alloys with pulse containing reverse current. **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 2693-2698, 2005.

KANANI, N. **Electroplating**: basic principles, processes and practice. Oxford: Elsevier, 2004.

KONIGSBERGER, L. C. et al. Complexation of iron (III) and iron (II) by citrate. Implications for iron speciation in blood plasma. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v.78, p.175-184, 2000.

LACNJEVAC, U.; JOVIC, B.M.; JOVIC, V.D. Morphology and composition of the Fe-Ni powders electrodeposited from citrate containing electrolytes. **Electrochimica Acta**, v.55, p.535-543, Sept. 2009.

LEE, K.; et al. In-situ observation in a scanning electron microscope on the exfoliation behavior of galvanized Zn-Fe coating layers. **Surface & Coatings Technology**, v.201, p. 6261-6266, 2007.

LHODI, Z. F. et al. Corrosion resistance of Zn-Co-Fe alloy coatings on high strength steel. **Surface & Coatings Technology**, v.203, p. 1415-1422. Dec. 2009.

LIMA NETO, P. et al. Estudos da corrosão de eletrodepósitos de ZnNi, ZnFe e ZnCo em meio de cloreto e de sulfato. In: CONFERÊNCIA SOBRE TECNOLOGIA DE EQUIPAMENTOS, 6, 2002. Salvador. **Anais...** Salvador: ABRACO, 2002.

LODHI, Z. F. et al. Cathodic inhibition and anomalous electrodeposition of Zn-Co alloys. **Electrochimica Acta**, v.52, p.5444-5452, Mar. 2007b.

LODHI, Z. F. et al. Electrodeposition of Zn-Co and Zn-Co-Fe alloys from acidic chloride electrolytes. **Surface & Coating Technology**, v. 202, p.84-90, May 2007a.

LODHI, Z. F. et al. Combined composition and morphology study of electrodeposited Zn-Co and Zn-Co-Fe alloy coatings. **Surface & Coatings Technology**, v. 202, p.2755-2764, Oct. 2007c.

MARINO, C.E.B. **Óxidos Anódicos de Titânio: um estudo do crescimento e estabilidade em meio ácido**. 1997. 135f. Dissertação (Mestrado em Físico - Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1997.

MARQUES, R.J.A. **Avaliação da resistência à corrosão de aços IF revestidos com zinco e ligas de zinco-ferro destinados à indústria automobilística**. 2008. 115f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Faculdade de Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

MARTINS, M. A. G.; SEQUEIRA, C.A.C. Aspectos relevantes de cronopotenciometria. **Química Nova**, v.11, p.464-478, 1988.

MENDONZA-HUIZAR, L.H; ROBLES, J.; PALOMAR-PARDAVÉ, M. Nucleation and growth of cobalt onto different substrates. Part I. Underpotential deposition onto a gold electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.521, p.95-106, 2002.

ORTIZ-APARICIO, J. L. et al. Electrodeposition of zinc-cobalt alloy from a complexing alkaline glycinate bath. **Electrochimica Acta**, v.52, p. 4742-4751, jan. 2007.

PANAGOPOULOS, C.N. et al. Mechanical behaviour of Zn-Fe alloy coated mild steel. **Materials and Design**, v.30, p. 4267-4272, 2009.

PAUNOVIC, M.; SCHLESINGER, M. **Fundamentals of electrochemical deposition**. 2.ed. Hoboken: Wiley Interscience, 2006.

PORTER, F. Galvanising of steel products increases. **British Corrosion Journal**, v. 26 n. 3 p.165-168, 1991.

PRASAD, K.A. et al. Zinc cobalt alloy: electrodeposition and characterization. **J.Solid State Electrochem**, v.6, p.63-68. july 2001.

RAMANATHAN, L.V. **Corrosão e seu controle**. 1ed. São Paulo: Hemus, 1995.

ROVENTI, G.; BELLEZZE, T.; FRATESI, R. Electrochemical study on the inhibitory effect of the underpotential deposition of zinc on Zn-Co alloy electrodeposition. **Electrochimica Acta**, v.51, p.2691-2697, Oct. 2005.

