

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA

C 380342
DISPONIVEL

ELETRODEPOSIÇÃO CONJUNTA DE ZINCO-NÍQUEL

Gecílio Pereira da Silva

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
BIBLIOTECA DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA

**Dissertação apresentada ao Departamento de Química Orgânica e Inorgânica,
Universidade Federal do Ceará como parte dos requisitos para obtenção do título
de mestre em Química Inorgânica.**

Orientador: Prof. Augusto Leite Coelho

FORTALEZA

1996

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- S58e Silva, Gecílio Pereira da.
Eletrodeposição conjunta de zinco-níquel. / Gecílio Pereira da Silva. – 1996.
60 f. : il.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 1996.
Orientação: Prof. Dr. Augusto Leite Coelho.
1. Química. I. Título.

CDD 540

Esta Dissertação foi apresentada como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Química Inorgânica, outorgado pela Universidade Federal do Ceará, e em cuja Biblioteca Central encontra-se à disposição dos interessados.

— Gecílio Pereira da Silva

Dissertação aprovada em : 19.07.96

— Prof. Augusto Leite Coelho
Orientador

— Prof. Auro A. Tanaka
Univ. Federal do Maranhão

— Prof. Francisco Belmino Romero
Universidade Federal do Ceará

UFC/BU/BCT 03/11/1997



R670707
C3E0342
T546

Eletr. deposicao conjunta de
zinco-niquel

S58e

“A Deus pelo dom da vida e a meus pais
pelas oportunidades e sacrificios”.

Aos professores Miguel Cunha Filho, Francisco Belmino Romero e Pedro de Lima Neto pelos conhecimentos transmitidos, e sobretudo, pela amizade sincera e estímulos sempre renovados, o nosso reconhecimento e gratidão.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Augusto Leite Coelho por ter aceitado o desafio, pelas sugestões e orientação deste trabalho.

Ao professor Francisco Belmino Romero pela valiosa e inestimável contribuição para este trabalho e à minha formação acadêmica.

Aos professores do Departamento de Química Inorgânica: Ícaro de Souza Moreira, Judith Feitosa Rodrigues, João Audésio Pinheiro Holanda, José Everardo Xavier de Matos, Luís Sérgio Pontes Braga e José Maria Barreto de Oliveira, que sempre se dispuseram a qualquer ajuda necessitada.

Aos professores do Departamento de Química Analítica e Físico-química: Helena Becker Sales e Maria das Graças Gomes pela ajuda e incentivo à realização deste trabalho.

Aos professores do Departamento de Física: Walmick Vieira e Cleuton Freire por gentilmente terem realizado os primeiros experimentos de raios-X.

A amiga Adriana de Oliveira Sousa pela valiosa contribuição e estímulos a este trabalho, e sobretudo, pelo seu companheirismo, dedicação e amizade que tenho a honra de desfrutar.

A Empresa FAE-Ferragens e Aparelhos Elétricos S.A., representada na Pessoa da Sra. Cristiane Bezerra Freitas Lima (Presidente) pela oportunidade concedida.

Aos amigos e companheiros de trabalho Euriberto Lima, Flávia de Miranda, Deyse Eliana Teixeira, Antônio Gautier Farias e Marcelo Oliveira.

Aos funcionários Tereza Lima Rocha, José Orlando, Maria Vilani e Maria das Dores.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

ÍNDICE

RESUMO.....	i
ABSTRACT.....	ii
LISTA DE FIGURAS.....	iii
LISTA DE TABELAS.....	v

CAPÍTULO I

I.1 INTRODUÇÃO.....	1
I.2 OBJETIVOS	3
I.3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	4
I.3.1 CLASSIFICAÇÃO DE BRENNER / TEORIA DE WAGNER-TRAUD.....	5
I.3.2 DISTRIBUIÇÃO DE CORRENTE E TRANSPORTE DE MASSA	7
I.3.3 DESCARGA SIMULTÂNEA DE ÍONS - FORMAÇÃO DE LIGAS	10
I.3.4 A INFLUÊNCIA DE ADITIVOS COMPLEXANTES	11
I.3.5 INFLUÊNCIA DO SUBSTRATO (A NUCLEAÇÃO)	11
I.3.6 DESCARGA SIMULTÂNEA - CARACTERÍSTICAS DAS LIGAS	12
I.3.7 ASPECTOS CINÉTICOS E TERMODINÂMICOS DE ELETRODEPOSIÇÃO DE LIGAS	13
I.3.8 ESTRUTURAS DE FASES DE LIGAS ELETRODEPOSITADAS.....	15
I.3.9 A ELETRODEPOSIÇÃO DE LIGAS DE Zn-Ni	16

CAPÍTULO II

II.1 PARTE EXPERIMENTAL	20
II.1.1 MATERIAIS	20
II.1.1.1 ÁGUA	20
II.1.1.2 CÉLULA ELETROLÍTICA	20
II.1.1.3 ELETRODOS DE TRABALHO	20
II.1.1.4. ELETRODO AUXILIAR	21
II.1.1.5 SOLUÇÃO ELETROLÍTICA	21
II.1.2 CONTROLE QUÍMICO DAS SOLUÇÕES ALCALINAS CIANÍDRICAS PARA DEPOSIÇÃO DE ZINCO	22
II.1.2.1 TEOR DE ZINCO IÔNICO	22
II.1.2.1 TEOR DE CIANETO LIVRE.....	22
II.1.2.1 TEOR DE HIDRÓXIDO DE SÓDIO.....	22
II.1.3 ELETRODEPOSIÇÃO.....	22
II.1.4 APARELHAGENS.....	23
II.1.4.1 FONTE DE ALIMENTAÇÃO.....	23
II.1.4.2 MULTÍMETROS	23
II.1.4.3 MICROSCÓPIO	23
II.1.4.4 MEDIDOR DE ESPESSURA DE CAMADAS.....	23
II.1.4.5 CÂMARA DE ENSAIO DE CORROSÃO ACELERADA (Kesternich).....	24
II.1.4.6 CÂMARA DE ENSAIO DE CORROSÃO ACELERADA (Névoa Salina).....	25
II.1.4.7 ESPECTROFOTÔMETRO DE ABSORÇÃO ATÔMICA.....	25
II.1.4.8 ESPECTROFOTÔMETRO DE RAIOS- X.....	26
II.1.4.9 CÉLULA DE HULL.....	27

CAPÍTULO III

III.1 RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
III.1.1 ANÁLISE VISUAL	30
III.1.2 MICROSCOPIA ÓTICA CONVENCIONAL	30
III.1.3 ESPESSURA E DISTRIBUIÇÃO DA CAMADA	37
III.1.4 TESTE DE CORROSÃO ACELERADA (Kesternich) - NORMA DIN 50018.....	38
III.1.5 TESTE DE CORROSÃO ACELERADA (Névoa Salina) - NORMA NBR 8094.....	41
III.1.6 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS LIGAS.....	42
III.1.7 CÉLULA DE HULL.....	44
III.1.8 INFLUÊNCIA DA DENSIDADE DE CORRENTE	45
III.1.9 EFICIÊNCIA DE CORRENTE CATÓDICA	49
III.1.10 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	51

CAPÍTULO IV

IV.1 CONCLUSÃO.....	56
---------------------	----

CAPÍTULO V

V.1 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	59
-------------------------------------	----

RESUMO

O presente trabalho descreve a obtenção, caracterização e influência de algumas variáveis sobre o processo e o estudo de corrosão em câmara para ligas de Zn-Ni.

Os codepósitos foram obtidos eletroquimicamente, sobre eletrodos circulares de aço carbono a partir de soluções alcalinas cianídricas convencionais para obtenção de revestimentos de zinco, modificadas pela adição de cloreto de níquel.

As análises de composição realizadas por espectrofotometria de absorção atômica revelaram que vários sistemas de ligas são formados, nas mesmas condições de corrente, tempo e potencial, variando-se a concentração de níquel na solução.

Os ensaios de corrosão acelerada mostraram que as ligas obtidas a partir das soluções com 1,5 e 3,0 g/L de níquel, exibem mecanismos de proteção catódica em relação ao substrato (aço carbono), e que as ligas obtidas de soluções com concentração de níquel mais elevadas comportam-se anodicamente em relação ao substrato.

O estudo da influência da corrente sobre a formação dos depósitos mostrou que a massa total depositada, aumenta com o aumento de densidade de corrente e que ocorre codeposição normal na faixa de densidade de corrente estudada, tendendo a anômala em valores mais elevados.

Os ensaios em célula de Hull mostraram que as ligas com menores teores de níquel (1,5 e 3,0 g/L) exibem distribuição de camadas bastante uniformes entre 2,0 e 5,0 A/dm², e apresentam também bom poder de penetração.

A análise estrutural dos depósitos foi realizada por análise óptica convencional e difratometria de raios X. Os resultados revelaram que as ligas obtidas a partir de soluções com menores concentrações de níquel, exibem estruturas uniformes, nodulares, e bem definidas. Verificou-se ainda uma mudança para estruturas colunares após 7,5 g/L de níquel em solução. A partir de 10,5 g/L a estrutura dos filmes retorna ao aspecto nodular. Constatou-se a cristalinidade das camadas e confirmou-se a presença de níquel, zinco e compostos intermetálicos.

ABSTRACT

The present work describes the synthesis, the characterization, the influence of some parameters in the process and the chamber corrosion studied on Zn-Ni alloys.

The codeposits were obtained by electrodeposition on the carbon steel surfaces with circular shape, from conventional alkaline cyanide solutions, used for zinc coatings, modified by the addition of nickel chloride.

The analysis of alloys composition, carried out by atomic absorption spectrofotometry, shown that different composition of the Zn-Ni alloys can be obtained using this electrochemical bath in the same conditions of current, time and potential.

The accelerated corrosion tests carried out in the alloys obtained from the solutions contend 1,5g/L and 3,0 g/L of Ni, shown chatodic behavior for the corrosion protection of the substrate, but in the cases of the electrodeposition make from solutions with high Ni contend, the alloys shown a anodic behavior for the protection.

The study of the influence of the current on the formation of the electrodeposits shown that the total mass electrodeposited increase with the current density and, in this current range, the codeposition is normal. The anomalous electrodeposition trends to occur with the corrent density rissing.

The electrochemical test carried out in the Hull cell showed that alloys, obtained from solutions with low Ni contents and in the range of 2,0 A /dm² - 5,0 A/dm², have homogeneous distribution of layers and a good throwing power.

The structural analysis of the deposits were made using conventional optical techique and X-rays diffraction. The results showed that the alloys, obtained from the solutions with low Ni conted, have a homogeneous surface composed of nodules and islands. It was verified that the surface show columnar aspect when the Ni concentration is higher than 7,5 g/L , but the surface return to nodular aspect for the Ni concentration higher than 10,5 g/L. The X-ray analysis shown that the all the electrodeposits are crystalline.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1- REPRESENTAÇÃO DAS LIGAS QUE PODEM SER OBTIDAS ELETROQUIMICAMENTE A PARTIR DE SOLUÇÕES AQUOSAS	4
FIGURA 2 - ESCALA DOS FENÔMENOS ELETROQUÍMICOS DOS MODELOS TEÓRICOS	8
FIGURA 3 - DESENHO ESQUEMÁTICO DO PRINCÍPIO DE INDUÇÃO MAGNÉTICA	24
FIGURA 4 - CÉLULA DE HULL	27
FIGURA 5a - MICROGRAFIA REFERENTE A LIGA OBTIDA A PARTIR DA SOLUÇÃO 01	32
FIGURA 5b - MICROGRAFIA REFERENTE A LIGA OBTIDA A PARTIR DA SOLUÇÃO 02	32
FIGURA 5c - MICROGRAFIA REFERENTE A LIGA OBTIDA A PARTIR DA SOLUÇÃO 03	33
FIGURA 5d - MICROGRAFIA REFERENTE A LIGA OBTIDA A PARTIR DA SOLUÇÃO 04	33
FIGURA 5e - MICROGRAFIA REFERENTE A LIGA OBTIDA A PARTIR DA SOLUÇÃO 05	34
FIGURA 5f - MICROGRAFIA REFERENTE A LIGA OBTIDA A PARTIR DA SOLUÇÃO 06	34
FIGURA 5g - MICROGRAFIA REFERENTE A LIGA OBTIDA A PARTIR DA SOLUÇÃO 07	35
FIGURA 5h - MICROGRAFIA REFERENTE A LIGA OBTIDA A PARTIR DA SOLUÇÃO 08	35
FIGURA 5i - MICROGRAFIA REFERENTE A LIGA OBTIDA A PARTIR DA SOLUÇÃO 09	36
FIGURA 5j - MICROGRAFIA REFERENTE A LIGA OBTIDA A PARTIR DA SOLUÇÃO 10	36
FIGURA 6 - CURVA DE ESPESSURA DE CAMADAS VERSUS CONCENTRAÇÃO DE NÍQUEL	37
FIGURA 7a - CURVA DO COMPORTAMENTO CINÉTICO DE CORROSÃO PARA O ZINCO CONVENCIONAL (KESTERNICH)	38
FIGURA 7b - CURVA DO COMPORTAMENTO CINÉTICO DE CORROSÃO PARA A LIGA OBTIDA A PARTIR DA SOLUÇÃO 01 (KESTERNICH)	39
FIGURA 7c - CURVA DO COMPORTAMENTO CINÉTICO DE CORROSÃO PARA A LIGA OBTIDA A PARTIR DA SOLUÇÃO 03 (KESTERNICH)	39
FIGURA 7d - CURVA DO COMPORTAMENTO CINÉTICO DE CORROSÃO PARA A LIGA OBTIDA A PARTIR DA SOLUÇÃO 05 (KESTERNICH)	40
FIGURA 7e - CURVA DO COMPORTAMENTO CINÉTICO DE CORROSÃO PARA A LIGA OBTIDA A PARTIR DA SOLUÇÃO 08 (KESTERNICH)	40
FIGURA 8 - CURVA PERCENTUAL DE NÍQUEL NA LIGA VERSUS CONCENTRAÇÃO DE NÍQUEL EM SOLUÇÃO	43

FIGURA 9 - CURVA DE VARIAÇÃO DE ESPESURA DE CAMADA VERSUS DENSIDADE DE CORRENTE (2A - CÉLULA DE HULL)	44
FIGURA 10 - CURVA DE VARIAÇÃO DE ESPESURA DE CAMADA VERSUS DENSIDADE DE CORRENTE (3A - CÉLULA DE HULL)	44
FIGURA 11 - CURVA DE VARIAÇÃO DE MASSA DE ZINCO NA LIGA VERSUS DENSIDADE DE CORRENTE APLICADA A SOLUÇÃO 01	47
FIGURA 12 - CURVA DE VARIAÇÃO DE MASSA DE ZINCO NA LIGA VERSUS DENSIDADE DE CORRENTE APLICADA A SOLUÇÃO 02	47
FIGURA 13 - CURVA DE VARIAÇÃO DE MASSA DE NÍQUEL NA LIGA VERSUS DENSIDADE DE CORRENTE APLICADA A SOLUÇÃO 01	48
FIGURA 14 - CURVA DE VARIAÇÃO DE MASSA DE NÍQUEL NA LIGA VERSUS DENSIDADE DE CORRENTE APLICADA A SOLUÇÃO 02	48
FIGURA 15 - CURVA DA EFICIÊNCIA DE CORRENTE CATÓDICA VERSUS CONCENTRAÇÃO DE NÍQUEL EM SOLUÇÃO (AMOSTRAS 1-10)	50
FIGURA 16a - DIFRATOGRAMA DO AÇO CARBONO 1010	52
FIGURA 16b - DIFRATOGRAMA DA LIGA DE Zn-Ni NA AMOSTRA 01	53
FIGURA 16c - DIFRATOGRAMA DA LIGA DE Zn-Ni NA AMOSTRA 02	54

LISTA DE TABELAS

TABELA 01 - CONCENTRAÇÕES DOS TEORES METÁLICOS DAS SOLUÇÕES DE TRABALHO	21
TABELA 02 COMPOSIÇÃO QUÍMICAS DAS LIGAS OBTIDAS	43
TABELA 03 - MASSA TOTAL DEPOSITADA E PERCENTUAIS METÁLICOS DAS LIGAS OBTIDAS DA SOLUÇÃO 01 EM VÁRIAS DENSIDADES DE CORRENTE	46
TABELA 04 - MASSA TOTAL DEPOSITADA E PERCENTUAIS METÁLICOS DAS LIGAS OBTIDAS DA SOLUÇÃO 02 EM VÁRIAS DENSIDADES DE CORRENTE	46

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 INTRODUÇÃO

A eletrodeposição é uma das técnicas mais importantes utilizada pela Ciência e Engenharia de Materiais, para obtenção e estudo de ligas metálicas. As ligas obtidas eletroquimicamente têm despertado grande interesse nos últimos anos, especialmente, em determinadas aplicações específicas,⁽¹⁻⁶⁾ quando características especiais como: resistência à corrosão e ao atrito, propriedades elétricas, magnéticas e óticas são requeridas.

A eletrodeposição possibilita o controle de propriedades importantes dos depósitos, incluindo a composição química, a composição de fases e a microestrutura. Outro aspecto importante e que tem sido constatado por vários pesquisadores^(7,8) é que ligas eletrodepositadas sobre diferentes condições exibem propriedades que não são previstas pelos diagramas de equilíbrio de fases, e isto é um aspecto muito interessante para os modernos requerimentos de engenharia .

Estudos recentes, proporcionaram um progresso considerável em um número relevante de aspectos práticos, relativos aos efeitos das variáveis operacionais sobre a composição e a microestrutura dos eletrodepósitos^(7,11). Em muitos casos, alguns modelos teóricos permitem o estudo da dependência mútua de diferentes variáveis sobre o processo de deposição⁽⁹⁻¹¹⁾.

Neste campo de pesquisa grandes desafios são enfrentados. Além do interesse na obtenção e estudo do desempenho desses materiais em aplicações específicas e nas modificações que esses possam sofrer por processos físicos ou químicos, necessita-se elaborar modelos teóricos capazes de fornecer uma base sólida para a compreensão dos fenômenos envolvidos na própria eletrodeposição.

O caso específico das ligas de zinco com metais do grupo do ferro, e em especial os sistemas Zn-Ni, são de grande interesse tecnológico^(1-5,12). São superiores ao zinco convencional em resistência à corrosão e dureza⁽¹³⁻¹⁶⁾, apresentam boas características para manufatura⁽⁶⁾, são resistentes a temperaturas elevadas e não formam fortes pares galvânicos com componentes de alumínio, de modo que substituem com grande vantagem os revestimentos de cádmio^(16,17). Devido a esses fatores, encontram grande aplicação na indústria automotiva, aeroespacial e eletrônica^(1,3-5).

Historicamente, datam de 1905, os primeiros registros sobre a eletrodeposição de zinco com metais do grupo do ferro com formulações estabelecidas, em trabalhos publicados por Jacobs e Kremman^(18,19). Os trabalhos destes autores diferem dos poucos

trabalhos anteriores sobre o assunto. Pois, aqueles não tinham como objetivo estabelecer formulações e parâmetros de operação, mas, objetivavam principalmente, compreender a deposição anômala do zinco.

Jacobs, em 1905, afirmou ter depositado uma liga de Zn-Ni sobre placas de transferência litográfica. Ele usou um sistema de eletrodo bimetálico e erroneamente assumiu que a composição do depósito era determinada pela quantidade relativa de corrente que passava entre o catodo e o anodo de Zn-Ni. Contudo, a composição dos depósitos não foi estabelecida.

Em 1907, Schoch e Hirsch ^(20,21) também publicaram 02 (dois) trabalhos sobre a eletrodeposição de Zn-Ni. Desde então, até o início da década de 70, as publicações sobre a deposição dessas ligas, compreendem apenas cerca de 20 trabalhos, dos quais, quase a metade é patente ⁽³²⁾.

Dentre as publicações, algumas são importantes de serem mencionadas: O estudo de Cocks ⁽²²⁾ do efeito da corrente alternada sobreposta sobre a deposição de ligas de Zn-Ni. O estudo de Lustman e Raub ^(23,24) sobre a estrutura das ligas de Zn-Ni. O estudo de Jepson e Outros ⁽²⁵⁾ do desenvolvimento de um processo prático para a deposição de Zn-Fe. O estudo de Rama Char e colaboradores ⁽²⁶⁻²⁹⁾ em banhos de pirofosfato para a deposição de níquel e ligas de Fe-Ni. As patentes de Safranek e Outros ^(30,31), que tratam do uso das ligas de Ni-Fe-Zn para o nivelamento de superfícies e como base para cromo.

No início da década de 70, com a proibição do uso do cádmio como revestimento na Europa e no Japão e com as exigências cada vez maiores, principalmente dos setores automobilístico e aeroespacial por revestimentos de alta qualidade e durabilidade, as ligas de zinco, especialmente os sistemas Zn-Ni despertaram grande atenção e a expectativa é que o uso desses materiais seja cada vez mais difundido principalmente em aplicações onde são requeridas propriedades especiais.

I.2 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo geral a codeposição de Zn-Ni a partir de soluções alcalinas cianídricas utilizadas na obtenção de revestimentos de zinco (banho industrial), modificadas pela adição de um sal de níquel, e como objetivos específicos:

. A obtenção de ligas Zn-Ni com satisfatórias características de aplicabilidade industrial, nas condições operacionais das soluções alcalinas cianídricas convencionais.

. Estudar a influência da concentração do sal de níquel na formação das ligas.

. Estudar os efeitos da corrente sobre a espessura e composição final das ligas.

. Caracterizar as ligas através de análise de composição por espectrofotometria de absorção atômica, medidas de espessuras de camada, espectroscopia eletrônica de raios-X, análise ótica convencional e comportamento eletroquímico quando submetidos a ensaios de corrosão.

I.3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Uma grande variedade de sistemas de ligas binárias e ternárias podem ser obtidas eletroquimicamente, sendo que poucos destes têm obtido importância técnica. As ligas de Zn, Sn, Ni e metais nobres são as mais importantes tecnologicamente⁽⁷⁾. A Fig.01 fornece uma visão geral das ligas que podem ser obtidas por eletrodeposição a partir de soluções aquosas.

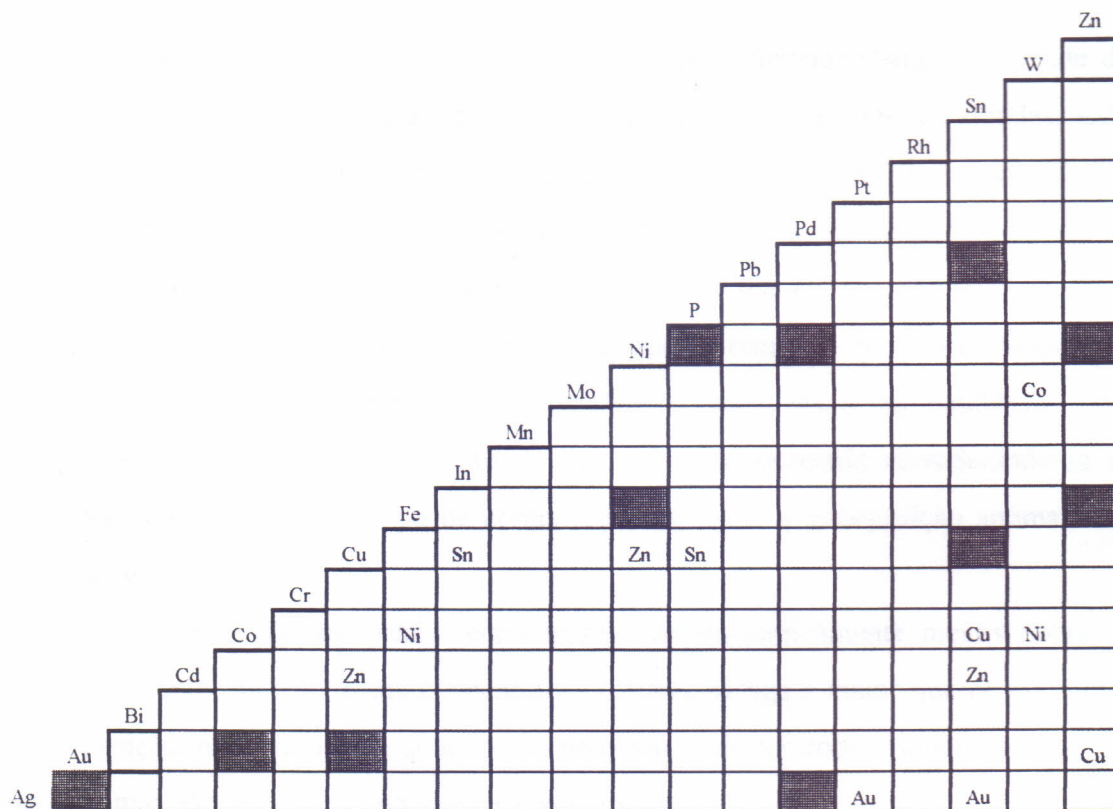


Fig. 01 -Ligas obtidas através de eletrodeposição em soluções aquosas. As áreas escuras denotam as ligas de particular importância. Os símbolos químicos indicam um terceiro elemento de liga adicionado para a formação de ligas ternárias⁽⁷⁾.

A principal forma de aplicação dessas ligas é como revestimento sobre outros metais para conferir-lhes as propriedades desejadas. O processo de deposição é muito mais complexo e em geral requer controles muito mais rigorosos do que a deposição de metais puros⁽⁷⁾.

As propriedades das ligas estão relacionadas com sua composição química, microestrutura e substrato sobre o qual são depositadas^(7,33).

A questão da codeposição, tem sido resolvida com base nos dados referentes aos processos de redução dos metais em seus estados puros. Tem sido dispensada grande atenção às características cinéticas e termodinâmicas, as quais são determinadas essencialmente pela composição do eletrólito, na formação das ligas ⁽⁸⁾.

I.3.1 CLASSIFICAÇÃO DE BRENNER /TEORIA DE WAGNER - TRAUD

Na visão de Brenner ⁽³²⁾ a composição das ligas eletrodepositadas depende de muitos fatores e variam em geral, dependendo do eletrólito da qual são obtidas. Este autor distingue o comportamento da codeposição como “normal” e “anormal”. No primeiro caso, as proporções relativas dos metais na liga são aquelas esperadas, tomando-se por base os potenciais de equilíbrio dos metais no eletrólito. Brenner subdivide a codeposição “normal” em “codeposição regular” (controle difusional), “codeposição irregular” (controle por ativação) e codeposição de equilíbrio. Na codeposição “anormal”, a composição da liga difere da esperada considerando-se as condições de equilíbrio. Este tipo de comportamento inclui a codeposição anômala e a codeposição induzida⁽⁷⁾.

Na codeposição anômala o componente termodinamicamente menos nobre se deposita preferencialmente e sua concentração relativa na liga é maior que no eletrólito. A codeposição induzida ocorre quando um elemento pode ser codepositado para formar uma liga, mas não pode ser depositado na forma pura.⁽⁷⁾

As limitações desta teoria é que ela baseia-se essencialmente em considerações termodinâmicas e não leva suficientemente em consideração os fenômenos de cinética de transferência de cargas e o transporte de massa os quais são fatores importantes na compreensão da formação das ligas ⁽⁷⁾.

Uma importante contribuição à compreensão da formação das ligas eletrodepositadas foi dada por Wagner e Traud ⁽³⁴⁾ com a teoria dos potenciais mistos. Essa teoria é comumente aplicada em estudos de corrosão. Estabelece que a medida de corrente em um sistema eletroquímico é igual à soma das correntes parciais anódica e catódica, ou seja:

$$I = \sum I_{a,k} + \sum I_{c,k} \quad \text{eq. 01}$$

onde: k indica uma reação parcial

A aplicação desta teoria à deposição de ligas, fornece um suporte para a apreciação da importância relativa dos fatores cinéticos e termodinâmicos sobre a composição final da liga⁽⁷⁾. Ela defende que a composição química de uma liga normalmente diferirá daquela do eletrólito e geralmente dependerá muito mais de fatores cinéticos do que das quantidades termodinâmicas. Assim, a ocorrência da codeposição anômala seria uma consequência natural de certos tipos de comportamentos cinéticos dos componentes da liga, e somente em condições especiais, as relativas concentrações dos componentes da liga são fixadas pela composição do eletrólito, independente do potencial ou da densidade de corrente aplicada. Tais conclusões podem ser ilustradas segundo os argumentos da cinética de Tafel⁽⁷⁾. A densidade de corrente catódica de uma espécie j segundo a cinética de Tafel é dada por:

$$i_j = -i_{o,j} \exp(-S_{c,j} \eta_j) \quad \text{eq.02}$$

onde:

$i_{o,j}$ é a densidade de corrente de troca⁽³²⁾

$\eta_j = E - E_{rev,j}$ é o sobrepotencial (E é o potencial de eletrodo aplicado e $E_{rev,j}$ é o potencial de equilíbrio de J)

$S_{c,j}$ é o inverso do coeficiente catódico de Tafel (V^{-1}).

O logaritmo da razão de densidades de corrente para duas espécies A e B é dada pela equação 03:

$$\ln \frac{i_A}{i_B} = R_o - (S_{c,A} - S_{c,B})E \quad \text{eq.03}$$

onde :

$$R_o = \ln \frac{i_{o,A}}{i_{o,B}} + (S_{c,A} E_{rev,A} - S_{c,B} E_{rev,B}) \quad \text{eq.04}$$

A equação 03 demonstra que um potencial independente da composição da liga é obtido somente se $S_{c,A} = S_{c,B}$. A importância da densidade de corrente de troca⁽³²⁾ é ilustrada pela equação 04. O valor de R_o depende não somente da diferença dos potenciais de equilíbrio, mas também da razão $i_{o,A} / i_{o,B}$. Isto explica porque um metal A menos nobre deposita-se preferencialmente em relação a um componente B, se a densidade de corrente de troca é menor.

Nos estudos de corrosão admite-se que o comportamento de sistemas mistos pode ser previsto a partir do conhecimento da cinética individual dos componentes⁽⁷⁾. Na deposição de ligas, a situação não é sempre tão simples, por causa da possibilidade de interações entre reações parciais, mesmo assim, o método tem sido freqüentemente utilizado.

1.3.2 - DISTRIBUIÇÃO DE CORRENTE E TRANSPORTE DE MASSA

A uniformidade, a microestrutura e a composição das ligas eletrodepositadas dependem de fatores termodinâmicos, cinéticos e ainda das condições de distribuição de corrente no catodo e do transporte de massa⁽⁷⁾.

As reações de transferência de carga são responsáveis pela formação dos depósitos na interface metal-eletrólito e sua extensão característica é da ordem de 2 a 3 décimos de nanômetro, correspondendo à espessura da dupla camada elétrica. A densidade de corrente parcial de uma espécie j (i_j) é função de seu sobrepotencial (η_j) e de sua concentração na superfície do eletrodo $c_{j,s}$. Como consequência, i_j deve depender também da superfície de cobertura θ_k e ainda de reações intermediárias adsorvidas na superfície, ou seja:

$$i_j = f(\eta_j, c_{j,s}, \theta_k) \quad \text{eq.05}$$

Para uma dada corrente aplicada, o valor da densidade de corrente local i_j no catodo deve ser influenciado pelas condições do transporte de massa e pela distribuição do potencial no eletrólito.

A extensão característica do transporte de massa corresponde à espessura de camada de difusão e é da ordem de poucos micrômetros. No entanto, é muito maior do que a espessura da dupla camada elétrica. Por isso, a cinética de transferência de cargas entra como condição limite nos modelos teóricos ⁽⁷⁾.

A distribuição de potencial tem sua extensão característica na faixa de centímetros, e é muito maior que a espessura da camada de difusão. Como consequência nos cálculos de distribuição de corrente baseados nos conceitos de camada de difusão de Nernst (7), os efeitos de transporte de massa são incluídos nas condições limites, juntamente com as cinéticas dos eletrodos. A **figura 02** ilustra a escala dos fenômenos eletroquímicos envolvidos na eletrodeposição.

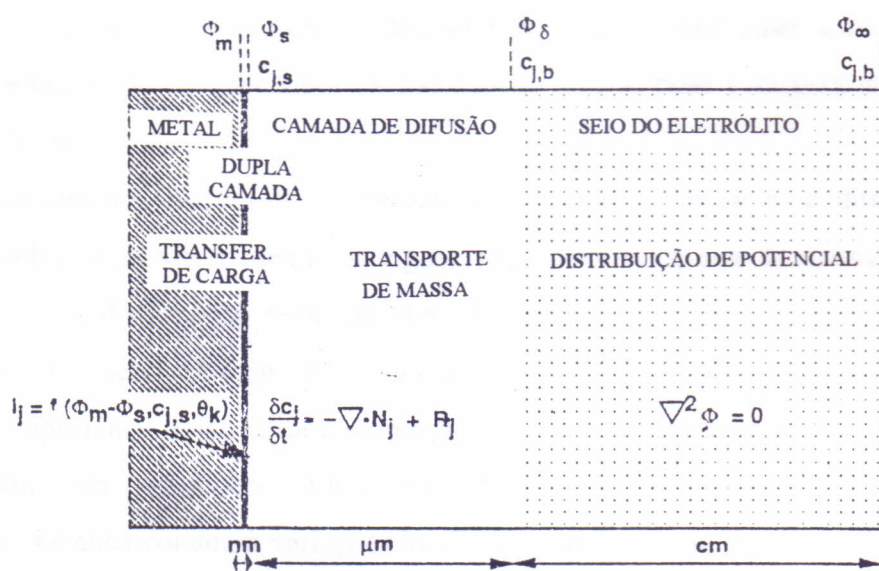


Fig. 02 - Escala dos fenômenos eletroquímicos que influenciam a formação dos depósitos conforme descritos nos modelos teóricos ⁽⁷⁾.

Distribuições de potencial não uniformes no eletrólito, geralmente conduzem a uma distribuição não uniforme de corrente sobre o catodo. Desse modo, três situações distintas durante a deposição podem ser analisadas:

Em primeiro lugar se a influência da polarização do eletrodo e do transporte de massa são insignificantes, a chamada densidade de corrente primária prevalece e dependerá somente da geometria da célula eletroquímica⁽⁷⁾.

Segundo, na ausência de efeitos de transporte de massas, mas na presença de polarização do eletrodo não negligenciável, a chamada densidade de corrente secundária prevalece. A uniformidade da densidade de corrente, neste caso dependerá da geometria da célula e do valor do número de Wagner⁽⁷⁾, o qual expressa a taxa de resistência à polarização na interface a qual é superior à resistência ôhmica no eletrólito. A distribuição de corrente secundária portanto, é sempre mais uniforme do que a distribuição de corrente primária⁽⁷⁾. Quando a resistência a polarização torna-se dominante, ou seja, quando o número de Wagner tende a infinito, a distribuição de corrente no catodo torna-se perfeitamente uniforme e independe da geometria.

Terceiro, na presença de transporte de massa e efeitos de polarização significativos, prevalece a distribuição de corrente ternária. Nesse caso, a distribuição de corrente sobre o catodo dependerá da distribuição do potencial e da taxa de transporte de massa local⁽⁷⁾.

Ultimamente, nos casos de densidade de corrente limitante, a distribuição da corrente sobre o catodo é inteiramente governada pelo transporte de massas e torna-se independente da distribuição de potencial no eletrólito⁽⁷⁾.

Na deposição de ligas, mais de uma reação de eletrodo está presente. Dessa forma, a importância relativa da distribuição de potencial e transporte de massas deve diferir para cada componente. Então, uma distribuição de corrente não uniforme na deposição metálica conduz à variações localizadas da espessura do filme. A distribuição de reações não uniformes na deposição da liga, por sua vez conduz à variações na composição^(7,33).

Portanto, a taxa local de uma reação de eletrodo depende não somente da cinética de transferência de carga, mas também, do transporte de massa e da distribuição de corrente. Todos esses fenômenos devem ser levados em conta nos modelos teóricos de deposição de ligas.

I.3.3 - DESCARGA SIMULTÂNEA DE ÍONS - FORMAÇÃO DAS LIGAS

A codeposição metálica pode ser obtida partindo-se de componentes que apresentam propriedades físico-químicas muito diferentes e em diversas condições eletroquímicas, resultando em vários tipos de "comportamentos de codeposição".

A codeposição não interativa ocorre quando as correntes parciais são praticamente independentes para cada elemento e a composição das ligas pode ser prevista a partir das cinéticas dos metais puros⁽⁷⁾. As ligas de Ni-Cu seguem este comportamento, onde a codeposição e a dissolução do Ni é controlada por transferência de carga enquanto que a deposição de cobre é controlada por transferência de massa.⁽³⁵⁻³⁶⁾

A codeposição com dupla transferência de carga ocorre quando, o valor da densidade de corrente parcial de um elemento difere daquele observado durante sua deposição no estado puro. Um bom exemplo desse comportamento é observado na codeposição de Ni e Zn a partir de um eletrólito sulfato⁽⁷⁾. Neste caso, a taxa de deposição do níquel diminui drasticamente com a presença do zinco e a densidade de corrente parcial do níquel durante a deposição é muito menor que a densidade de corrente de metal puro^(7-8,12,33). O zinco não é afetado significativamente pela presença do níquel. Este comportamento está associado com a adsorção competitiva de reações intermediárias que influenciam o recobrimento de Ni na superfície. Um mecanismo semelhante envolvendo interferências na codeposição por reações intermediárias foi proposto recentemente por Matlose⁽⁶⁸⁾, o qual explica o comportamento da codeposição de ligas de Ni-Fe nas condições experimentais de Dahms e Croll⁽⁶⁹⁾.

Em alguns casos, um dado metal pode exibir um comportamento catalítico sobre outro componente codepositante. Esta situação é observada no sistema Ni-Mo⁽³⁷⁾. Brenner refere-se a esse sistema como codeposição induzida⁽³²⁾.

A codeposição com duplo transporte de massa refere-se a situações em que a taxa de codeposição de um dado componente depende do transporte de massa de uma espécie que está sendo consumida ou produzida no catodo, devido à deposição de um outro componente. Por exemplo, a formação de hidrogênio pode conduzir ao aumento de pH na camada de difusão catódica, e isso pode mudar a cinética de deposição do metal. Outro exemplo que pode ser citado é a competição dos componentes pelo mesmo ligante na formação de complexos. A cinética de transferência de cargas pode ou não estar associada em tais situações. Um estudo sistemático dos efeitos combinados vem sendo investigado ^(38,39-43), mas sem resultado conclusivo.

I.3.4 - A INFLUÊNCIA DE ADITIVOS COMPLEXANTES

A adição de aditivos complexantes aos eletrólitos é o método mais importante utilizado para modificar as atividades iônicas e os potenciais de equilíbrio dos componentes ⁽⁸⁾. Na deposição de ligas os componentes devem competir pelos ligantes, e a concentração de certas espécies complexantes devem influir no processo de codeposição. Mathias e Chapman ⁽⁴¹⁾ propuseram um modelo para codeposição de Zn-Ni, a partir de eletrólitos contendo complexos de cloreto de zinco e assumiram que o níquel não formava complexos. Foram capazes de estimar a concentração de diferentes espécies de complexos de cloreto de zinco e verificaram que a concentração de níquel aumentou sobre o catodo por causa do aumento na migração e consequente inibição da deposição de Zn.

I.3.5 - INFLUÊNCIA DO SUBSTRATO (A NUCLEAÇÃO)

A orientação dos depósitos e suas composições de fases são influenciadas pelas condições da eletrodeposição, e também, algumas vezes, fortemente pelo substrato ⁽³³⁾.