SHERIF, E.M; ALMAJID, A.A. Surface protection of copper in aerated 3,5% sodium chloride solutions by 3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole as a copper corrosion inhibitor. **J.Appl Electrochem**, v.40, p.1555-1562, May 2010.

SIKORA, E.; MACDONALD, D.D. The Passivity of iron in the presence of ethylenediaminetetraacetic acid I. general electrochemical behavior. **Journal of the Electrochemical Society**, v.147, p.4087-4092, nov. 2000.

SILVA, P. S. G.; COSTA, A. N. C.; LIMA NETO, P. Estudo de corrosão de revestimentos Zn e Zn-Fe em meio de NaCl e Na₂SO₄. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CORROSÃO, 2001, São Paulo. **Anais...** São Paulo: Associação Brasileira de Corrosão, 2001.

SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos de química analítica**. 8.ed., Rio de Janeiro: Cengage Learning, 2008.

TICIANELLI, E.; GONZÁLEZ, E. R. **Eletroquímica**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 1998.

TOWSEND, H.E. Coated steel sheets for corrosion resistant automobiles. **Materials Performance**, v. 30, p. 60-65, Oct 1991.

WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. São Paulo: EDUSP, 2003.

APÊNDICE A – Diagramas de fases das ligas ZnFe e ZnCo obtidas por fusão

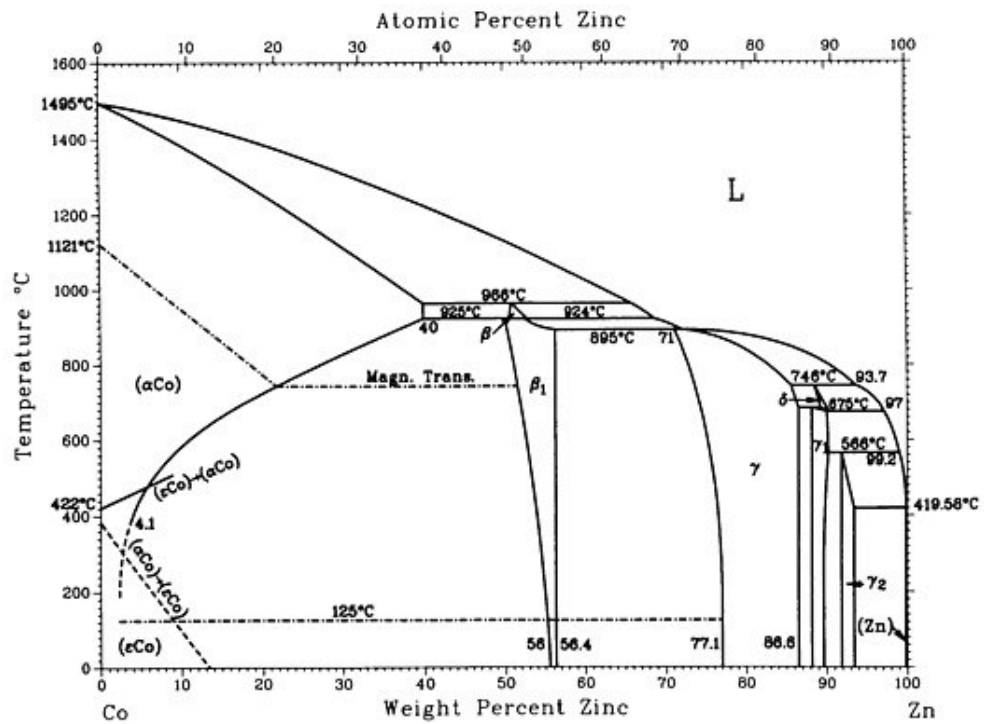


Figura 34 – Diagrama de fases da liga ZnCo (ASM, 1992).