Diferentes substratos apresentam diferentes distribuições de energia livre de superfície, e a cristalografia do depósito na fase inicial (nucleação) pode ser determinada por esta característica. Pois, mudando-se a distribuição de energia livre de superfície,

mudam-se as propriedades das camadas iniciais, tais como a morfologia e a orientação da direção do crescimento ⁽³³⁾. Por outro lado, mudanças nos mecanismos de deposição do estágio inicial influenciam as propriedades da camada posterior. Assim, a formação das estruturas de fases dependem da nucleação e da competição entre nucleação e crescimento, ou seja, do mecanismo de nucleação, que por sua vez depende da energia livre de superfície de substrato.

Yu-Po Lin e Robert Selman ⁽³³⁾ estudaram o estágio inicial da eletrodeposição de ligas de Zi-Ni por análise de nucleação. Concluíram que o mecanismo de formação destas ligas é fortemente influenciado pela adsorção e evolução de hidrogênio, e que a nucleação e o mecanismo de crescimento das ligas são similares à dos metais puros, ou seja, existe uma fraca interação entre os núcleos de zinco e níquel no estágio inicial de deposição.

Os detalhes da formação das fases ainda não estão totalmente claros pois são vários os modos pelos quais estas estruturas podem se formar ^(7, 33).

I.3.6 - DESCARGA SIMULTÂNEA - CARACTERÍSTICAS DAS LIGAS

Os diferentes tipos de estruturas de fases de liga que podem ser obtidos em diferentes condições eletroquímicas podem ser classificadas da seguinte forma:

- . Misturas de cristais puros ou eutéticos
- . Soluções sólidas homogêneas
- . Compostos químicos intermetálicos de componentes
- . Mistura de eutéticos, soluções sólidas e compostos intermetálicos.

As condições de descarga simultânea de duas diferentes espécies sobre o catodo devem ser escritos como:

$$E_{o,A} + \frac{RT}{ZF} \ln a_A + \eta_A = E_{o,B} + \frac{RT}{ZF} \ln a_B + \eta_B \quad \text{eq.06}$$

onde:

$E_{o,A}$ e $E_{o,B}$ são potenciais padrão dos metais

a_A e a_B são as atividades

η_A e η_B , são as sobrevoltagens catódicas

R é a constante dos gases

F é a constante de Faraday

Z é a valência dos íons

T é a temperatura absoluta.

Quando os potenciais padrão dos metais diferem significativamente e não interagem entre si no catodo, de acordo com a eq.1, podem ser aproximados mudando-se as atividades dos íons ou inibindo a taxa de redução do metal mais nobre. Em alguns casos a aproximação dos potenciais é conseguida, por substituição do potencial do componente mais nobre, diminuindo sua concentração na superfície do catodo (polarização por concentração), e ainda limitando a corrente de difusão ⁽⁸⁾.

1.3.7 - ASPECTOS CINÉTICOS E TERMODINÂMICOS DE ELETRODEPOSIÇÃO DE LIGAS

Como resultado da formação de ligas do tipo solução sólida, ocorre uma variação na energia livre molar parcial dos componentes ⁽⁸⁾. Portanto, o potencial de equilíbrio de cada metal mudará de uma quantidade:

$$\Delta\Psi_l = \Delta\Phi / ZF \quad \text{eq.07}$$

onde:

$\Delta\Psi$ é a variação do potencial de equilíbrio do metal devido a formação da liga

$\Delta\Phi$ é a variação de energia livre molar do metal na liga.

Essa substituição nos potenciais de equilíbrio dos metais como resultado da interação dos componentes não ocorre somente nos casos de descarga iônica simultânea, mas também nos casos em que a descarga de um metal ocorre na superfície de outro⁽⁸⁾.

Se dois metais formam uma série contínua de soluções sólidas, então a variação da energia livre molar parcial dos componentes deve ser escrita como:

$$\Delta\Phi = \frac{x-1}{x}U_l + RT\ln x \quad \text{eq. 08}$$

onde:

x é a fração molar dos componentes

U_l é o calor de formação integral da liga.

O 1º termo da eq. 08 descreve a variação da energia de ligação dos átomos na estrutura durante a formação da liga e o 2º termo descreve a variação de entropia.

A substituição dos potenciais de equilíbrio só deverão ser observados nos casos em que há interações entre os metais, tais como quando se formam compostos químicos ou fases de soluções sólidas.

Nos casos em que ligas do tipo eutéticas (por exemplo: Zn-Cd)⁽⁸⁾ são formadas, as substituições dos potenciais não ocorrem uma vez que não há interação entre as espécies codepositantes. Entretanto, em alguns casos (por exemplo Cu-Pb e Cu-Zn)⁽⁸⁾ a redução do metal menos nobre ocorre em valores de potenciais mais positivos que em seus potenciais de equilíbrio.

A análise termodinâmica mostra que a substituição dos potenciais de equilíbrio dos metais devido a variação da energia livre molar parcial, deve conduzir a possibilidade da codeposição na forma de ligas de alguns metais que não se depositariam em seus estados puros em soluções aquosas⁽⁸⁾.

Em alguns casos, o fato de que ambos os componentes sofrem a substituição em seus potenciais durante o processo de formação da liga não é levado em consideração. Nesses casos, apesar da substituição nos potenciais de cada componente, a diferença entre eles não diminui, é o caso da substituição dos potenciais serem da mesma ordem.

Em outros casos, as diferenças de potencial resultantes após as substituições são maiores ou menores que as diferenças de potencial dos metais em seus estados puros, e ainda assim está dentro de um valor que assegura a codeposição.

As características cinéticas da eletrocristalização são associadas com a redução de íons, com o crescimento individual dos cristais e seus arranjos e com a interação entre os íons que estão sendo reduzidos^(7,33).

As mudanças nas concentrações relativas de duas ou mais espécies de íons que estão sendo reduzidas, afetam a estrutura da dupla camada e como conseqüência afetam a cinética de descarga simultânea. Fleschman e Thirsk⁽⁴⁴⁾ estudaram a cinética associada à descarga simultânea e mostraram que as regularidades das descargas simultâneas são diferentes para as ligas que formam soluções sólidas ou compostos químicos e para sistemas de misturas de cristais de componentes puros (sistemas do tipo eutético).

L3.8 - ESTRUTURAS DE FASES DE LIGAS ELETRODEPOSITADAS

A eletrodeposição permite a obtenção de uma grande variedade de microestruturas, variando-se as condições de operação e composição do eletrólito. Estas incluem a concentração dos vários íons na solução, condições de eletrólise e presença de substâncias ativas sobre a superfície. Tem sido demonstrado que as estruturas e propriedades físicas das ligas eletrodepositadas diferem em geral daquelas obtidas por processos térmicos, mesmo quando apresentam composição similar^(8,33).

Na prática industrial o emprego de aditivos é quase sempre utilizado para influenciar a microestrutura.

As relações entre as condições de eletrodeposição, incluindo aditivos têm sido investigado por H. Fischer e seu grupo⁽⁴⁶⁻⁴⁸⁾, os quais têm enfatizado também a importância da inibição e do valor da densidade de corrente aplicada com respeito à concentração do banho e sua influência sobre a codeposição. Estes conceitos foram subsequentemente estabelecidos por Winand,⁽⁴⁹⁾ o qual mostrou que a taxa de densidade de corrente sobre a densidade de corrente de troca, pode ser tomada como uma medida da intensidade de inibição e que a taxa de densidade de corrente aplicada sobre a densidade de corrente limitante, caracteriza a relativa importância do transporte de massa.

A influência da inibição pode qualitativamente ser compreendida considerando-se seus efeitos sobre a nucleação. A teoria da nucleação propõe que a taxa de nucleação aumenta com o sobrepotencial ⁽⁷⁾.

Uma reação tendo uma pequena densidade de corrente de troca (sistema inibido) requer um alto sobrepotencial para uma dada densidade de corrente. Deste modo, um depósito com granulação fina se formará. Por outro lado, a influência do transporte de massa está relacionada ao crescimento do processo. Se o crescimento do depósito é limitado por difusão, desenvolve-se uma situação instável, porque crescem partes protuberantes da superfície formando depósitos dendríticos ou formação de camadas pulverulentas ⁽⁴⁹⁾.

De modo genérico pode-se dizer que as ligas produzidas por eletrodeposição podem apresentar estruturas amorfas tais como Ni-P⁽⁵⁰⁻⁵²⁾, ligas multifásicas ⁽⁵³⁾ ligas com composição modulada⁽⁵⁴⁻⁵⁷⁾, e compósitos ⁽⁵⁸⁻⁶⁰⁾. Alguns sistemas podem exibir microestruturas colunares, de granulação fina ou dendríticas semelhantes aquelas apresentadas por metais puros.

A formação das fases da liga, depende do mecanismo de nucleação envolvido, ou seja, da nucleação e da competição entre nucleação e crescimento ⁽³³⁾.

Os detalhes referentes a formação das fases ainda não foi totalmente entendido ^(7,8,33), sabe-se que estas se formam por modos muitos diversos. Os principais caminhos são: a partir da nucleação individual de cada espécie sem interação entre os núcleos ou por interação direta de dois tipos de núcleos. Quando a nucleação é individual e instantânea e não há interação entre os núcleos, forma-se em geral uma fase de liga. Quando a nucleação é individual e progressiva, formam-se fases que contêm uma pequena quantidade de uma espécie inserida na matriz da espécie predominante. Quando há interação direta entre dois tipos de núcleos formam-se fases intermediárias ⁽³³⁾.

A estrutura final de uma fase de liga dependerá portanto do tipo de nucleação, das limitações cinéticas das reações e do transporte de massas.

L3.9 - A ELETRODEPOSIÇÃO DE LIGAS DE Zn-Ni

A eletrodeposição dessas ligas, envolve em geral uma codeposição do tipo anômala ⁽³²⁾. Contudo, as condições operacionais tais como densidade de corrente, temperatura, pH, adição de agentes complexantes, concentração dos componentes da

solução, influenciam a cinética de eletrodeposição, a composição e a morfologia dos depósitos, bem como suas características físico-mecânicas. De modo que é possível obter codeposição normal em condições particulares de eletrodeposição ⁽⁶¹⁾.

A deposição normal de zinco ocorre geralmente em baixas densidades de corrente e torna-se anômala além de um certo valor denominado densidade de transição ⁽¹²⁾. A densidade de corrente de transição depende de vários fatores como natureza do ânion, temperatura, concentração do íon níquel, razão de concentração Ni/Zn, natureza do substrato e agitação da solução ^(33,62).

A produção dessas ligas por eletrodeposição pode conduzir à deposição simultânea de várias fases de ligas ⁽¹²⁾, estas se apresentam como fase α ($< 40\%$ Zn), fase γ (até $\cong 80\%$ Zn) e fase η ($> 90\%$ Zn), cada uma dessas fases exibe diferenças consideráveis em suas propriedades. Os detalhes referentes a formação das várias fases ainda não foram totalmente esclarecidos ^(7,33). Mas, é de grande interesse a compreensão dos mecanismos de deposição, assim como o controle de propriedade dos depósitos, para que sejam favorecidas a obtenção de uma única fase ou uma mistura de fases.

As ligas de Zn-Ni podem apresentar propriedades importantes, características dos elementos formadores, acrescidos de outros benéficos ⁽¹⁶⁾. Podem exibir mecanismos de proteção catódica semelhante ao zinco em relação aos substratos ferrosos ou por barreira como os revestimentos de níquel ⁽⁶²⁾. A resistência à corrosão, assim como seus mecanismos de proteção dependem dos teores metálicos, do eletrólito e das condições operacionais sob as quais são obtidas.

O fenômeno da deposição anômala dessas ligas tem sido considerado em trabalhos anteriores ⁽⁶³⁻⁶⁵⁾, como resultado da formação de um filme do óxido ou hidróxido do metal menos nobre durante a codeposição. Dahms ⁽⁶⁵⁾ estudou a formação de hidróxidos de ferro, cobalto e níquel em eletrodo de mercúrio gotejante e sugeriu que a codeposição anômala de Fe-Ni ocorria devido a adsorção de $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Um estudo anterior sobre a codeposição de Zn-Co ⁽⁷⁾ reforça o modelo do filme de óxido, mas, também indica um possível efeito de inibição causado pelos íons zinco sobre a nucleação e o crescimento do cobalto. O modelo do filme de óxido propõe em suma que um filme de óxido ou hidróxido de zinco é formado na corrente de transição e este filme é considerado como sendo a causa da deposição preferencial de zinco. Este modelo não

explica porque ocorre uma forte inibição na deposição do níquel na região normal, mesmo antes da ocorrência de qualquer deposição apreciável de zinco.

Nicol e Philip ⁽⁶⁶⁾ sugeriram que a deposição a subpotencial do componente menos nobre podia conduzir a deposição preferencial. Este modelo tem sido questionado, uma vez que a deposição anômala ocorre frequentemente na região de sobrepotencial ⁽⁶⁷⁾.

O modelo UPD (subpotencial de deposição) assume que a codeposição anômala ocorre devido ao subpotencial de deposição do zinco sobre o substrato de Zn-Ni o qual pode possuir uma mais alta função trabalho do que o Zn ^(12, 66). Este modelo, como formulado por Nicol e Philip, não explica também as razões para a alta taxa de deposição preferencial do zinco em relação ao níquel.

Swathirajam ⁽¹²⁾, estudou recentemente a codeposição anômala de Zn-Ni e a formação das fases utilizando técnicas de dissolução eletroquímica. Concluiu que a codeposição anômala é causada principalmente por dois fatores que podem ser chamados de potencial eletródico e efeitos de inibição.

O potencial eletródico determina a deposição de várias fases com diferentes composições a partir do mesmo eletrólito. Então mesmo na ausência de efeitos de inibição, se a polarização para a deposição do níquel substitui o potencial do eletrodo para valores mais negativos que os potenciais de equilíbrio da fase alfa com alto teor de níquel ou fases gama e neta ricas em zinco então as diferenças nas densidades de corrente de troca para os dois componentes conduzirá a codeposição anômala do zinco.

Para este autor o mecanismo primário de codeposição anômala não deve envolver formação da liga a subpotencial e nem a formação de filme de óxido, ainda que a formação de um filme de óxido na região anômala e sua influência sobre a deposição de zinco-níquel não necessita ser questionada. O potencial eletródico é o fator determinante da codeposição anômala. A deposição do zinco a subpotencial assim como a formação do filme de óxido são considerados efeitos de inibição.

Nas duas últimas décadas muitas hipóteses têm sido apresentadas por vários pesquisadores na tentativa de uma explicação satisfatória para o fenômeno da codeposição anômala e de deposição de mais de uma uma fase de liga, mais ainda não foi proposta uma teoria abrangente, capaz de explicar os mecanismos de formação dessas ligas ^(1, 2, 11-13).

CAPÍTULO II

PARTE EXPERIMENTAL

II.1 PARTE EXPERIMENTAL

Descreveremos neste capítulo, os materiais, os procedimentos experimentais, os equipamentos e os critérios utilizados para a seleção das soluções eletrolíticas utilizadas nas sínteses das ligas.

II.1.1 MATERIAIS

II.1.1.1 ÁGUA

Utilizamos água bidestilada na preparação de todas as soluções de trabalho, assim como na lavagem final da célula, dos eletrodos e da vidraria em geral.

II.1.1.2 CÉLULA ELETROLÍTICA

A eletrodeposição foi executada em uma célula quadrada, construída em acrílico transparente, com capacidade para 330 ml. A célula contém um dispositivo para regulação da distância entre os eletrodos a qual é verificada através de uma escala métrica acoplada.

II.1.1.3 ELETRODOS DE TRABALHO:

As ligas foram obtidas sobre um substrato circular de aço carbono 1010, com uma área de 410mm² na face exposta e 2,0mm de espessura. Uma haste de cobre de 25mm de comprimento e 0,7mm de diâmetro foi conectada no centro de uma das faces, com a finalidade de permitir contato elétrico. Os eletrodos foram revestidos com resina epóxi ultra-rápida, de modo que somente uma face circular fica exposta ao eletrólito. Esta face era submetida a um processo de polimento mecânico com papel de carvão de silício em granulação decrescente de 240, 360 a 600. Após o polimento os eletrodos foram imersos em solução de hidróxido de sódio - 10% para remoção de oleosidade, lavados em água bidestilada, secos e pesados, ficando prontos para receberem os codepósitos.

II.1.1.4 ELETRODO AUXILIAR

Foi utilizada em todos os experimentos uma placa quadrangular de zinco 99,9%, especificação S.H.G. (Standard High Grade) com uma área lateral de 584 mm² e 2,0mm de espessura. Uma haste de cobre com 20 mm de comprimento e 0,7mm de diâmetro foi conectada à placa de zinco para permitir o contato elétrico. Esta foi revestida com resina epóxi ultra-rápida, para evitar a contaminação das soluções, até aproximadamente 5mm acima do nível do eletrólito.

II.1.1.5 SOLUÇÃO ELETROLÍTICA

O eletrólito base foi preparado a partir dos seguintes constituintes:

Hidróxido de sódio (Merck)	- 75g/L
Cianeto de Sódio (Merck)	- 45g/L
Óxido de Zinco (Reagen)	- 23g/L

De acordo com a formulação convencional (médio cianeto) de banhos de zinco alcalinos cianídricos (banho industrial). Esta solução foi modificada pela adição de cloreto de níquel hexahidratado (Merck), variando-se a relação Zn/Ni de 1 a 10, ou seja, variando-se a concentração de níquel de 1,0 a 15g/L **tabela 01**. A escolha do eletrólito base foi em função de sua estabilidade química, baixa sensibilidade a contaminantes orgânicos e metálicos, alto poder de penetração (favorece a distribuição metálica, uniformizando a espessura das camadas), e facilidade de controle analítico.

Tabela 01 - Concentrações dos teores metálicos das soluções de trabalho

Solução	Concentração de Zn (g/L)	Concentração de Ni (g/L)
1	15	1.5
2	15	3.0
3	15	4.5
4	15	6.0
5	15	7.5
6	15	9.0
7	15	10.5
8	15	12.0
9	15	13.5
10	15	15.0

II.1.2 CONTROLE QUÍMICO DAS SOLUÇÕES ALCALINAS CIANÍDRICAS PARA DEPOSIÇÃO DE ZINCO

II.1.2.1 TEOR DE ZINCO IÔNICO

Transfere-se para uma erlenmeyer de 250ml uma alíquota de 2ml da solução, dilui-se para 100ml com água bidestilada. Adiciona-se em seguida 2ml de ácido clorídrico a 25%. Após a homogeneização, acrescenta-se 10ml de hidróxido de amônio. Adicionam-se 1g de negro de eriocromo T e 10ml de formaldeído a 10%. Titula-se com EDTA 0,1M até a mudança de coloração para o azul.

II.1.2.2 TEOR DE CIANETO LIVRE

Transfere-se para uma erlenmeyer de 250ml uma alíquota de 2ml da solução, diluindo-se para 100ml com água bidestilada. Adicionam-se 10ml de hidróxido de sódio a 25% e 10ml de iodeto de potássio a 10%. Titula-se com nitrato de prata 0,1M até a turvação amarelo permanente.

II.1.2.3 TEOR DE HIDRÓXIDO DE SÓDIO

Transfere-se para uma erlenmeyer de 250ml uma alíquota de 2ml da solução, dilui-se para 100ml com água bidestilada. Adicionam-se 3 gotas de indicador tropaeolina-000 a 2% e titula-se com ácido clorídrico 1,0M, até a mudança de coloração do vermelho para o amarelo.

II.1.3 ELETRODEPOSIÇÃO

Foram adicionados à cuba de acrílico, 300ml da solução eletrolítica. Os eletrodos foram dispostos 4cm um do outro, foi aplicada uma corrente de 90mA por um período de 10 minutos, à temperatura ambiente e sem agitação da solução. Após este período, os eletrodos de trabalho foram lavados com água bidestilada, secos em ar aquecido e pesados para a obtenção da massa depositada. Os demais experimentos foram realizados

de acordo com o procedimento citado acima, ou seja, nas condições operacionais dos banhos alcalinos cianídricos industriais, nos demais experimentos foram alterados apenas as concentrações de níquel, totalizando-se inicialmente em 10 amostras. Variamos o valor da corrente somente nos experimentos relativos a influência da corrente sobre os depósitos.

II.1.4. APARELHAGENS

II.1.4.1 FONTE DE ALIMENTAÇÃO

Para a obtenção dos depósitos, foi utilizada uma fonte de corrente contínua, modelo CC-302-SUN, com faixa de amperagem de 0,0 a 20,0A e faixa de voltagem de 0,0 a 6,0V.

II.1.4.2 MULTÍMETRO

Foram utilizados dois multímetros para monitoramento da corrente e potencial aplicados ao sistema eletroquímico com as seguintes características: Multímetros digitais auto-ajustáveis, Simpson, modelos 465 e 464 com faixas para corrente e voltagem com 4 dígitos.

II.1.4.3 MICROSCÓPIO

A análise superficial dos depósitos foi realizada utilizando-se um microscópio metalográfico: Olympus Inverted Metallurgical Microscope, modelo PME - Câmara Back 35mm. Foram obtidas micrografias das ligas com aumento de 1600 vezes (seção III.1.2). As amostras não foram submetidas a nenhum tipo de polimento mecânico ou ataque químico antes da análise por microscopia ótica.

II.1.4.4 MEDIDOR DE ESPESSURA DE CAMADAS

As medidas de espessura de camadas dos eletrodepósitos foram obtidas através de um medidor de espessuras de camadas, NEO DERM, modelo 179 - 701, Mitutoyo. A técnica de medição baseia-se no princípio da indução magnética (**Fig. 03**).

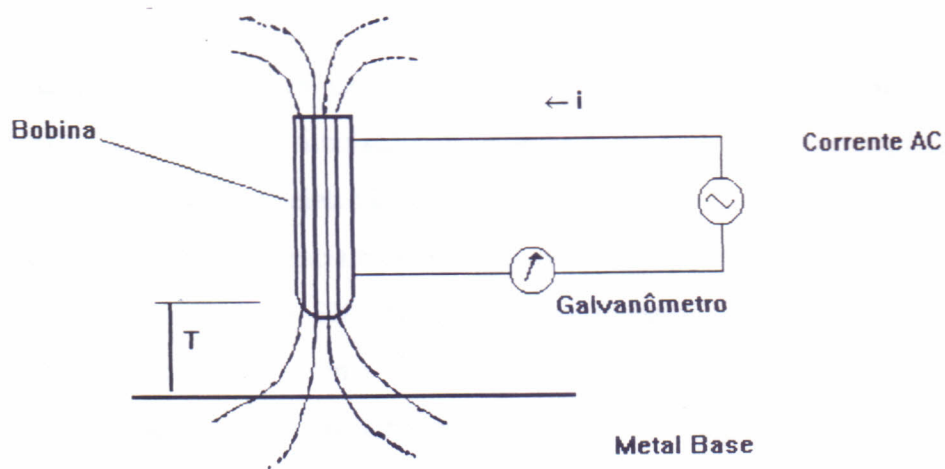


Fig. 03 - Princípio de indução-magnética

Neste sistema uma corrente alternada de voltagem constante é formada através de uma bobina que contorna o núcleo e esta varia em relação a indutância variável da bobina causada pelo afastamento da bobina em relação ao metal base. A corrente varia com a distância da bobina ao metal base. A distância implica na espessura da camada.

II.1.4.5 CÂMARA DE ENSAIO DE CORROSÃO ACELERADA (KESTERNICH)

O ensaio de corrosão acelerada de Kesternich simula a atividade química e/ou eletroquímica das atmosferas industriais ricas em SO_2 e umidade sobre os metais. Os testes foram realizados em uma câmara modelo KE - 300, Equilam, conforme os procedimentos estabelecidos pela norma DIN 50018.

Estes ensaios foram realizados em 12 (doze) ciclos, com intervalos de 08 (oito) horas em câmara fechada, onde os corpos de prova eram expostos à umidade e gás sulfuroso, e 16 (dezesesseis) horas em câmara aberta onde as amostras eram expostas ao ambiente natural. Ao final de cada ciclo eram realizadas pesagens para acompanhamento das variações de massa dos eletrodepósitos por ciclo de teste.

II.1.4.6 CÂMARA DE ENSAIO DE CORROSÃO ACELERADA (NÉVOA-SALINA)

Utilizou-se uma câmara para ensaio de corrosão acelerada de névoa salina, modelo USC - BASS para simulação da atividade química e/ou eletroquímica das atmosferas marítimas sobre os eletrodepósitos.

O ensaio consiste essencialmente em pulverizar o corpo de prova com uma solução de cloreto de sódio a 5% em uma câmara fechada, à temperatura e pressão controlada e especificadas por norma ⁽⁶⁸⁾.

Os corpos de provas eram introduzidos na câmara e submetidos a 70 (setenta) horas de exposição. A cada 10 horas, a câmara era desligada e era realizada uma análise visual nas amostras.

II.1.4.7 ESPECTROFOTÔMETRO DE ABSORÇÃO ATÔMICA

A análise da composição dos depósitos foi realizada utilizando-se o espectrofotômetro Hitachi, modelo Z 8100 do Departamento de Química da Universidade de Campinas.

As dissoluções dos eletrodepósitos foram realizadas em ácido clorídrico a 20%.

Esta técnica é bastante utilizada devido à sua grande sensibilidade, seletividade, facilidade de operação e economia ⁽⁷⁰⁾.

O método baseia-se na absorção de energia radiante por átomos neutros, não excitados em estado gasoso ⁽⁶⁹⁾. Uma certa espécie atômica, neutra e no estado fundamental é capaz de absorver as radiações com comprimentos iguais aos dos que ela quando excitada aos níveis energéticos mais altos, emite. Na absorção atômica, o elemento a determinar é levado à condição de uma dispersão atômica gasosa, através da qual se faz passar um feixe de radiação com comprimento de onda que possa ser convenientemente absorvido. O processo correntemente usado consiste em introduzir a solução amostra em forma de uma aerossol, em uma chama apropriada. A energia térmica da chama provoca a atomização da amostra, mas a chama exerce também, a importante função de conter o sistema absorvente durante o processo de absorção ⁽⁶⁹⁾. Uma pequena proporção de átomos da amostra produz um espectro de emissão e a proporção maior absorve o comprimento de onda característico.

Quase todos os elementos metálicos podem ser determinados por esta técnica. O método é bastante preciso e aplica-se satisfatoriamente para quantidades traços de elementos metálicos.

IL1.4.8 ESPECTROFOTÔMETRO DE RAIOS - X

A análise estrutural dos eletrodepósitos foi realizada por meio de um difratômetro Rigaku Rotaflex, modelo RU 200B, com filtro de níquel, radiação monocromática com potência de 5 KW do Departamento de Física e Química da USP. Através desta análise objetivamos confirmar a presença de Ni, Zn, compostos intermetálicos, cristalinidade das ligas e identificação da fase ou fases presentes.

A técnica de difração de raios-X, baseia-se no princípio de que a interação do vetor elétrico da radiação X com os elétrons da matéria permite difratar aquele tipo de radiação com o auxílio de cristais, cujos espaçamentos reticulares são da mesma ordem de grandeza que os comprimentos de onda dos raios X ⁽⁷¹⁾. A estrutura tridimensional dos cristais atua como uma série de redes planas sobrepostas.

Quando um feixe de raios X atravessa sucessivos planos de átomos em um cristal, os átomos alcançados pela radiação incidente são convertidos em centros de espalhamento em todas as direções, resultando no fenômeno da interferência com a difração dos feixes reforçados em certas direções. Para que ocorra a difração, faz-se necessário que a relação entre o comprimento de onda da radiação incidente λ , a distância entre os planos paralelos da rede cristalina d , e o ângulo de incidência estejam de acordo com a lei de Bragg ⁽⁷¹⁾.

$$n.\lambda = 2d.\text{sen } \theta \quad \text{eq. 09}$$

onde:

n é um número inteiro.

A identificação de uma espécie cristalina, a partir de seu diagrama de difração, baseia-se na posição dos raios (em termos de θ ou de 2θ) e suas intensidades relativas. O diâmetro dos raios com o conhecimento da geometria da câmara dá o valor de θ . Em geral, a geometria da câmara é tal que (θ) pode ser deduzido sem necessidade de cálculo. Então, a equação de Bragg, permite calcular o espaçamento reticular d , pois o comprimento de onda λ é conhecido e n é tomado como igual a 1. Existem tabelas com valores de d para ângulos (2θ) para as radiações mais comuns ⁽⁷¹⁾.

A maneira usual de identificação de uma espécie cristalina é comparar o diagrama de difração da amostra com diagramas padrões de substâncias cristalinas conhecidas.

Variando-se o ângulo de incidência da radiação (θ), registra-se a intensidade da radiação difratada em função de (2θ).

II.1.4.9 CÉLULA DE HULL

Os ensaios de célula de Hull ⁽⁷⁰⁾ foram realizados utilizando-se uma célula padrão construída em PVC, com base menor de 48mm, base maior 127mm, altura 65mm, espaço reservado para anodo 65mm e para catodo 102mm.

Este dispositivo foi desenvolvido e patentiado por R.O.Hull ⁽⁷⁰⁾ em 1939, consiste de uma célula trapezoidal, construída com material não condutor. O catodo e o anodo são dispostos conforme a **fig. 04** e concentrados a uma fonte de corrente contínua.

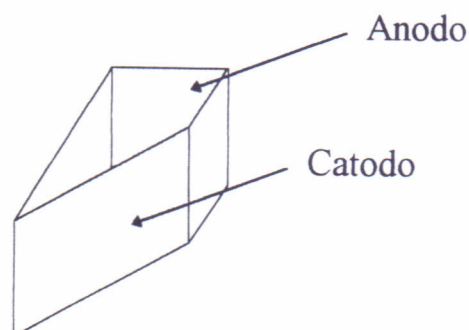


Fig. 04 - Célula de Hull

Quando uma corrente atravessa o eletrólito, a densidade de corrente catódica varia de forma conhecida ao longo do catodo, e pode ser obtida para cada ponto através da equação:

$$cd = 10I.(a - b \log L) \quad \text{eq. 10}$$

onde:

L é o comprimento do catodo

I é a corrente aplicada

a e b são constantes que dependem das dimensões da cela

A célula de Hull padrão contém um volume de 267ml, para este caso particular $a=5,102$ e $b=5,24$. A deposição realizada nesse dispositivo fornece consideráveis informações a respeito das condições do eletrólito. Podem ser avaliados através deste teste a aparência, a cobertura, a faixa de brilho, a influência da corrente, o poder de penetração e a presença de contaminantes nas soluções⁽⁷⁰⁾.

CAPÍTULO III

RESULTADOS E DISCUSSÃO

III.1 RESULTADOS E DISCUSSÃO

III.1.1 ANÁLISE VISUAL

O exame visual a olho nú dos depósitos mostrou que estes apresentavam-se com a superfície ligeiramente brilhante, não espelhada e aparência uniforme ⁽³²⁾.

Não foi observado a presença de quaisquer defeitos superficiais, como falhas e descontinuidades.

Todos os depósitos apresentaram ótima aderência ao substrato, sendo esta uma importante característica dos depósitos obtidos.

III.1.2 ANÁLISE DOS ELETRODEPÓSITOS POR MICROSCOPIA ÓTICA CONVENCIONAL

Verificou-se em condições iguais (corrente e tempo) que as ligas obtidas de soluções com baixos percentuais de níquel exibem uma estrutura cristalina fina e bem definida ⁽⁷⁾, com uma distribuição uniforme em forma de nódulos e ilhas ^(7-8,33). A partir da concentração de 7,5g/L de Ni na solução, observou-se uma mudança na estrutura ocorrendo formação cristalina colunar ⁽⁷⁾, bem definida. Acima da concentração 10,5g/L de Ni o comportamento cristalográfico das camadas retornam ao aspecto nodular, sendo mais rugoso. As **fig. 05a a 05j (micrografias 1 a 10)** mostram os resultados obtidos.

A análise da seção transversal dos depósitos revelou que as espessuras eram uniformes e que a cristalografia era homogênea e seguia o comportamento superficial. Verificou-se ainda que os eletrodepósitos apresentam uma estrutura cristalina ultra-fina ⁽⁷⁾, o que impediu a identificação de possíveis fases presentes. Os grãos metálicos também não puderam ser vistos através desta técnica.

Os resultados sugerem que as variações nas cristalografias dos depósitos ocorram inicialmente devido o aumento da competição dos íons metálicos pelos elétrons na superfície do catodo ^(7-8,33). Presumiu-se que na predominância significativa de concentração de um dos metais ocorra diminuição da competição e seja favorecida a formação de camadas com estruturas nodulares ⁽⁷⁾. A medida que a concentração de níquel aumenta na solução, aumenta a competição pelos elétrons na superfície do catodo;

esse aumento na competição influencia a estrutura e a espessura da camada favorecendo a formação de camadas colunares mais rugosas ⁽⁷⁻⁸⁾. Quando as concentrações metálicas são muito próximas ocorre diminuição da competição devido a influência da atividade iônica do níquel e consequente deposição preferencial deste, favorecendo a formação de estruturas nodulares ⁽⁸⁾.

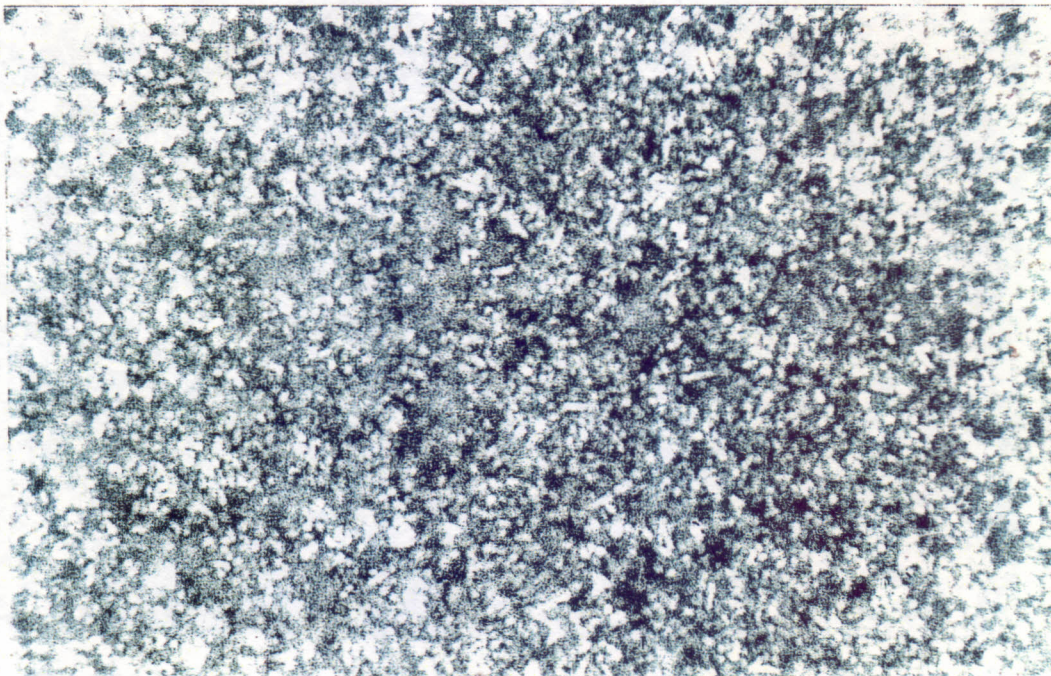


Fig. 05a - Micrografia referente a liga obtida eletroliticamente a partir da solução 01 (Tab. 01) com ampliação de 1.600 vezes.

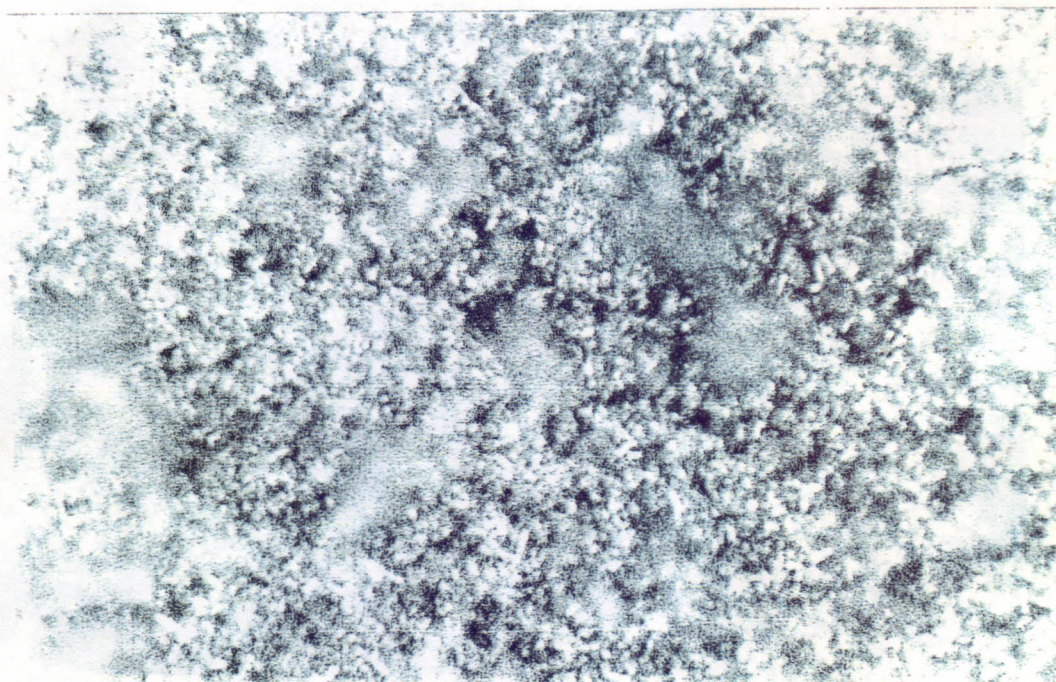


Fig. 05b - Micrografia referente a liga obtida eletroliticamente a partir da solução 02 (Tab. 01) com ampliação de 1.600 vezes.

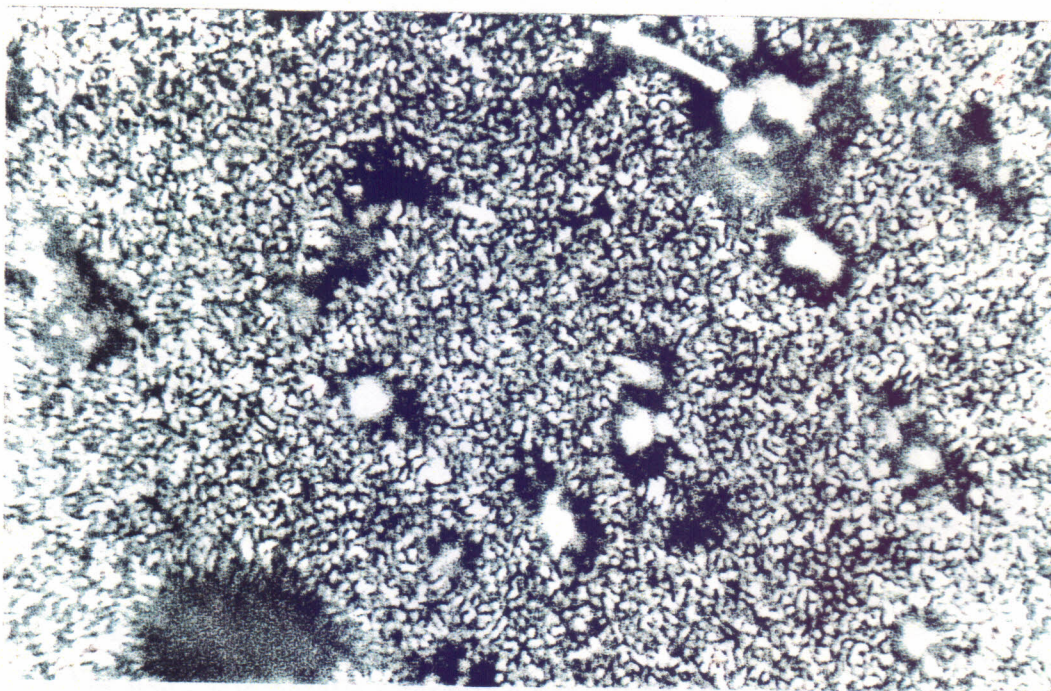


Fig. 05c - Micrografia referente a liga obtida eletroliticamente a partir da solução 03 (Tab. 01) com ampliação de 1.600 vezes.

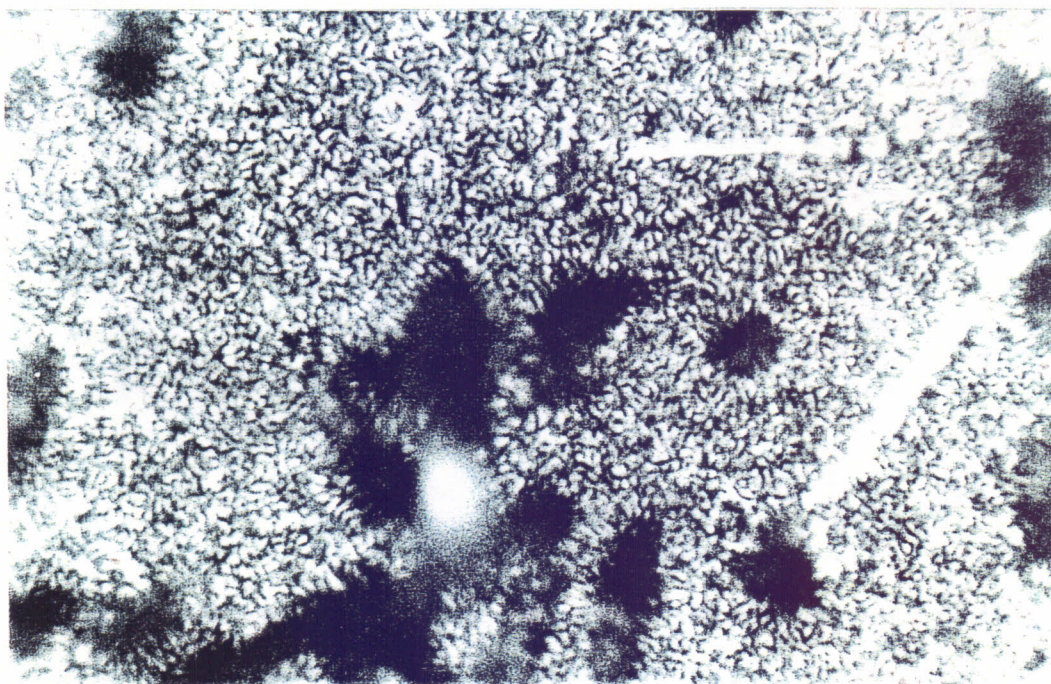


Fig. 05d - Micrografia referente a liga obtida eletroliticamente a partir da solução 04 (Tab. 01) com ampliação de 1.600 vezes.

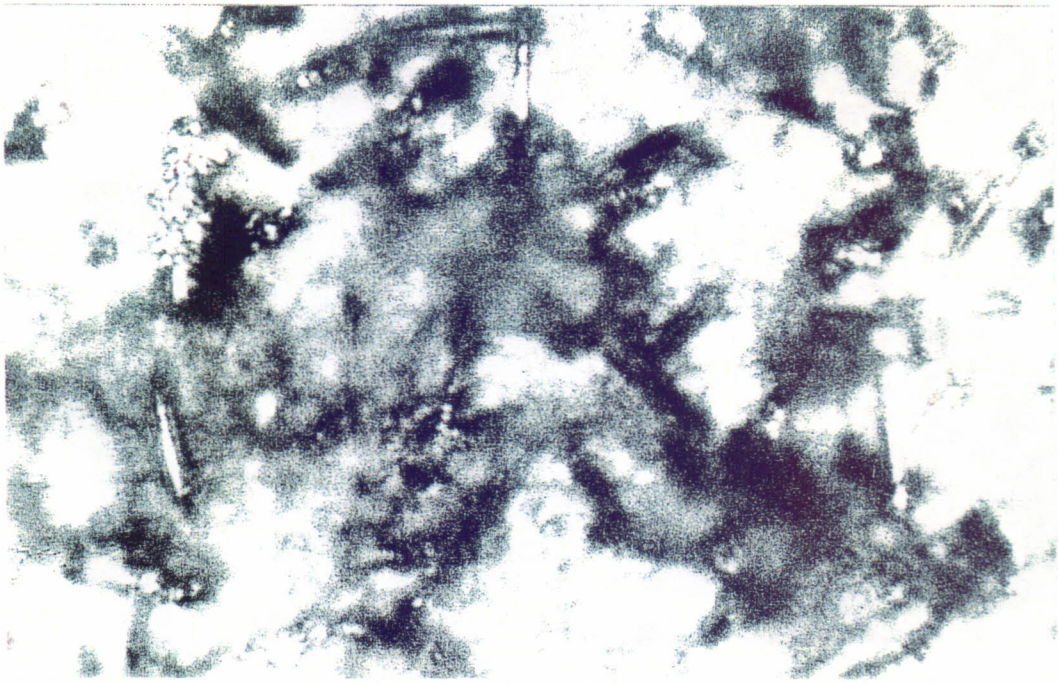


Fig. 05e - Micrografia referente a liga obtida eletroliticamente a partir da solução 05 (Tab. 01) com ampliação de 1.600 vezes.

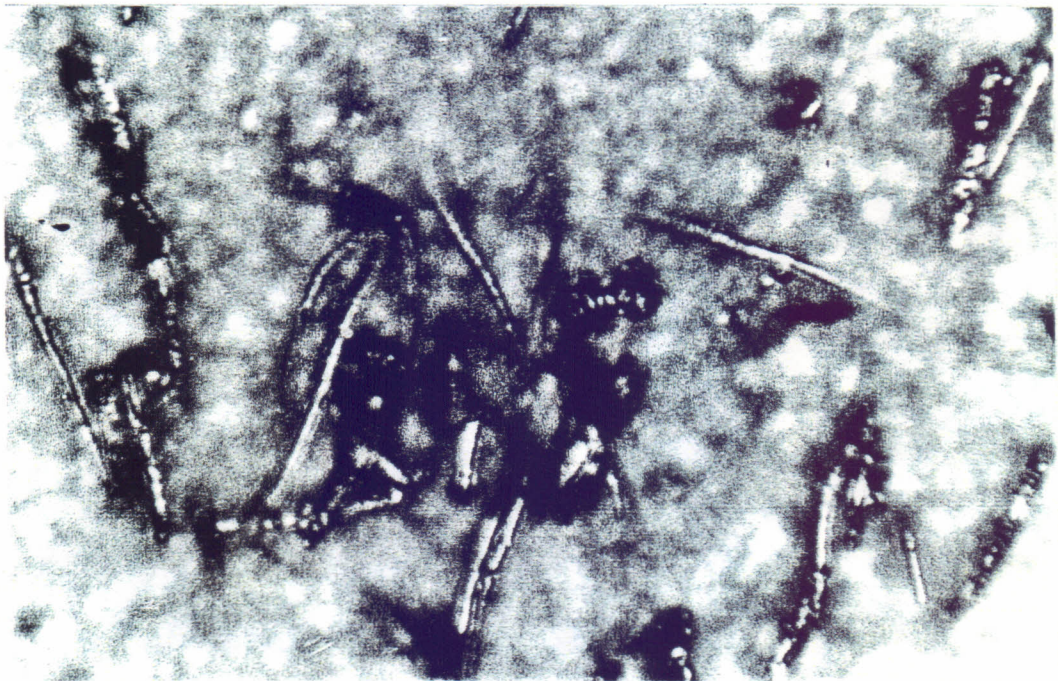


Fig. 05f - Micrografia referente a liga obtida eletroliticamente a partir da solução 06 (Tab. 01) com ampliação de 1.600 vezes.

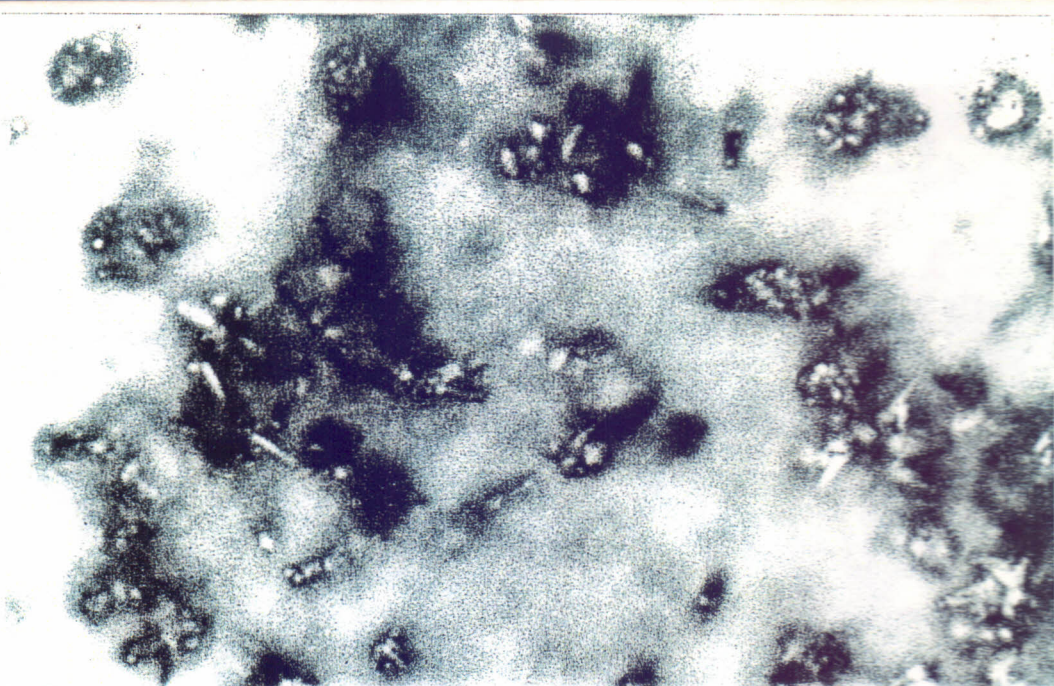


Fig. 05g - Micrografia referente a liga obtida eletroliticamente a partir da solução 07 (Tab. 01) com ampliação de 1.600 vezes.

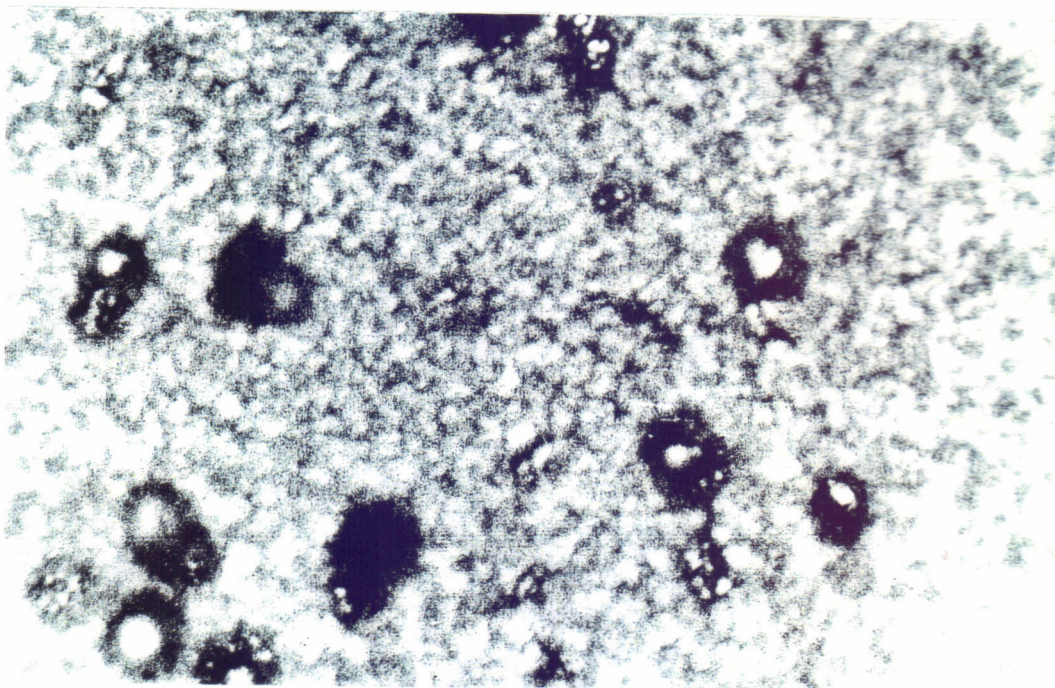


Fig. 05h - Micrografia referente a liga obtida eletroliticamente a partir da solução 08 (Tab. 01) com ampliação de 1.600 vezes.

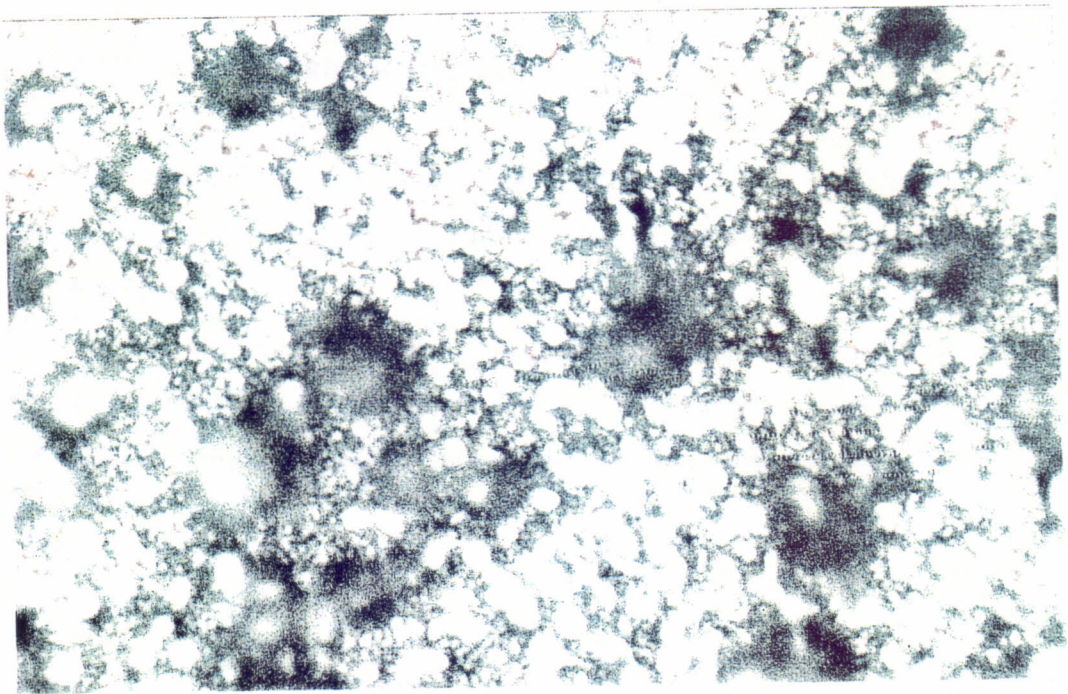


Fig. 05i - Micrografia referente a liga obtida eletroliticamente a partir da solução 09 (Tab. 01) com ampliação de 1.600 vezes.

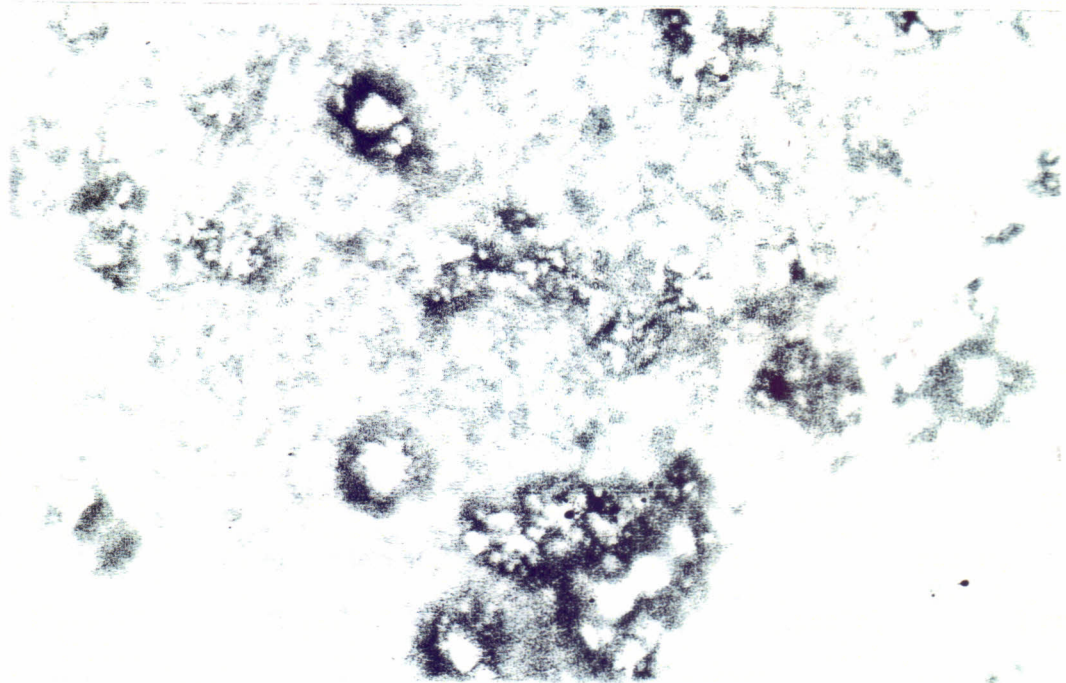


Fig. 05j - Micrografia referente a liga obtida eletroliticamente a partir da solução 10 (Tab. 01) com ampliação de 1.600 vezes.

III.1.3 ESPESSURA E DISTRIBUIÇÃO DA CAMADA

A espessura de camada é uma das informações mais importantes acerca dos revestimentos metálicos. A vida útil das camadas, assim como a proteção oferecida, é função deste parâmetro ⁽⁷⁰⁾.

No presente trabalho realizou-se as medidas de espessura para todos os corpos de prova, por método não destrutivo (tópico II.1.4.4). Os resultados obtidos para as medidas de espessura e distribuição da camada estão dispostos **fig. 06**.

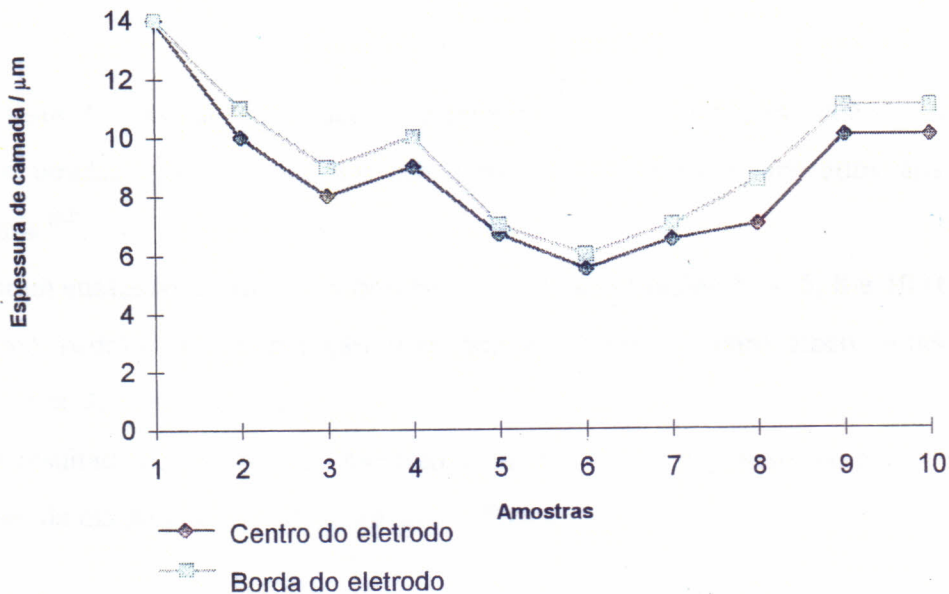


Fig. 06 - Gráfico referente a variações de espessura de camadas dos codepósitos obtidos a partir das soluções 1 a 10, conforme descrito na tabela 01 (tópico II.1.1.5).

Verificou-se em todos os experimentos uma boa distribuição de camadas ⁽⁷⁾, com variações máximas de 1,0 μm entre o centro e a borda dos eletrodos. As espessuras de camadas em todos os experimentos foram maiores nas bordas do que no centro dos eletrodos. Este resultados era previsto ^(7-8, 32). Verifica-se também uma velocidade média de deposição de 0,9 μm/minuto, que é considerado um resultado muito positivo ⁽³²⁾.

Pode ser observado na **fig.6** uma redução na espessura das camadas da amostra 1 até a amostra 6. A partir da amostra 7, o comportamento inverte-se, verifica-se um aumento progressivo na espessura até a amostra 10.

Presumiu-se inicialmente que este comportamento deve-se ao aumento na competição dos íons metálicos durante a descarga simultânea ⁽⁷⁾, o que diminui a taxa de redução, ou por mudanças estruturais da camada uma vez que a concentração de níquel aumenta progressivamente. Mas somente a análise da composição e a análise estrutural dos depósitos, pode nos fornecer mais subsídios para a interpretação destes resultados. Contudo, estes foram muito importantes para a escolha das ideais condições operacionais para a codeposição.

III.1.4 TESTE DE CORROSÃO ACELERADA (KESTERNICH) - CONFORME NORMA DIN 50018

O teste de corrosão acelerada de Kesternich simula atmosferas industriais ricas em SO_2 e umidade, sendo este um dos testes mais rigorosos aplicados aos aços galvanizados ⁽⁶²⁾.

Foram ensaiadas as amostras obtidas a partir das soluções 1, 3, 5, 8 e 10 (**tabela 01**) e como padrão de comparação uma amostra revestida com zinco obtido por eletro galvanização convencional.

Os resultados do ensaio são mostrados nas **fig. 07a a 07f** onde são apresentadas as variações de massa por ciclo de teste até o 7º ciclo.

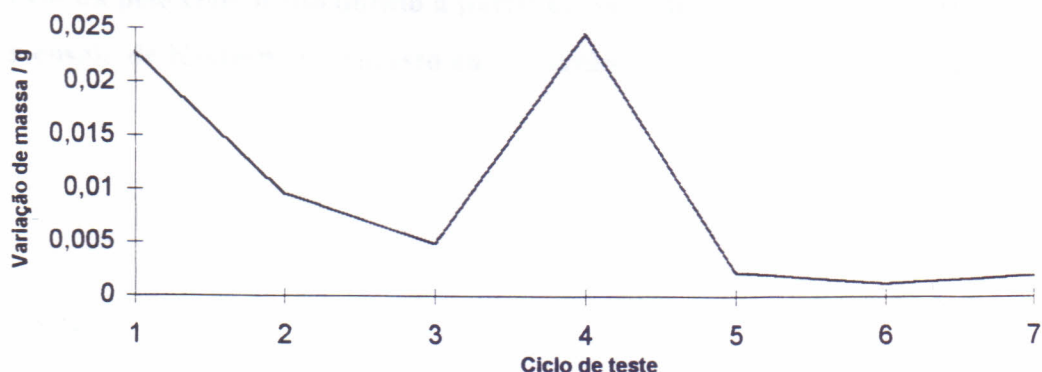


Fig. 07a - O gráfico mostra o comportamento da cinética de corrosão exibida pelo revestimento de zinco convencional, quando submetido a ensaio de Kesternich expresso em variação de massa por ciclo de teste.

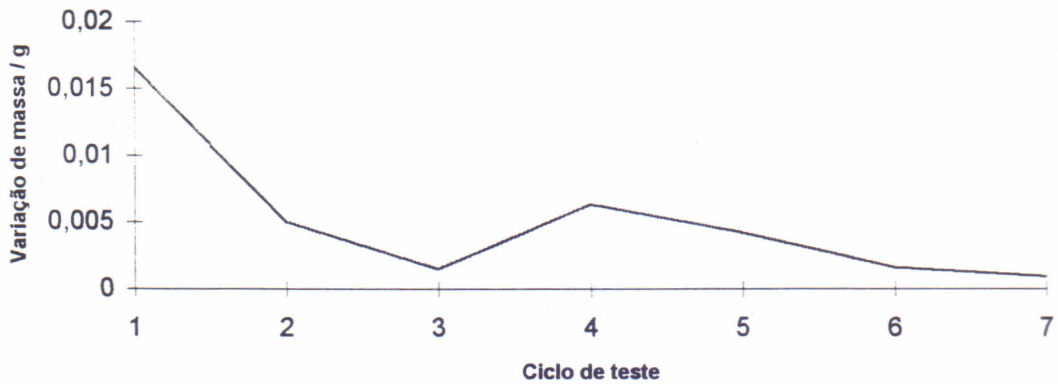


Fig. 07b - O gráfico mostra o comportamento da cinética de corrosão exibida pelo codepósito obtido a partir da solução 01 (tabela 01) quando submetido a ensaio de Kesternich expresso em variação de massa por ciclo de teste.

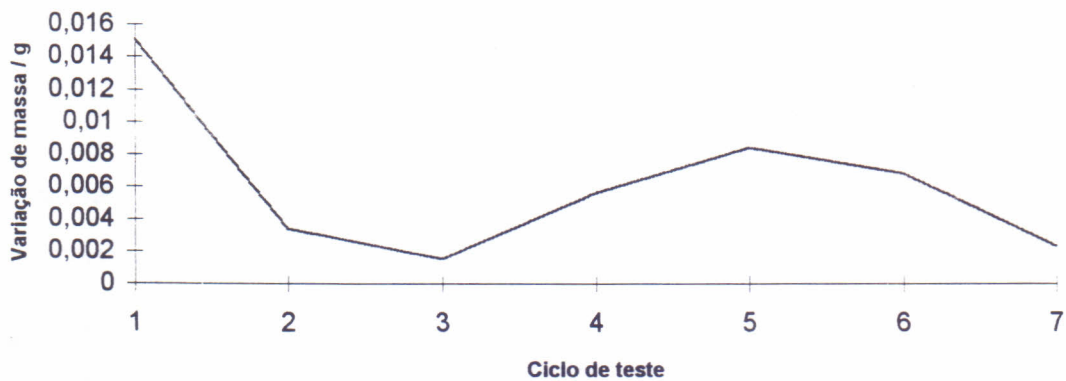


Fig. 07c - O gráfico mostra o comportamento da cinética de corrosão exibida pelo codepósito obtido a partir da solução 03 (tabela 01) quando submetido a ensaio de Kesternich expresso em variação de massa por ciclo de teste.

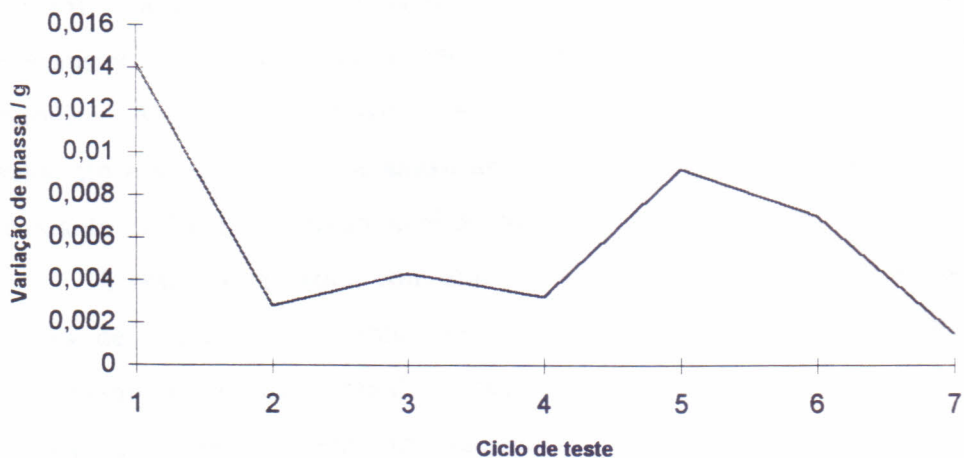


Fig. 07d - O gráfico mostra o comportamento da cinética de corrosão exibida pelo codepósito obtido a partir da solução 05 (tabela 01) quando submetido a ensaio de Kesternich expresso em variação de massa por ciclo de teste.

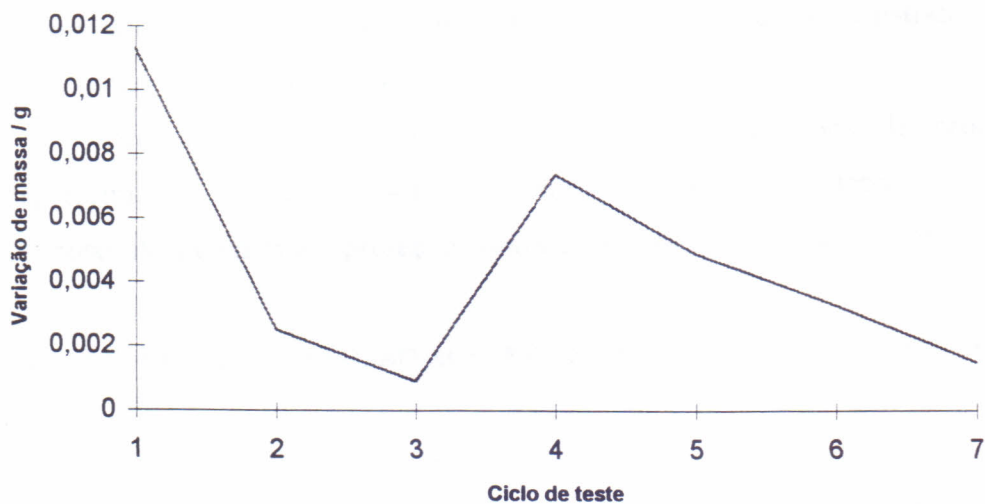


Fig. 07e - O gráfico mostra o comportamento da cinética de corrosão exibida pelo codepósito obtido a partir da solução 08 (tabela 01) quando submetido a ensaio de Kesternich expresso em variação de massa por ciclo de teste.

Não foram acompanhados os aumentos de massa a partir do oitavo ciclo, porque a partir desse ponto ocorria a formação de oxidação do substrato (óxidos de ferro), e isso acarretaria em erros na interpretação dos resultados⁽⁷⁰⁾. Observamos, que as ligas obtidas de soluções com concentrações mais baixas de níquel (1,5 e 3,0 g/L) exibiram um mecanismo de proteção sacrificial que se assemelhava ao do zinco convencional⁽⁶²⁾. A partir da amostra obtida da solução 5 (tabela 01) verificou-se uma mudança no mecanismo de proteção, as ligas não apresentaram o mesmo comportamento de proteção catódica. A partir do oitavo ciclo, todos os depósitos apresentaram corrosão do substrato e mesmo assim, as amostras 1 e 3 mantiveram as características de proteção, enquanto as demais perderam inteiramente essas características.

A amostra revestida com zinco convencional, assim como as ligas com baixos teores de níquel apresentaram nos primeiros ciclos, maior taxa de corrosão, mas mantiveram as características de proteção até o último ciclo de teste. As ligas com altos teores de níquel apresentaram inicialmente menor taxa de corrosão mas não mantiveram essas características até o final do teste. Atribuímos este fato à predominância de níquel nas ligas⁽⁶²⁾. Pois a formação inicial de óxidos de níquel superficial⁽²⁹⁾ nos primeiros ciclos inibiu a adsorção dos agentes oxidantes, reduzindo a taxa inicial de corrosão. Entretanto, uma vez vencida esta barreira de proteção o substrato ficou exposto a ação dos agentes agressivos e a camada comportou-se catodicamente⁽⁶²⁾. Nos depósitos com predominância de zinco, isto não ocorreu, uma vez que o depósito comportou-se anodicamente⁽²⁹⁾ em relação ao substrato, mesmo após a ocorrência de oxidação deste.

Concluimos que as ligas que exibiram mecanismos de proteção anódica, apresentaram melhor performance como revestimento protetivo sobre o substrato ferroso. Pois conferiram proteção contra a corrosão por um período mais prolongado.

III.1.5 ENSAIO DE CORROSÃO ACELERADA NÉVOA SALINA-CONFORME NORMA NBR 8094

Utilizamos neste ensaio as amostras obtidas a partir das soluções 2, 4, 6, 7 e 9 (tabela 01) na realização deste ensaio, e como padrão de comparação, um placa revestida com zinco convencional .

Os corpos de prova foram introduzidos na câmara, juntamente com o padrão e submetidos a 70 horas de exposição. A cada 10 horas a câmara era desligada e era realizada uma análise visual em todas as amostras.

Constatamos através deste ensaio, a presença de oxidação superficial do depósito (corrosão branca)⁽⁶²⁾ uniforme, em todos os corpos de prova após 10 horas de exposição. Não foi detectada a formação de oxidação do substrato em nenhum destes, até o final do teste.

Consideramos satisfatória a resistência à corrosão oferecida pelos revestimentos a esse tipo de atmosfera, pois as camadas depositadas suportaram a ação dos agentes agressivos e protegeram eficazmente o substrato.

Os sais cristalizados sobre os eletrodos, dificultaram a avaliação dos resultados em relação a comparação dos níveis de corrosão das ligas entre si, assim como os tipos de mecanismo de proteção apresentados, mas pudemos constatar, que todos os revestimentos apresentaram maior resistência à corrosão nesta atmosfera do que em atmosferas ricas em SO₂ (Kesternich)⁽⁶²⁾.

III.1.6 ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS LIGAS POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

A análise da composição da ligas por este método, revelou ser possível codepositar zinco e níquel em uma larga faixa de concentração, sob as mesmas condições (corrente, tempo e potencial), variando-se as concentrações dos íons metálicos do eletrólito^(7-8, 33). Esse resultado mostra que o comportamento da codeposição dessas ligas, é do tipo “normal”⁽³²⁾, pois ocorreu uma variação crescente da quantidade de níquel codepositada com o aumento de sua concentração na solução. Esse resultado foi atribuído aos baixos valores de densidades de corrente utilizados na obtenção das ligas^(7, 32).

A partir da solução com concentração 4, 5 g/L (**tabela 01**), detectou-se que a quantidade de níquel superava a quantidade de zinco na liga.

Analisando este resultado passou-se a realizar experimentos somente com as soluções que produziam sistemas de ligas com teores de níquel inferiores ao zinco. A **tabela 02** mostra os percentuais de Zn e Ni nos codepósitos e nas soluções de trabalho, e as respectivas massas depositadas.

A **figura 08** mostra os percentuais de níquel de todas as ligas obtidas relativamente às concentrações iônicas deste em solução.

Tabela 02 - Composição química das ligas obtidas por absorção atômica e concentração dos respectivos eletrólitos.

Amostras	Massa depositada (mg)	% Zn (liga)	% Ni (liga)	% Zn (sol)	% Ni (sol)
1	1.826	72.39	27.61	90.90	09.09
2	2.453	52.86	47.14	83.33	16.66
3	3.070	49.18	50.82	76.92	23.07
4	3.043	51.22	48.78	71.42	28.57
5	3.066	47.04	52.96	66.66	33.33
6	2.856	45.65	54.35	62.50	37.50
7	3.027	40.02	59.99	58.82	41.17
8	3.254	35.09	64.91	55.55	44.44
9	3.332	25.78	74.22	52.63	47.36
10	3.717	14.02	85.98	50.00	50.00

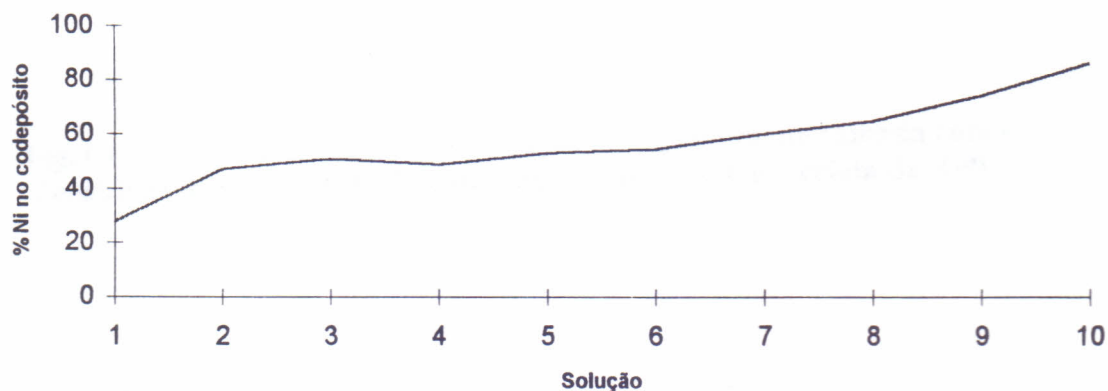


Fig. 08 - Gráfico que expressa o percentual de níquel no codepósito em função de sua concentração em solução.

Os resultados indicam que a codeposição é do tipo “normal”, pois não houve deposição preferencial do elemento termodinamicamente menos nobre (Zn) na liga, o que caracterizaria uma codeposição anômala⁽³²⁾, esses resultados corroboram com resultados obtidos em experimentos iniciais e confirmam suposições feitas anteriormente.

III.1.7 CÉLULA DE HULL

Neste ensaio utilizamos as soluções 1 e 2 (tabela 01) nas quais foram realizados dois experimentos para cada amostra, aplicando-se 2 e 3 Amperes por um período de 5 minutos. As figuras 9 e 10 mostram a espessura e distribuição da camada em função da variação de densidade de corrente ao longo do catodo. Os valores de densidade de corrente foram obtidos utilizando a equação 10.

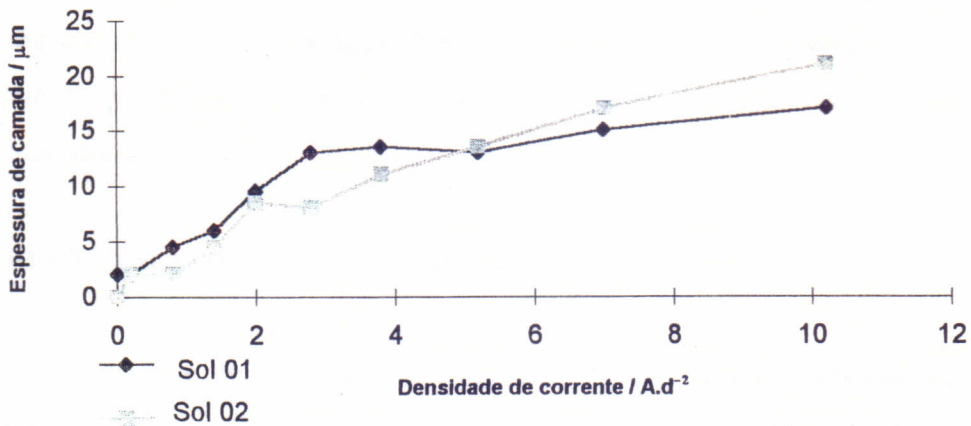


Fig. 09 - Gráfico que expressa a variação de espessura de camada com a densidade de corrente. Referente a aplicação de 2 A em célula de Hull.

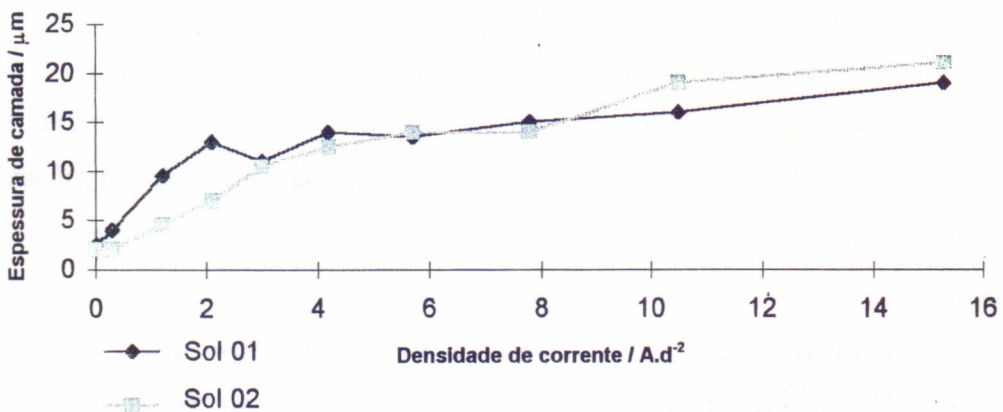


Fig. 10 - Gráfico que expressa a variação de espessura de camada com a densidade de corrente. Referente a aplicação de 3 A em célula de Hull.

O exame dos resultados mostrou que a distribuição de camadas da amostra 01 e bastante uniforme entre 2 e 5 A/dm², ou seja na faixa de densidade de corrente recomendada para a eletrodeposição de zinco convencional⁽⁶²⁾. Verifica-se também uma

boa distribuição de camadas com recobrimento de toda a extensão do catodo, em todas as densidades de corrente estudadas, no caso da amostra 02 observa-se uma distribuição de camada mais uniforme em valores mais elevados de densidade de corrente.

Comparando-se os resultados, verifica-se que a distribuição de camada da amostra 01 é mais uniforme que da amostra 02 em toda as faixas de densidade de corrente. Quanto ao poder de penetração das soluções, a amostra 01 supera a 02.

Quanto a aparência dos depósitos, ambas apresentaram aspectos semelhantes ao longo de uma larga faixa de densidade de corrente. A solução 01 contudo, revelou melhor distribuição de camada, com aspecto cinza-claro semi-brilhante em toda a extensão da superfície das placas. Enquanto que os catodos referentes a amostra 02 exibiram coloração cinza-escuro nas regiões de baixa densidade de corrente, inclusive com ausência de camada.

III.1.8 INFLUÊNCIA DA DENSIDADE DE CORRENTE SOBRE A ELETRO DEPOSIÇÃO

A densidade de corrente é um parâmetro importante em qualquer processo de eletrodeposição^(7-8, 32, 62). É definida como a corrente em amperes por unidade de área⁽⁷⁰⁾. Esta variável influencia algumas propriedades importantes, como distribuição, eficiência de corrente e até mesmo define se ocorrerá a formação do depósito⁽⁷⁰⁾.

Na deposição de ligas, aumentos de densidades de corrente, normalmente conduzem a aumentos nas proporções do componente menos nobre no depósito^(7, 12), a extensão da mudança é normalmente maior em soluções de sais simples do que em soluções de íons complexos⁽⁷⁰⁾. Adições de alguns surfactantes podem reverter essa generalização, por afetarem mais a polarização de um metal do que a do outro⁽¹²⁾.

No presente estudo, utilizou-se as soluções 1 e 2 para obtenção dos depósitos. Foram realizados 4 (quatro) experimentos com cada solução variando a densidade de corrente de 1,5 a 3,0 A/dm² (dentro da faixa de operação da zincagem convencional). Realizou-se as medidas de espessuras de camadas e análise da composição química das ligas. Os resultados estão dispostos na **tabelas 03 e 04** e nas **figuras 11 a 14**.

Os depósitos obtidos apresentaram aspecto visual muito semelhante aos obtidos anteriormente, mas as ligas obtidas da solução 1 apresentaram-se com coloração mais claras e mais uniformes. As medidas de espessuras de camadas revelaram que ocorre aumento de espessura com o aumento da densidade de corrente⁽⁷⁻⁸⁾.

Tabela 03 - Variação da massa total depositada, espessura e percentuais metálicos dos codepósitos em função da densidade de corrente. - solução 01

d.c. A/dm ²	Massa total depositada (g)	Espessura de camada (μm)		% Zn na liga	% Ni na liga
		Centro	Borda		
1,5	0,020	5,0	5,5	26,06	73,93
2,0	0,031	7,5	10,0	78,3	28,16
2,5	0,040	10,0	11,5	97,50	2,49
3,0	0,043	10,5	13,0	94,97	5,02

Tabela 04 - Variação da massa total depositada, espessura e percentuais metálicos dos codepósitos em função da densidade de corrente. - solução 02

d.c. A/dm ²	Massa total depositada (g)	Espessura de camada (μm)		% Zn na liga	% Ni na liga
		Centro	Borda		
1,5	0,020	11,5	13,0	22,61	77,38
2,0	0,022	16,0	18,0	63,35	36,64
2,5	0,029	9,5	11,5	98,8	1,14
3,0	0,041	9,0	10,5	93,47	6,52

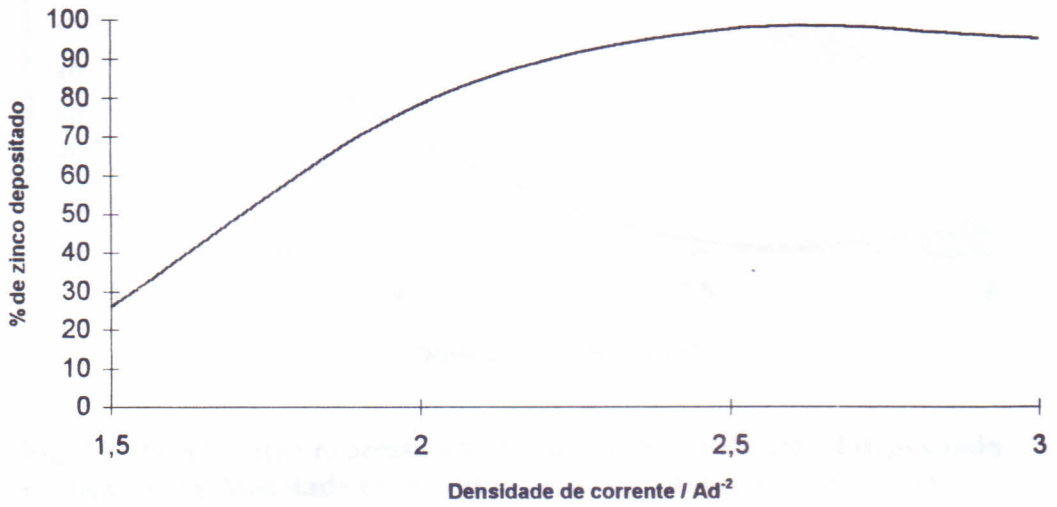


Fig. 11 - Gráfico que expressa a variação de massa de zinco depositada em função da densidade de corrente aplicada a solução 1 (tabela 01).

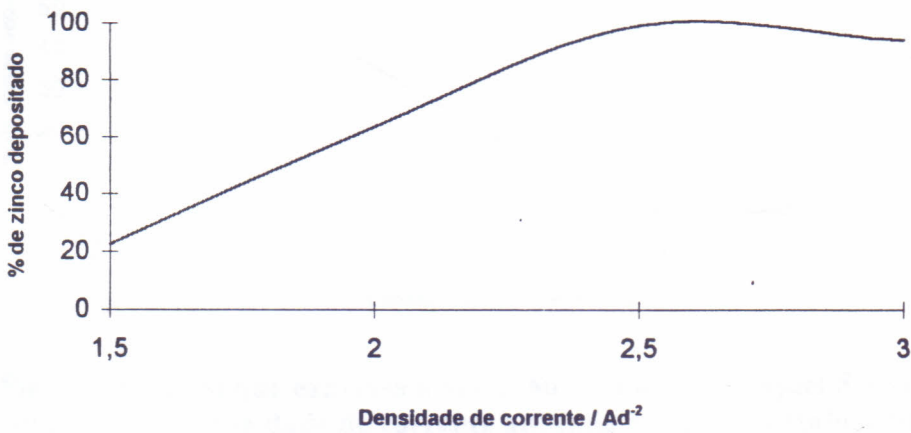


Fig. 12 - Gráfico que expressa a variação de massa de zinco depositada em função da densidade de corrente aplicada a solução 2 (tabela 01).

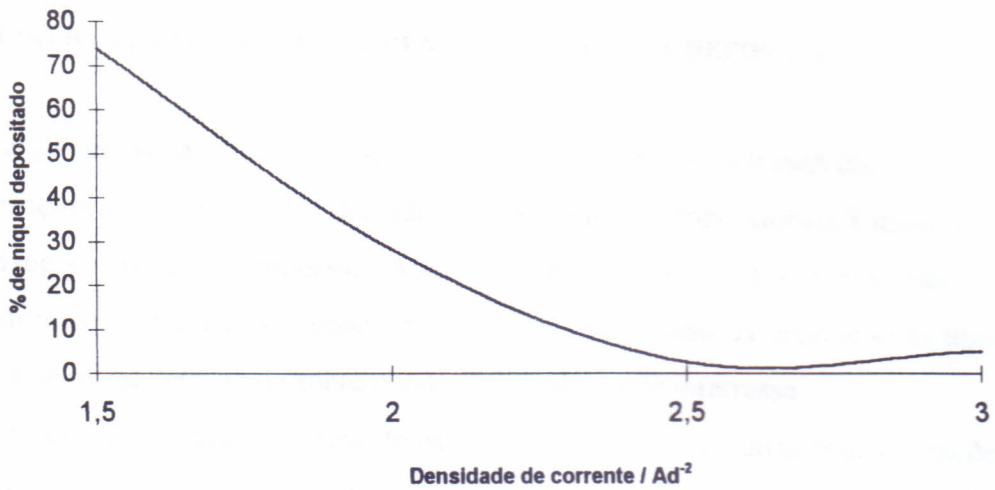


Fig. 13 - Gráfico que expressa a variação de massa de níquel depositada em função da densidade de corrente aplicada a solução 1 (tabela 01).

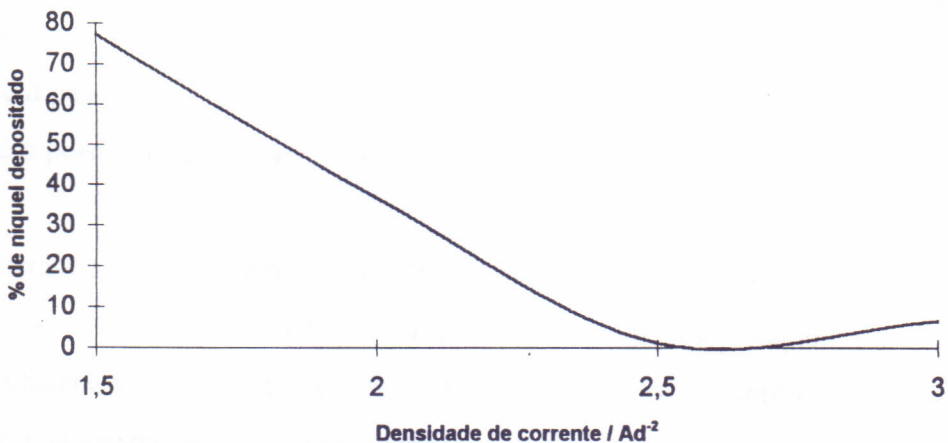


Fig. 14 - Gráfico que expressa a variação de massa de níquel depositada em função da densidade de corrente aplicada a solução 2 (tabela 01).

Os resultados da análise da composição química mostraram que com o aumento da densidade de corrente, aumenta a massa total depositada e é favorecida significativamente a deposição de zinco⁽³²⁾. Este resultado está coerente com dados de trabalhos anteriores^(7-8,12,32).

O comportamento da codeposição para as duas soluções foi muito semelhante e indica que para valores mais elevados de densidade de corrente poderá ocorrer codeposição anômala de zinco^(8,32).

III.1.9 ESTUDO DA EFICIÊNCIA DE CORRENTE CATÓDICA DA DEPOSIÇÃO

Os argumentos da lei da eletólise de Faraday⁽⁷⁰⁾ conduzem a interpretação de que as transformações químicas em um eletrodo são exatamente proporcionais à quantidade de eletricidade envolvida no processo. Mas, na maioria dos casos somente uma das várias transformações presentes, é objeto de interesse. No estudo da deposição de ligas, a quantidade de metal depositada sobre o catodo é o objeto de interesse.

A energia consumida na forma de calor ou em quaisquer outras transformações químicas, é considerada como perda, e representa uma redução na eficiência do processo.

A eficiência de corrente expressa a relação entre a transformação química desejada, obtida em condições reais e a transformação química teórica, expressa pela lei de Faraday⁽⁷⁰⁾, ou seja:

$$E.c = W_1 / W_2.100 \quad \text{eq. 11}$$

onde:

W_1 é o peso de metal depositado ou dissolvido.

W_2 é o peso correspondente ao esperado das leis de Faraday.

A eficiência de corrente na deposição de ligas pode ser maior ou menor do que os valores correspondentes para cada metal puro em condições comparáveis⁽⁷⁰⁾. Para calcular a eficiência de corrente da liga se faz necessário encontrar o equivalente eletroquímico da mesma, expresso pela fórmula:

$$W_a = \frac{W_1.W_2}{f_1W_2 + f_2W_1} \quad \text{eq. 12}$$

onde:

W_1 e W_2 são os equivalentes eletroquímicos dos dois metais

f_1 e f_2 são as frações por peso dos dois metais

Utilizando a equação 12 obtivemos os equivalentes das ligas e calculamos a eficiência de corrente catódica para todos os sistemas, utilizando a lei de Faraday:

$$m = \frac{i \cdot e \cdot t}{96500}$$

eq. 13

onde:

m é a massa total depositada em gramas

i é a corrente aplicada em amperes

t é o tempo de eletrólise em segundos

O resultado está expresso na **figura 15**.

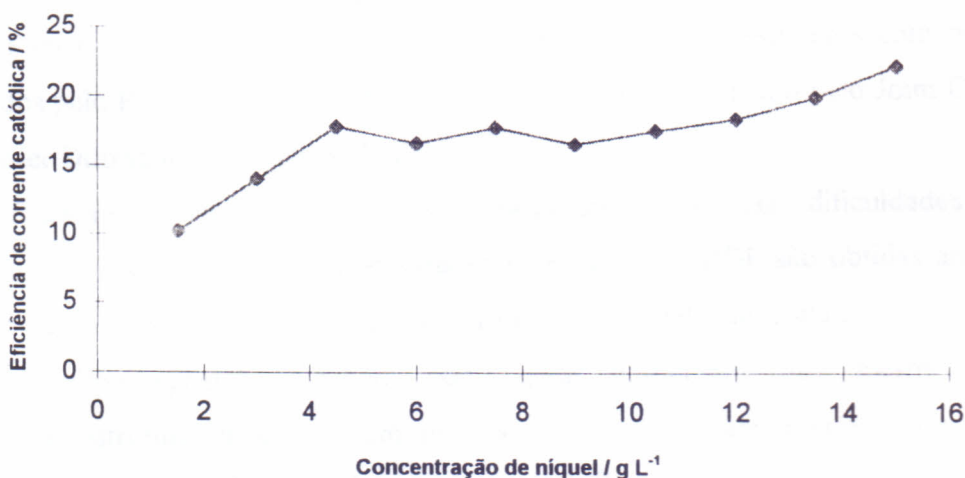


Fig. 15 - Gráfico que expressa a eficiência de corrente catódica em função da concentração níquel em solução para as amostras 1 a 10 (tabela 01).

Verificou-se que a eficiência de corrente catódica aumenta, com o aumento da concentração de níquel na solução. Contudo a presença deste metal reduz sensivelmente a eficiência, quando comparados os valores com os da solução base para deposição de zinco puro (acima de 75%). Esta redução é causada principalmente pela grande evolução de hidrogênio durante a eletrólise^(7-8,32). Este resultado indica que com o aumento da concentração de níquel em solução aumenta a competição iônica pelos elétrons na superfície catódica^(8,12,32).

III.1.10 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

O estudo através da difração de raios-X foi realizado somente com as amostras selecionadas, obtidas a partir das soluções 1 e 2. Como os eletrodepósitos foram obtidos sobre substrato de aço carbono 1010, fez-se necessário obter um difratograma característico do aço para que se pudesse identificar nos difratogramas referentes aos eletrodepósitos a interferência do substrato. A **figura 16a** mostra o difratograma do aço o qual apresenta 5 picos característicos, nos seguintes ângulos de difração: 44,620; 64,90; 81,70; 82,30; 98,92 e os valores de d (distância do plano de difração) e das intensidades relativas dos picos característicos (I/I_0) que foram obtidos para o aço.

Os codepósitos de Zn-Ni, apresentaram picos característicos que podem ser relacionados ao Zn, ao Ni e ao(s) composto(s) intermetálico(s) Zn-Ni⁽⁷²⁾. As ligas apresentam estrutura cristalina bem definida. As **figuras 16b** e **16c** apresentam os difratogramas característicos das ligas.

Para a identificação das amostras, comparou-se estes resultados com os dados fornecidos pelo POWDER DIFFRACTION FILE (PDF) organizado pelo Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)⁽⁷²⁾.

Durante a interpretação dos difratogramas algumas dificuldades foram enfrentadas, pois, as distâncias interplanares tabeladas pelo PDF são obtidas através de difração de raios-X em ligas maciças metalúrgicas e não eletrodepositadas^(12,72).

A eletrodeposição também pode gerar compostos que mesmo quando apresentam estrutura cristalina, têm parâmetros de rede ligeiramente diferentes dos parâmetros de rede das ligas obtidas termicamente⁽⁷⁻⁸⁾.

Concluimos através desta técnica que havia deposição de Zn e Ni metálicos⁽⁷²⁾, bem como formação de compostos intermetálicos de Zn-Ni. A presença de picos bem definidos no difratograma indica que as ligas apresentam estrutura cristalina⁽⁷⁰⁻⁷¹⁾. Não foi possível identificar a(s) fase(s) presente(s).

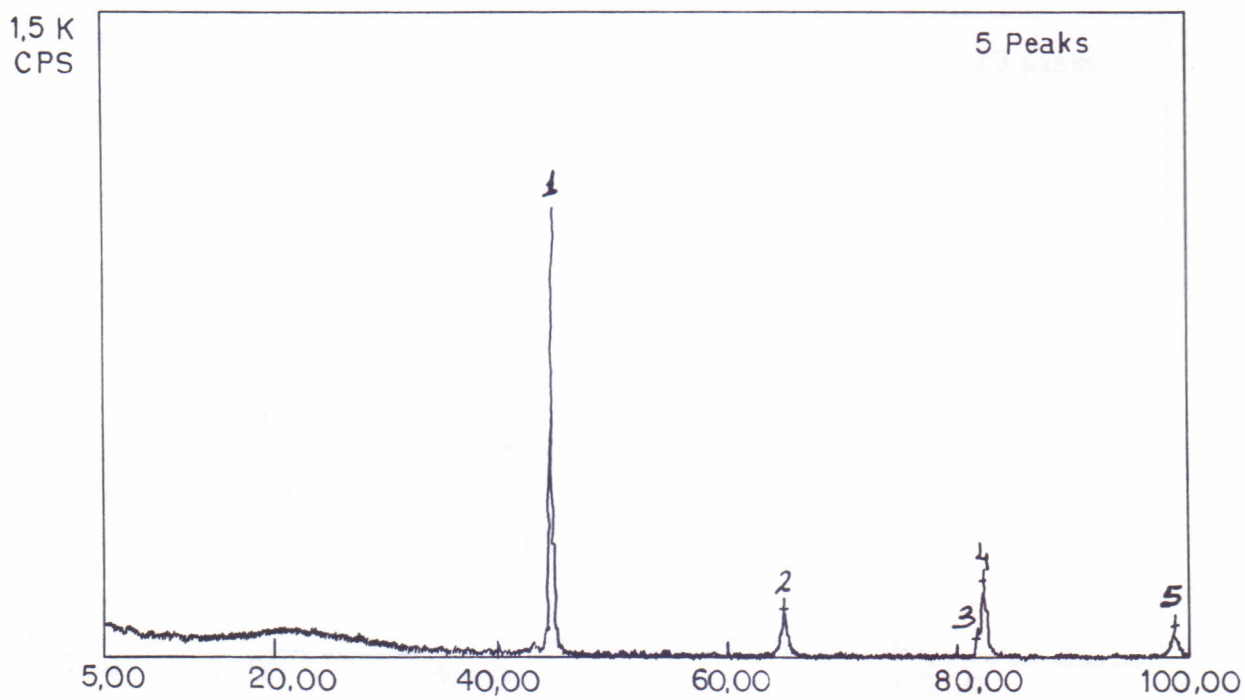


Fig. 16a - Difratoograma referente a análise do substrato de aço carbono 1010.

1,5 K
CPS

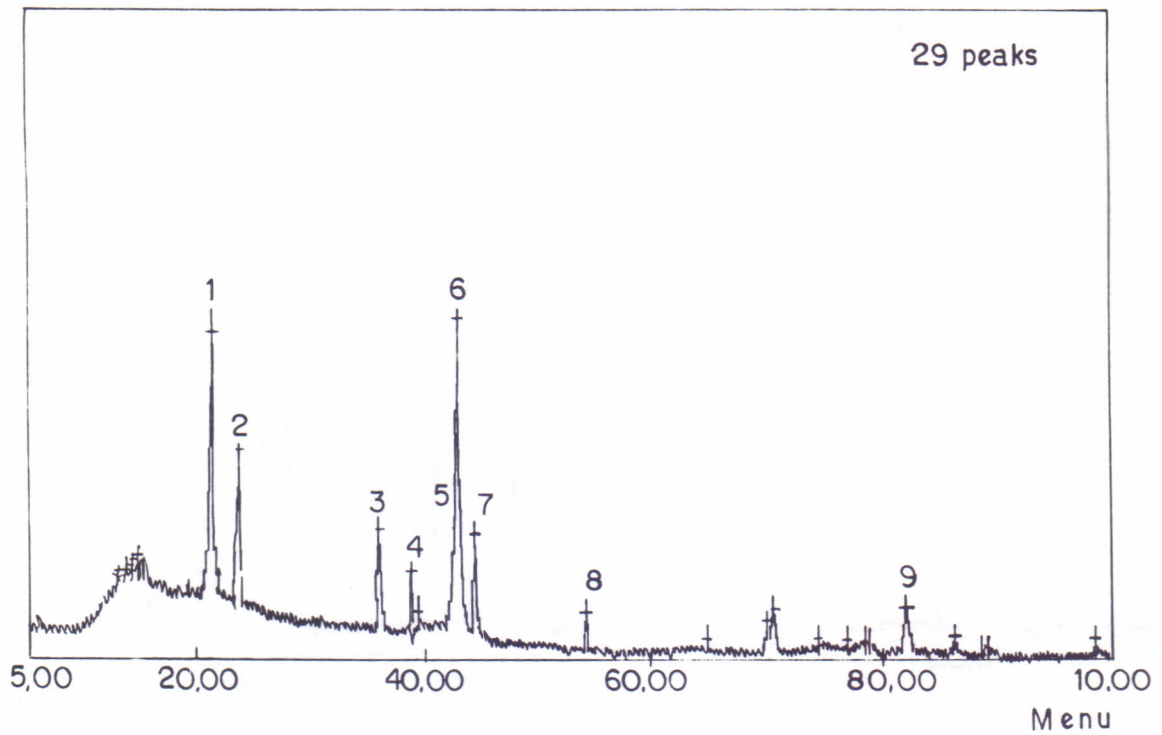


Fig 16b - Difratoograma referente a análise da liga de zinco-níquel na amostra 1.

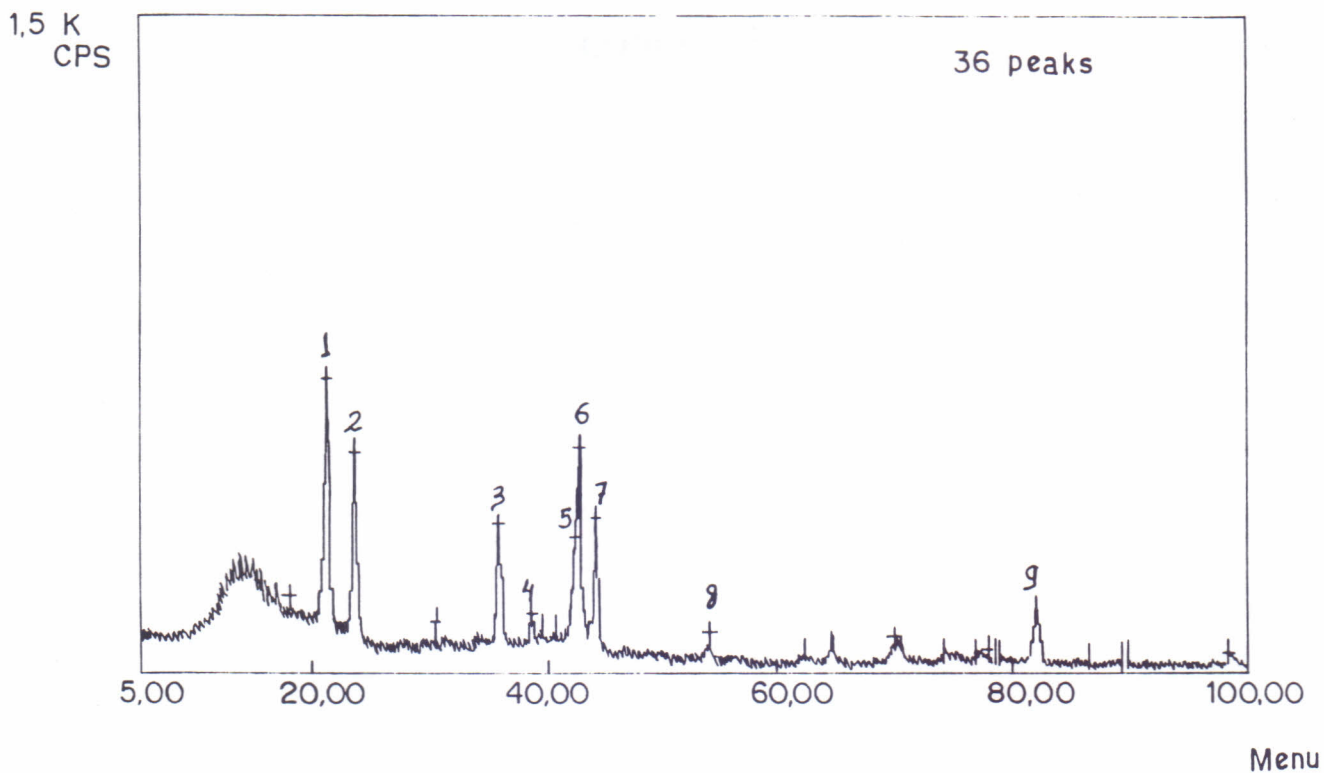


Fig 16c - Difratoograma referente a análise da liga de zinco-níquel na amostra 2.

... e a sua importância para a compreensão da realidade social e política da época. O autor aborda a questão da formação da identidade nacional e o papel da literatura nesse processo.

... e a sua importância para a compreensão da realidade social e política da época. O autor aborda a questão da formação da identidade nacional e o papel da literatura nesse processo.

... e a sua importância para a compreensão da realidade social e política da época. O autor aborda a questão da formação da identidade nacional e o papel da literatura nesse processo.

CAPÍTULO IV

... e a sua importância para a compreensão da realidade social e política da época. O autor aborda a questão da formação da identidade nacional e o papel da literatura nesse processo.

CONCLUSÃO

... e a sua importância para a compreensão da realidade social e política da época. O autor aborda a questão da formação da identidade nacional e o papel da literatura nesse processo.

... e a sua importância para a compreensão da realidade social e política da época. O autor aborda a questão da formação da identidade nacional e o papel da literatura nesse processo.

... e a sua importância para a compreensão da realidade social e política da época. O autor aborda a questão da formação da identidade nacional e o papel da literatura nesse processo.

... e a sua importância para a compreensão da realidade social e política da época. O autor aborda a questão da formação da identidade nacional e o papel da literatura nesse processo.

IV. 1 CONCLUSÃO

Através deste estudo verificou-se ser possível depositar conjuntamente zinco e níquel em varias proporções, formando diferentes sistemas de ligas a partir da solução base modificada, nas condições operacionais dos banhos alcalinos cianídricos convencionais.

As características da solução base facilitaram bastante o controle das variáveis operacionais, de modo que conseguiu-se a reprodutibilidade das características dos codepósitos sem grandes dificuldades.

Os codepósitos obtidos apresentaram propriedades de significativa importância tecnológica: bom aspecto visual, boa distribuição de camadas, uniformidade estrutural, ótima aderência, resistência à corrosão superior ao zinco convencional, facilidade de obtenção e reprodutibilidade^(7-8,33,61).

Com o aumento de concentração de Ni em solução ocorreu aumento do teor deste nas camadas. Admitiu-se que esta ocorrência se deve ao aumento da competição pelos elétrons na superfície catódica⁽⁷⁻⁸⁾. Esse aumento na competição por sua vez influencia o mecanismo de deposição causando mudanças estruturais nos depósitos⁽⁸⁻³³⁾.

Constatou-se que a concentração de cloreto de níquel na solução, influencia decisivamente a formação das ligas, o mecanismo de proteção à corrosão, a estrutura e o poder de penetração da solução⁽⁸⁾.

Nas condições operacionais estabelecidas para este estudo, não foi observado a ocorrência de deposição anômala de zinco⁽³²⁾. Atribui-se esse resultado aos baixos valores de densidade de corrente utilizadas nos experimentos^(7-8,32). Pois os resultados também indicam a tendência de deposição anômala de zinco em densidades de corrente mais elevadas.

Os resultados obtidos nos ensaios de corrosão acelerados mostram que os depósitos com teores de níquel mais baixos, como os obtidos da solução 1 apresentam mecanismos de proteção catódica em relação ao aço⁽⁶²⁾, e são mais apropriados como revestimentos protetivos que o zinco convencional e os revestimentos com teores mais elevados de níquel. Este fato mostra que a predominância significativa de zinco na liga conduz a uma cinética de corrosão semelhante à apresentada pelo metal zinco, e que na predominância de níquel, a cinética apresentada, é semelhante à do metal níquel⁽⁶²⁾.

A redução do poder de penetração e da eficiência de corrente catódica com aumento da concentração de níquel em solução, foi associada a cinética de deposição deste⁽¹²⁾.

Pode se também deduzir dos resultados obtidos, que o fenômeno da codeposição anômala não pode ser explicado com base em interações específicas ou formação de complexo entre o zinco e os metais do grupo do ferro⁽³²⁾, uma vez que foi verificada a ocorrência da codeposição normal tendendo a anômala, variando-se somente a densidade de corrente aplicada a uma solução complexa. Possivelmente a ocorrência da anomalia está associada a fenômenos de adsorção⁽³²⁾.

CAPÍTULO V

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

V. 1. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) N. Miura, T. Saito, T. Tanamaru, Y. Shindo and Y. Kitazawa, trans. Iron Steel Inst. JPN. 23, 913 (1983).
- (2) A. Komoda, A. Matsuda, T. Yoshihara and H. Kimura, American Electroplaters Society, Winter Park, Flórida (1984).
- (3) R. Noumi, H. Nagasaki, Y. Foboh and A. Shibuya, Soc. Automotive Engineers, Tecnical Paper n°. 820332, Detroit, (1982).
- (4) G. F. Hsu, Plat. Surf. Finish, 71(4), 52, (1984).
- (5) R. G. Baker and C. A. Holden, Plat. Surf. Finish, 72(3), 54,(1985).
- (6) A. Shibuya, T. Kurimoto, Y. Foboh and N. Usuki, Trans. Iron Steel, Inst. JPN. 23, 923, (1983).
- (7) D. Landolt, Electrochim. Acta 39 (8/9), 107, (1994).
- (8) K. M. Gorbunova and Yu. M. Polukarov in P. Delahay and C. W. Tobias (EDS) Advances in Electrochemistry. and Electrochemical Engineering , vol. 5, Wiley Interscience New York, 249 (1966)
- (9) Lindsay and D. Snyder, Electrochem. Soc. Inc. New Jersey, 17, 53 (1987).
- (10) R. Winand, Electrochem. Soc. Inc. New Jersey 17, 217, (1987).
- (11) Kehar Singh and Chandra Shekhar Dwivedi, Bulletim of Electrochemistry, 8 (12), 585-588, (1992).
- (12) S. Swathirajan, J. Electroanal. Chem. , 221, 211-228, (1987).
- (13) M. R. Lambert, R. G. Hart and H. E. Townsend, SAE Tech. pap. Séries n°. 831817, Warrendale, Pennsylvania (1983).
- (14) L. Felloni, R. Fratesi, G. Roventi and L. Fedrizze, Proceedings of the 11th Internacional corrosion Congress. 2, 365 Florence Italy (26 april 1990).
- (15) L. Fedrizzi, R. Fratese, L. Ciaghi, G. Roventi and P. L. Bonora J. Appl. Electrochem. 22, 657-662, (1992).
- (16) T. J. Natoeski, Rev. Metal Finishing, pp. 15-16, March (1992).
- (17) G. F. Hsu, Plat. Surf. Finish ,71, 52, (1984).
- (18) C. B. Jacobs, J. Am. Chem. Soc. 27, 972-976, (1905).
- (19) R. Kremann, Die Elektrolytische Darstellung Von Legierungen Aus Wasserigen Losungen, P. 69, Vieweg, Braunschweig (1914).
- (20) E. P. Schoch and A. Hirsh, J. Am. Chem. Soc. 29, 314-321 (1907).

- (21) E. P. Schoch and A. Hirsh, II Trans. Am. Electrochem. Soc. 11, 135-152 (1907).
- (22) H. C. Cocks, Trans. Faraday Soc. 24, 348-358 (1928).
- (23) E. Rauband, F. Elser, XI The Nickel – Zinc Alloys Metalloberflache, 11, 1664-1668 (1957).
- (24) B. Lustman, Trans. Electrochem. Soc. 84, 363-375 (1943).
- (25) F. Jepson, S. Meecham and F. W. Salt, Trans. Inst. Metal Finishing, 32, 160-180 (1956).
- (26) Y. Sree and T. L. Rama Char, F. Sci. Ind. Research, (India) 17 B n°. 10, 439-440 (1958).
- (27) T. L. Rama Char, Proc. Am. Electroplaters soc. 76-80 (1959).
- (28) T. L. Rama Char, Electroplating 1, 48-55 (1959).
- (29) T. L. Rama Char and S. K. Panikkar, Electroplating and Metal Finishing, 13, 405-412 (1960).
- (30) W. H. Safranek, U. S. Patent. 2, 832, 729 (1958), German Patent 1, 020, 845 (1957).
- (31) C. L. Faust and W. H. Safranek, U. S. Patent 2, 840, 517 (1959).
- (32) A Brenner, Academic Press. Vols. 1 e 2, New York, (1963).
- (33) Yo-Po Lin and J. Robert Selman, J. Electrochem. Soc. 140 (05), 1304, (1993).
- (34) C. Wagner and W. Traud, Z. Electrochem. Soc. 44, 391, (1938).
- (35) R. Y. Ying, J. Electrochem. Soc. 135, 2957 (1988).
- (36) S. Roy, M. Matlosz and D. Landolt, J. Electrochem Soc. 39 (8 / 9) 1075-1090 (1994).
- (37) E. Podlaha, M. Matlosz and D. Landolt, J. Electrochem. Soc. 140, 149 (1993).
- (38) A. M. Pesco and D. Landolt J. Appl. Electrochem. 135 1722 (1988).
- (39) S. Hessami and C. W. Tobias, J. Electrochem. Soc. 136, 3611 (1989).
- (40) S. Chen, K. M. Yin and R. E. White, J. Electrochem. Soc. 135, 2193 (1988).
- (41) M. F. Mathias and T. W. Chapman, J. Electrochem. Soc. 137, 102 (1990).
- (42) A. Ruffoni and D. Landolt, Electrochim. Acta, 33, 1281 (1988).
- (43) M. W. Verbrugge and C. W. Tobias, J. Electrochem. Soc. 132, 1298 (1985).
- (44) M. Fleischmann and H. R. Thirsk, vol. 3, P. Delahay, Ed. Interscience, New York P. P. 124 (1963).

- (45) H. Fischer, *Elektrolytische Abscheidung und Elektrokristallisation von metallen*, Springer Verlag, Berlin (1954).
- (46) H. Seiter and H. Fischer, *Z. Elektrochemie* 63, 249 (1959).
- (47) H. Seiter and H. Fischer and L. Albert, *Electrochim. Acta* 2, 97 (1960).
- (48) R. Winand, *Trans. Min. and Metall.* 84, 67 (1975).
- (49) N. Ibl, *C.W. Tobias Editor*, 2, 49, Interscience (1967).
- (50) M. Ratzker, D. S. Lashmore and K. W. Pratt, *Plating and Surf. Finishing*, 73, 74 (1986).
- (51) T. Watanabe, *J. Surf. Finishing Soc. Japan*, 40, 375 (1989).
- (52) R. T. Zelles and U. Landau, *J. Electrochem. Soc.* 138, 1010 (1991).
- (53) R. Winand, *J. Appl. Electrochem.*, 21, 377 (1991).
- (54) V. Cohen, F. B. Koch and R. Sard, *J. Electrochem. Soc.* 130, 1987 (1983).
- (55) J. Yahalom and O. Zadoc, *J. Mater Sci.* 22, 499 (1987).
- (56) D. S. Lashmore and M. P. Dariel, *J. Electrochem. Soc.* 135, 1218 (1988).
- (57) D. M. Tench and J. T. White, *J. Electrochem. Soc.* 137, 3061 (1990).
- (58) N. Gugliemi, *J. Electrochem. Soc.* 119, 1009 (1972).
- (59) J. P. Celis, J. R. Roos and C. Buelens, *J. Electrochem. Soc.* 134, 1402 (1987).
- (60) J. P. Celis and J. R. Roos, *Oberfläche/ Surface*, 24, 352 (1983).
- (61) R. Fratesi, G. Roventi, *J. Appl. Electrochem.* 22, 657, (1992).
- (62) V. Gentil, *Corrosão* 124, 238 (1989).
- (63) D. E. Hall, *Plat. Surf. Finish*, 70 (11), 59, (1983).
- (64) K. Higashi, H. Fukushima, T. Urakawa, T. Adaniya and K. Matsudo, *J. Electrochem. Soc.* 128, 2081, (1981).
- (65) H. Dahms, *J. Electroanal. Chem.* 8, 5 (1964).
- (66) M. J. Nicol and H. I. Philip, *J. Electroanal. Chem.* 70, 901, (1965).
- (67) J. Horkans, *J. Electrochem. Soc.* 126, 1861, (1979).
- (68) M. Matlose, *J. Electrochem. Soc.* 140, 2272 (1993).
- (69) H. Dahms and I. M. Croll, *J. Electrochem. Soc.* 112, 771 (1965).
- (70) F. A. Lowenheim, *Electroplating*, 6, 43, (1978).
- (71) O. A. Ohlweiler, *Fundamentos de Análise Instrumental* – Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, (1981).
- (72) International Center for Diffraction Data, *Power Diffraction File PDF-2 Database Sets I-44*, (1994).