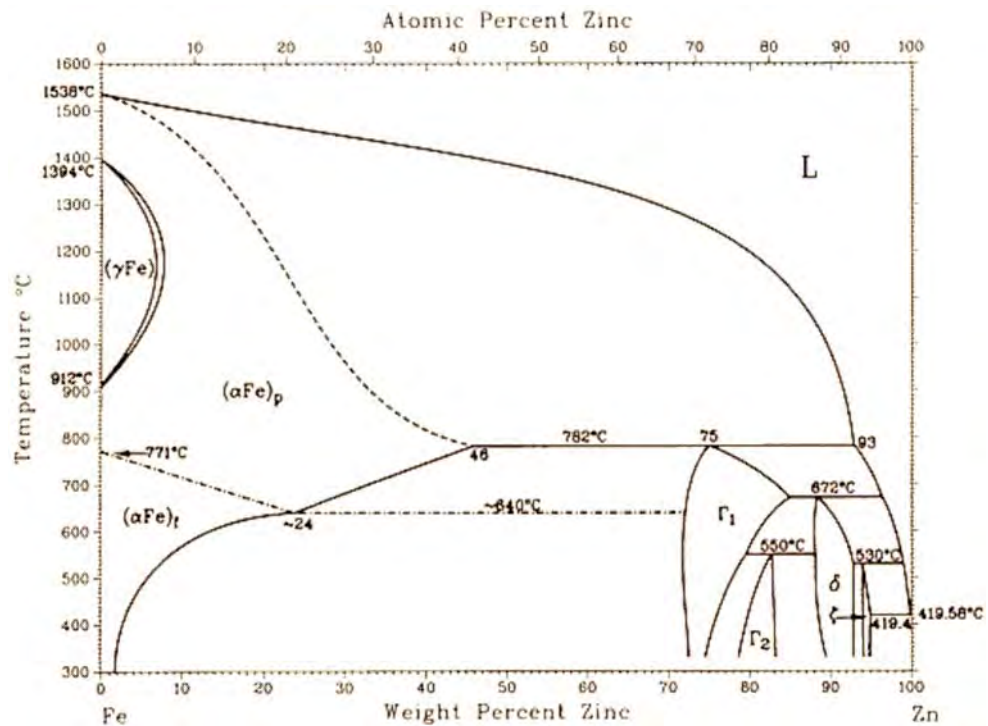


Figura 35 – Diagrama de fases da liga ZnFe (ASM, 1992).

APÊNDICE B - Distribuição das espécies de ácido cítrico em função do pH da solução

Na figura 38 têm-se as curvas das possíveis espécies presentes em solução aquosa contendo íons citrato e é possível observar que quando o pH = 3,5 a espécie predominante é H_2Cit^- .

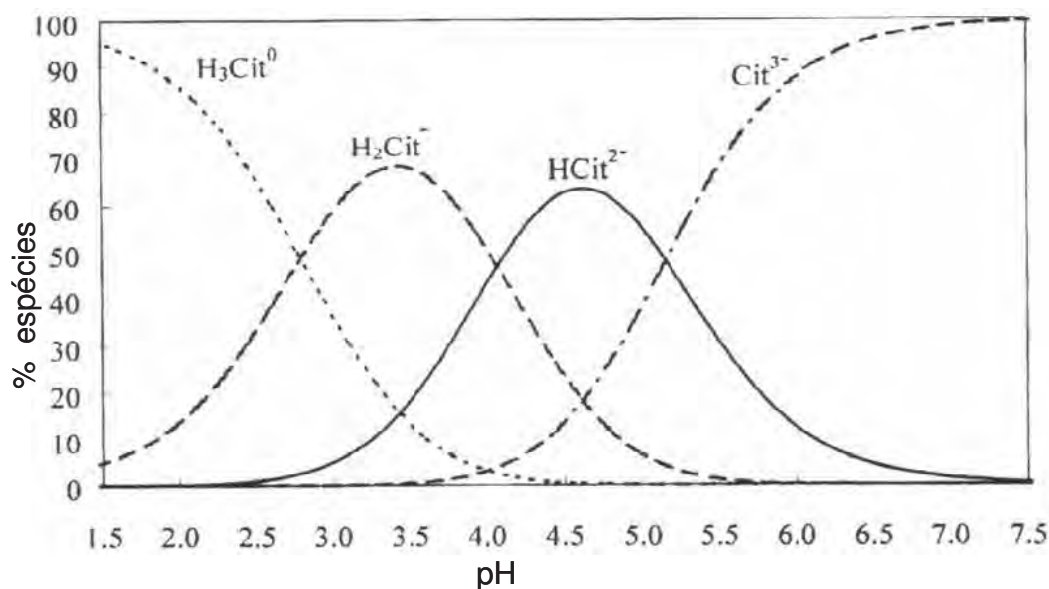
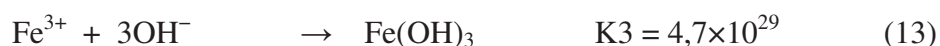
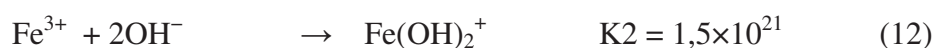
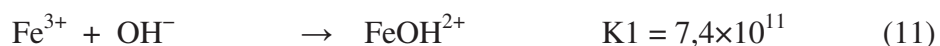
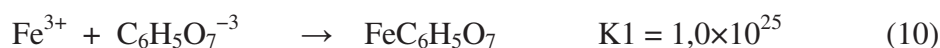


Figura 36 - Curvas de distribuição das espécies de ácido cítrico em função do pH (KONIGSBERGER et al., 2000).

Considerando-se as constantes de estabilidade para todos os complexos que podem ser formados com íons Fe^{2+} e Fe^{3+} mais citrato, os seguintes dados foram obtidos (LACNJEVAC, U.; JOVIC, B.M.; JOVIC, V.D, 2009):



APÊNDICE C - Curva de distribuição das espécies do EDTA

O EDTA tem seis sítios para ligação de íons metálicos, sendo quatro grupos carboxílicos e dois grupos aminos; cada um destes últimos com um par de elétrons desemparelhados. A dissociação dos prótons na molécula do EDTA gera espécies que são geralmente abreviadas das seguintes maneiras H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} , e Y^{4-} . A Figura 39 apresenta a distribuição dessas espécies em função do pH.

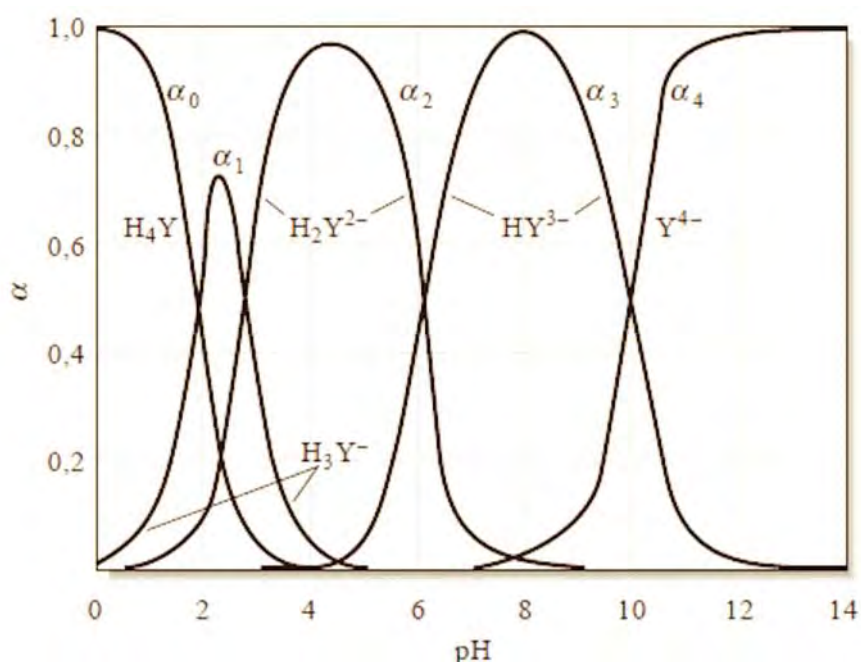


Figura 37 - Curvas de distribuição das espécies de EDTA em função do pH (SKOOG et al.,2008).

É possível observar que a forma totalmente protonada H_4Y predomina somente em pH muito ácido ($pH < 3$). As espécies H_3Y^- e H_2Y^{2-} são predominantes na faixa de pH entre 3 e 10 e a forma Y^{4-} só é significativa em soluções com pH muito alto, ou seja, $pH > 10$ (SKOOG et al.,2008).

A fórmula geral dos complexos de EDTA com metais é:



A seguir são apresentados os valores das constantes de estabilidade do EDTA com os íons presentes nas soluções utilizadas neste trabalho:

