



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE

CENTRO DE EDUCAÇÃO E SAÚDE

UNIDADE ACADÊMICA DE EDUCAÇÃO

CAMPUS DE CUITÉ

**ELETRODEPOSIÇÃO DA LIGA Ni-Zn USANDO PLANEJAMENTO
EXPERIMENTAL**

CUITÉ-PB

2012

JOSILEIDE DOS SANTOS MEDEIROS

**ELETRODEPOSIÇÃO DA LIGA DE Zn-Ni USANDO PLANEJAMENTO
EXPERIMENTAL.**

Monografia apresentada ao Curso de Licenciatura em
Química da Universidade Federal de Campina Grande,
Centro de Educação e Saúde, como forma de obtenção,
do Grau de Licenciatura.

Orientador: Prf^o Dr. Renato Alexandre Costa de Santana

Co-orientadora: Prf^o Dr^a Ana Regina Nascimento Campos

CUITÉ-PB

2012

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA NA FONTE
Responsabilidade Msc. Jesiel Ferreira Gomes – CRB 15 – 256

M488e Medeiros, Josileide dos Santos.

Eletrodeposição da liga Ni-Zn usando planejamento experimental. / Josileide dos Santos Medeiros. – Cuité: CES, 2012.

35 fl.

Monografia (Curso de Licenciatura em Química) – Centro de Educação e Saúde / UFCG, 2012.

Orientador: Renato Alexandre Costa de Santana.

Coorientadora: Ana Regina Nascimento Campos.

1. Corrosão. 2. Eletrodeposição. 3. Liga Ni-Zn. 4.
Planejamento experimental. I. Título.

Biblioteca do CES - UFCG

CDU 54

JOSILEIDE DOS SANTOS MEDEIROS

**ELETRODEPOSIÇÃO DA LIGA Zn-Ni USANDO PLANEJAMENTO
EXPERIMENTAL.**

Monografia apresentada ao Curso de Química, para obtenção do grau de licenciatura
plena em Química

Aprovada em ___/___/___

BANCA EXAMINADORA

Prof^o Dr. Renato Alexandre Costa de Santana (Orientador)

Prof^a Dr^a Ana Regina Nascimento Campos (Co-orientadora)

Prof^o Dr. Marciano Henrique de Lucena Neto

Prof^a Dr^a Joana Maria de Farias Barros

DEDICATÓRIA

Dedico a Deus, que se mostrou criador, que foi criativo. Seu fôlego de vida em mim me foi sustento e me deu coragem para continuar nessa difícil jornada. À minha família, por sua capacidade de acreditar em mim e investir em mim. As minhas amigas, pelas alegrias, tristezas e dores compartilhadas. Com vocês, as pausas entre um parágrafo e outro de produção melhora tudo o que tenho produzido na vida. A todos aqueles que de alguma forma estiveram e estão próximos de mim, fazendo esta vida valer cada vez mais a pena.

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me dado forças e iluminando meu caminho para que eu pudesse concluir mais uma etapa da minha vida.

Aos meus pais, por todo amor e dedicação que sempre tiveram comigo, meu eterno agradecimento pelos momentos em que estiveram ao meu lado, me apoiando e me fazendo acreditar que nada é impossível.

As minhas filhas Izis, Izabel e Ingrid pelo carinho e amor que me dedicam, pela compreensão das muitas vezes que tive de ausentar-me, em nenhum momento esqueci que vocês são minha vida, e espero ser um dia um bom exemplo para vocês, minhas filhas, minha vida.

Ao meu esposo, a pessoa que eu escolhi para amar o resto da minha vida, que por muitas vezes fui falha, mas que esteve sempre comigo nesses 10 anos de casamento.

Aos amigos que fiz durante o curso, pela verdadeira amizade que construímos em particular aquelas que estavam sempre ao meu lado (Gerlanea, Gerlandia, Socorro, Manoel e Cristane) por todos os momentos que passamos durante esses cinco anos e meio meu especial agradecimento. Sem vocês essa trajetória não seria tão prazerosa.

Ao meu orientador, professor Renato Alexandre pelo ensinamento e dedicação no auxílio à concretização dessa monografia.

A todos os professores do curso de Química da UFCG do *Campus Cuité*, pela paciência, dedicação e ensinamentos disponibilizados nas aulas, cada um de forma especial contribuiu para a conclusão desse trabalho e conseqüentemente para minha formação profissional.

Por fim, gostaria de agradecer aos meus amigos e familiares, pelo carinho e pela compreensão nos momentos em que a dedicação aos estudos foi exclusiva, a todos que contribuíram direta ou indiretamente para que esse trabalho fosse realizado meu eterno
AGRADECIMENTO.

“Renda-se, como eu me rendi. Mergulhe no que você não conhece como eu mergulhei. Não se preocupe em entender, viver ultrapassa qualquer entendimento.”

Clarice Lispector

RESUMO

As ligas metálicas amorfas têm despertado grande interesse nos últimos anos e suas propriedades magnéticas, mecânicas e de resistência à corrosão têm sido amplamente divulgadas. As ligas de Zn-Ni são utilizadas em grandes proporções por apresentarem um maior grau de proteção contra a corrosão e possuírem melhores propriedades mecânicas e boa estabilidade térmica quando comparadas com depósitos de zinco puro e outras ligas de zinco. Este trabalho teve como objetivo obter revestimentos de Zn-Ni e de otimizar os parâmetros de operação (densidade de corrente e agitação mecânica do banho eletrolítico) utilizando o processo de eletrodeposição para a obtenção de depósitos resistentes à corrosão, como também caracterizar a morfologia e sua composição. Como ferramenta de otimização do processo de eletrodeposição foi utilizada a metodologia de superfície de resposta. O banho eletroquímico utilizado para a eletrodeposição dos revestimentos de Zn-Ni foi constituído de reagentes químicos de alto grau de pureza que foram os seguintes: $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 57,5000 g/l, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 57,8270 g/l, Na_2SO_4 56,8000 g/l, H_3BO_3 9,3000 g/l. O pH do banho foi mantido constante com valor igual a 2,5 e ajustado adicionando-se hidróxido de sódio ou ácido sulfúrico. Foi obtida com sucesso a liga de Zn-Ni. Os depósitos apresentaram variação na sua coloração de prata a preto. Foi observado que a densidade de corrente foi a variável que mais influenciou o processo de eletrodeposição. O melhor resultado obtido foi com maior densidade de corrente e menor agitação, isso para o potencial de corrosão e para a microdureza. A morfologia da liga foi influenciada pela densidade de corrente alterando o tamanho médio dos grãos dos revestimentos obtidos.

Palavras-chave: corrosão, eletrodeposição, liga Zn-Ni

ABSTRACT

The amorphous metallic alloys has been much interest in recent years and their magnetic properties, mechanical properties and corrosion resistance have been widely disseminated. The Zn-Ni alloys are used in large proportions for presenting a greater degree of protection against corrosion and have improved mechanical properties and good thermal stability when compared with pure zinc deposits and other zinc alloys. This study aimed to obtain coatings of Zn-Ni and optimize operating parameters (current density and mechanical agitation of the electrolytic bath) using electrodeposition process for obtaining deposits resistant to corrosion, and to characterize their morphology and composition. As a tool for optimization of electrodeposition process was used the response surface methodology. The electrochemical bath used for the electroplating of Zn-Ni coating was comprised of chemical reactants of high purity which were as follows: $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 57.5000 g / l, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 57.8270 g / l, Na_2SO_4 56 , 8000 g / l H_3BO_3 9.3000 g / l. The pH of the bath was maintained constant with a value of 2.5 and adjusted by adding sodium hydroxide or sulfuric acid. Was successfully obtained a Zn-Ni alloy. The deposits show variation in their silver stain black. It was observed that the current density was the variable that most influenced the process of electroplating. The best result was obtained with higher current density and lower agitation that the potential for corrosion and microhardness. The morphology of the alloy was influenced by the current density changed the average grain size of the coatings obtained.

Keywords: corrosion, electroplating, Ni-Zn alloy

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1: Representação gráfica da lei de Tafel | 25 |
| Figura 2: Curva de polarização esquemática em escalar linear | 26 |
| Figura 3: Diagrama de Nyquist, com o seu circuito equivalente..... | 22 |
| Figura 4: Equipamento usado para eletrodeposição | 33 |
| Figura 5: Gráfico de Pareto dos efeitos do planejamento fatorial | 37 |
| Figura 6: Superfície de contorno do potencial de corrosão em função da densidade de corrente e da agitação mecânica da liga Zn-Ni, eletrodepositada à temperatura de aproximadamente 30 oC..... | 38 |
| Figura 7: Curvas de polarização para a liga de Zn-Ni. Taxa de varredura 1mV/s-1 | 38 |
| Figura 8: Superfície de contorno da microdureza em função da densidade de corrente e da agitação mecânica da liga Zn-Ni, eletrodepositada, com temperatura de aproximadamente 30 oC..... | 39 |
| Figura 9: Microscopias óptica mostrando morfologia da superfície do revestimento de Zn-Ni com ampliação de 500x e 1000x..... | 40 |
| Figura 10: Diagramas de impedância obtidos a partir da liga binária de Zn-Ni em potencial de circuito aberto em meio cloreto (NaCl 0,1 mol/L-1)..... | 41 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 01: Composição do banho eletrolítico da liga de Zn-Ni | 31 |
| Tabela 02: Níveis reais e codificados das variáveis do planejamento fatorial 2^2 para obtenção da liga Zn-Ni | 32 |
| Tabela 03: Matriz do planejamento fatorial 2^2 da liga de Zn-Ni | 35 |
| Tabela 04: Dados da análise de variância (ANOVA) para o potencial de corrosão Ecorr da liga de Zn-Ni | 36 |

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

I – Corrente Elétrica

E – Campo Elétrico

E_c – Potencial de Equilíbrio

η – Sobretensão

R_p – Resistência de Polarização

E_{corr} – Potencial de Corrosão

EIE – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

R – Resistência

X – Reatância

Z – Impedância

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

EDX – Energia Dispersiva de Raios-X

PLP – Polarização Potenciodinâmica Linear.

a e b são as constantes de Tafel.

R – Constantes dos gases.

β – Coeficiente de transferência.

N – Número de oxidação da espécie eletroativa.

F – Constante de Faraday.

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| LISTA DE FIGURAS | 9 |
| LISTA DE TABELAS | 10 |
| LISTA DE SIGLAS E SIMBOLOS | 11 |
| 1. INTRODUÇÃO | 13 |
| 1.1. Objetivo Geral | 14 |
| 1.2. Objetivo Específicos | 14 |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 15 |
| 2.1. Eletroquímica..... | 15 |
| 2.1.1. Eletrólise | 16 |
| 2.1.2. Reação de Oxi-redução ou Redox | 17 |
| 2.1.3. Eletrodeposição | 18 |
| 2.1.4. Eficiência de Corrente | 19 |
| 2.2. Corrosão. | 20 |
| 2.2.1. Proteção contra a corrosão..... | 21 |
| 2.3. Técnicas Eletroquímicas | 22 |
| 2.3.1. Extrapolação da reta de Tafel | 22 |
| 2.3.2. Resistência de Polarização | 25 |
| 2.3.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica | 26 |
| 2.4. Planejamento Experimental | 28 |
| 2.5. Eletrodeposição da liga de Zn-Ni | 30 |
| 3. MATERIAL E METODOS | 31 |
| 3.1. Preparação do banho..... | 31 |
| 3.2. Preparação do substrato | 31 |
| 3.3. Planejamento Experimental | 32 |
| 3.4. Eletrodeposição..... | 33 |
| 3.5. Caracterização da Liga | 34 |
| 3.5.1. Ensaio de corrosão | 34 |
| 3.5.2. Composição química | 34 |
| 3.5.3. Morfologia da superfície da liga..... | 34 |
| 3.5.4. Microdureza..... | 34 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES | 35 |
| 4.1. Planejamento Experimental | 35 |
| 4.2. Efeitos de densidade de corrente..... | 37 |
| 4.3. Efeitos da agitação mecânica | 39 |
| 4.4. Morfologia de superfície | 40 |
| 4.5. Espectroscopia de impedância eletroquímica | 40 |
| 5. CONCLUSÃO | 43 |
| 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 44 |

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento industrial das últimas décadas evidencia a necessidade de se desenvolver novos materiais para aplicação contra a corrosão. Devido ao aumento da poluição ambiental, que tem tornado o meio ambiente mais agressivo aos metais, o custo da corrosão representa uma importante porcentagem do Produto Nacional Bruto (PNB) do país, (GENTIL, 1996). Entretanto, o prejuízo com a corrosão não é apenas de ordem econômica, pode ocasionar graves acidentes com consequências sérias, tanto para a natureza quanto para os seres humanos. Portanto a proteção contra a corrosão é importante, tanto do ponto de vista tecnológico como do ponto de vista social e ambiental. Dentre os vários métodos empregados para a prevenção da corrosão vem se destacando cada vez mais os revestimentos metálicos. Como exemplo, podem ser citados as ligas de Zn-Ni são utilizadas em grande proporção por apresentarem um maior grau de proteção contra a corrosão e possuir melhores propriedades mecânicas e boa estabilidade térmica quando comparadas com depósitos de zinco puro e outras ligas de zinco.

Com o propósito de se obter propriedades específicas, dois ou mais metais podem ser codepositados como uma liga metálica, resultando em propriedades superiores aquelas oriundas da eletrodeposição de um único metal. Esses depósitos podem ser obtidos por diversos métodos, mas dentre várias técnicas a mais utilizada é a de eletrodeposição. A principal vantagem de se usar o método da eletrodeposição para obter estes revestimentos é o controle de parâmetros importantes, como composição química, composição de fases e microestrutura (LANDOLT, 1966). Estudos da deposição de ligas Zn-Ni foram relatados a partir de soluções contendo sulfato, sulfanato, pirofosfato ou cloreto e também a partir de banhos amoniacais e cianídricos (BELTOWSKA-LEHMANA, E., OZGA, P., SWIATEKA, Z., LUPI, C., 2002).

Para otimização dos parâmetros foi utilizado o planejamento fatorial experimental por apresentar muitas vantagens sobre os métodos univariantes. Neste método os fatores são simultaneamente variados ao mesmo tempo e não um a um como nos

métodos clássicos, permitindo observar as interações antagônicas e a sinergia envolvida nos fatores analisados.

Para dar continuidade aos trabalhos que estão sendo desenvolvidos pelo Laboratório de Eletroquímica e Corrosão do CES/UFCG , este trabalho teve como objetivo obter e caracterizar a liga Zn-Ni quanto sua resistência à corrosão e eficiência de deposição. Foi utilizado o planejamento experimental.

1.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho teve como objetivo obter revestimentos de Zn-Ni e de otimizar os parâmetros de operação, utilizando o processo de eletrodeposição para a obtenção de depósitos resistente à corrosão, como também caracterizar a morfologia e sua composição.

1.2 OBJETIVO EPECÍFICOS

- Tentar obter por eletrodeposição liga binária de Zn-Ni de boa qualidade;
- Otimizar os parâmetros operacionais (densidade de corrente e agitação mecânica do banho eletrolítico) em função da eficiência de deposição e da resistência à corrosão;
- Caracterizar essa liga quanto a morfologia e amorficidade;
- Como ferramenta de otimização do processo de eletrodeposição foi utilizado a metodologia de superfície de resposta.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ELETROQUÍMICA

A eletroquímica é o ramo da química que trata do uso de reações químicas espontâneas para produzir eletricidade e do uso da eletricidade para forçar as reações químicas não espontâneas a acontecerem. (ATKINS 2007).

Este campo científico abrange todos os processos químicos que envolvam transferência de elétrons entre substâncias, logo, a transformação de energia química em energia elétrica. Quando tal processo ocorre, produzindo transferência de elétrons, produzindo espontaneamente corrente elétrica, quando ligado a um circuito elétrico, ou produzindo diferença de potencial entre dois polos, é chamado de pilha ou bateria (que muitas vezes é formada de diversas células). Quando tal processo é proporcionado, induzido, pela ação de uma corrente elétrica de uma fonte externa, este processo é denominado de eletrólise.

Para uma reação ser considerada eletroquímica, deve envolver passagem de corrente elétrica em uma distância finita maior que a distância interatômica. Uma reação eletroquímica é uma reação redox que ocorre com a simultânea passagem de corrente entre dois eletrodos.

A corrente que circula no meio reacional pode ter duas origens:

- No próprio meio, quando então se tem uma pilha eletroquímica.
- Gerada por uma fonte elétrica externa, quando então se tem uma célula eletrolítica.

Em ambos os casos, tem-se sempre dois eletrodos:

- Ânodo: eletrodo para onde se dirigem os ânions ou, alternativamente, onde se formam cátions. Nesse eletrodo sempre ocorre corrosão, com consequente perda de massa, e sempre ocorre oxidação dos ânions ou, alternativamente a formação dos cátions a partir do metal do eletrodo (quando então tem-se também uma oxidação)

- Cátodo: elétrodo para onde se dirigem os cátions. Nesse elétrodo ocorre sempre depósito, e também redução dos cátions.

No estudo das células eletroquímicas (pilhas ou células eletrolíticas) mediante a termodinâmica, faz-se uso de uma abordagem de equilíbrio - a corrente que passa pela célula é infinitesimal, a reação ocorre mediante pequenas passagens de carga pelos elétrodos (pela lei da conservação da carga a carga que entra por um elétrodo é a mesma que sai pelo outro).

2.1.1 ELETRÓLISE

A eletrólise pode ser ígnea ou aquosa. A eletrólise ígnea é o nome que se dá a uma reação química provocada pela passagem de corrente elétrica através de um composto iônico fundido. Uma de suas aplicações práticas está na obtenção do alumínio da bauxita. Já a eletrólise aquosa é o nome de uma reação química provocada pela passagem de corrente elétrica por meio de uma solução aquosa de um eletrólito. A eletrólise é um fenômeno de oxi-redução, sendo assim, o total de elétrons perdidos no polo positivo deve ser igual ao total de elétrons recebidos no polo negativo.

ASPECTOS QUALITATIVOS - Estes aspectos cuidam que tipo de reação ocorre nos polos positivo e negativo, aos quais são aplicados determinada quantidade de corrente elétrica, ou seja, trata do que é produzido, pouco importando a quantidade envolvida. Bom, fazendo passar corrente elétrica em diversas soluções, ocorrerão reações que irão depender da natureza de cada substância envolvida.

ASPECTOS QUANTITATIVOS – Baseando-se na Lei de Faraday, podemos dizer que a massa eletrodepositada é diretamente proporcional à intensidade de corrente elétrica, ao tempo decorrido da eletrodeposição e ao equivalente-grama da substância eletrodepositada. Mas, para podermos trabalharmos matematicamente, devemos transformar esta proporção em uma igualdade, utilizando, para isso, um fator de correção (k). Desse modo, temos:

$$m = k \cdot E \cdot i \cdot t$$

Onde:

m = Massa eletrolisada (g)

k = Constante de proporcionalidade = $1/F = (96500 \text{ C})^{-1}$

Eq = Equivalente-grama da substância eletrolisada

i = Intensidade de corrente elétrica (A)

t = Tempo gasto na eletrólise (s)

2.1.2 REAÇÃO DE OXI-REDUÇÃO OU REDOX

As reações de oxi-redução também conhecida como reação redox, são as reações de transferência de elétrons. Esta transferência se produz entre um conjunto de espécies químicas, um oxidante e um redutor (uma forma reduzida e uma forma oxidada respectivamente). Para que exista uma reação redox, no sistema deve haver uma espécie que ceda elétrons e outra espécie que os aceite:

- O Redutor é aquela espécie química que tende a ceder elétrons.
- O Oxidante é a espécie que tende a captar esses elétrons.

Quando uma espécie química redutora cede elétrons ao meio se converte em uma espécie oxidada, e a relação que guarda com seu precursor fica estabelecida mediante o que se chama um par redox. Analogamente, se diz que quando uma espécie capta elétrons do meio se converte em uma espécie reduzida, e igualmente forma um par redox com seu precursor reduzido. A quantificação de uma espécie pode ser realizada mediante o número de oxidação da espécie. Durante o processo de oxidação o número de oxidação da espécie que se oxida, aumenta. Por outro lado, durante a redução, o número de oxidação da espécie que se reduz, diminui. O número de oxidação é um número inteiro que representa o número de elétrons que um átomo põe em jogo quando forma um composto determinado.

O número de oxidação:

- Aumenta se o átomo perde elétrons (a espécie que se oxida), ou os compartilha com um átomo que tenha tendência a captá-los.

- Diminui quando o átomo ganha elétrons (a espécie que se reduz), ou os compartilha com um átomo que tenha tendência a cedê-los.
- É nulo se o elemento é neutro ou está sem combinar.

2.1.3 ELETRODEPOSIÇÃO

O conceito eletrodeposição é usado para definir o recobrimento de peças com um metal condutor ou outra substância sendo resultado de uma emigração de partículas carregadas eletricamente a uma solução aquosa iônica com o auxílio de corrente elétrica a fim de impedir a deteriorização de peças devido à oxidação, corrosão ou ataque de bactérias. As partículas podem ser íons, moléculas grandes (proteínas), coloides ou macromoléculas (goma ou látex).

Na eletrodeposição de metais, utiliza-se uma célula eletrolítica contendo uma solução eletrolítica. Esta solução contém sais iônicos do metal a ser depositado. Usualmente denomina-se esta solução como banho. O banho é dividido em dois grupos:

- Banhos orgânicos, que incluem as pinturas, esmaltes, vernizes e lacas;
- Banhos inorgânicos, que são os mais utilizados em eletrodeposição

Os revestimentos protetores, além de constituírem uma importante forma de prevenção à corrosão metálica, principalmente a atmosférica, podem melhorar consideravelmente as propriedades físico-químicas das superfícies. Os revestimentos mais comuns são os de cobre, níquel e cromo.

A eletrodeposição representa uma boa maneira de revestir as superfícies metálicas; uma das aplicações industriais mais importantes da eletrodeposição é o revestimento com finalidade de inibir a corrosão, que ocorre na superfície do metal e nas suas estruturas sob influência do meio ambiente (SANTANA, 2007). A eletrodeposição de ligas metálicas teoricamente fundamentada na lei de Ohm e nas leis de Faraday, compreende a redução de certos componentes presentes no eletrólito em decorrência da passagem de uma corrente elétrica pelo meio eletrolítico, no entanto a reação eletroquímica processa-se exclusivamente na interface eletrodo-eletrólito (DELAHAY, 1965). De acordo com a lei de Faraday para a eletrólise, a quantidade de

todos os elementos liberados no catodo ou no anodo durante a eletrólise é proporcional à quantidade de eletricidade que passa através da solução (DENARO, 1974).

A preparação da superfície dos substratos sobre os quais se deseja efetuar eletrodeposição é extremamente importante para a obtenção de depósitos aderentes, compactas e homogêneas. Inicialmente é fundamental para o êxito da deposição que a superfície do substrato esteja perfeitamente limpa. Substâncias orgânicas e sujeiras podem ser removidas por solventes orgânicos (geralmente derivados de petróleo, hidrocarbonetos aromáticos e hidrocarbonetos clorados), detergentes e soluções alcalinas (soluções aquosas de NaOH ou sais de sódio de ácidos fracos). Depois dessa limpeza resta ainda sobre a superfície uma camada de óxido metálico. Sua remoção pode ser feita por abrasão mecânica (jatos de areia, abrasivos, escova de aço) ou por decapagem química com soluções ácidas.

Depois de completamente limpo, o objeto deverá ser polido levemente, de modo a tornar a superfície lisa e uniforme. A otimização do sistema conduz a obtenção de ligas de elevada dureza mecânica, podendo ser resistente à corrosão e a erosão, aderente ao substrato e de constituição físico-química homogênea.

As propriedades dos metais e das ligas eletrodepositadas diferem daquelas obtidas por via metalúrgica porque, em geral, os eletrodepósitos tendem a ser mais duros, menos densos, menos dúcteis, de granulação mais fina e tendem a possuir maior resistência elétrica, resistência à corrosão e excelente aparência. As propriedades físico-químicas das ligas eletrodepositadas são determinadas não somente por sua composição química, mas também pela sua estrutura de fase. Ligas eletrodepositadas de uma mesma composição química comumente têm diferentes estruturas de fase, possivelmente devido à influência de alguns fatores, tais como temperatura, substâncias tensoativas e inclusão de hidrogênio. Os eletrodepósitos apresentam propriedades importantes como: propriedades protetoras, aderência ao metal-base, brilho, aspecto e propriedades mecânicas (TICIANELLI & GONZALEZ, 1998).

2.1.4 EFICIÊNCIA DA CORRENTE

Por definição, eficiência de corrente é a razão entre a corrente efetivamente utilizada para reduzir (ou oxidar) o íon metálico (ou metal) e corrente fornecida ao sistema. No caso de redução, essa eficiência é denominada catódica e, na oxidação, anódica.

Num processo de deposição, espera-se que toda a corrente aplicada seja utilizada para a eletrodeposição do material de interesse. Se uma fração desta corrente for utilizada por algum outro processo (em paralelo) ela é considerada desperdiçada. Infelizmente, de uma maneira geral isto ocorre. Por exemplo, na deposição do níquel, certa quantidade de hidrogênio é reduzida juntamente com o níquel. O mesmo ocorre com o cobre e outros metais. Um caso mais grave é a deposição do cromo em que a maior parte da corrente é gasta na redução de hidrogênio levando a uma eficiência de 12 a 16 % de deposição de cromo.

Desta forma definiu-se a eficiência de corrente na eletrodeposição, ou eficiência catódica, como sendo a porcentagem da corrente total que é utilizada na deposição catódica do metal, ou medindo-se a carga envolvida no processo, isto é:

$$\% = \frac{Q_{\text{processo}}}{Q_{\text{teórico}}} \times 100 = \frac{m_{\text{dep}}}{m_{\text{teórica}}} \times 100$$

Para medir a carga Q utiliza-se um amperímetro em série e um cronômetro. A quantidade de material depositado é obtida pela variação no peso e a quantidade teórica de material que deveria ser depositado é dado pela Lei de Faraday e a carga q medida.

Os possíveis erros na medida da eficiência são:

- flutuações na corrente durante o período de deposição;
- imprecisão no amperímetro;
- imprecisão na medida do tempo.

2.2 CORROSÃO

Define-se corrosão como sendo a deteriorização de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos. A deteriorização causada pela interação físico-química entre o material e o seu meio operacional representa alterações prejudiciais indesejáveis, sofridas pelo material, tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, tornando-o inadequado para uso (GENTIL, 2003).

Cientificamente, o termo corrosão tem sido empregado para designar o processo de destruição total, parcial, superficial ou estrutural dos materiais por um ataque

eletroquímico ou químico. Com base nesta definição, pode-se classificar a corrosão em: eletroquímica e química.

A lista de tipos e formas com que a corrosão se manifesta é bastante extensa e os mecanismos envolvidos são bastante complexos e, em muitos casos, ainda pouco conhecidos. A corrosão sob tensão, apesar de ser um dos fenômenos mais intensamente investigados em corrosão, ainda está à espera de um modelo que explique a sua ocorrência. Do mesmo modo apesar dos grandes avanços na tecnologia de controle a corrosão, ainda se tem muitas formas de ataque de difícil diagnóstico e combate (PRASAD, 1996).

Na grande maioria dos casos, a adoção de processo preventivo anti-corrosão no início da utilização dos materiais, proporcionará um significativo aumento da vida útil da estrutura, além da economia de custos em um número menor de manutenções necessárias.

2.2.1 PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO

“ A corrosão é um permanente desafio ao homem, pois quanto mais a ciência cria, evolui e a tecnologia avança, mais ela encontra espaço e maneiras de se fazer presente” (MERÇON 2004), daí a importância do uso de técnicas que previnam a corrosão. Os processos mais empregados para esse fim são as proteções catódicas e anódicas, os revestimentos e os inibidores de corrosão. Assim, nas últimas décadas têm sido desenvolvidos e estudados novos materiais mais resistentes e duradouros com a finalidade de se evitar ou minimizar os inconvenientes causados pelos processos corrosivos.

As ligas metálicas amorfas vêm atraindo atenção de muitos pesquisadores nos últimos anos e possibilidades de aproveitamento tecnológico destes materiais em diferentes setores industriais têm estimulado cada vez mais o estudo das propriedades físicas e químicas das mesmas. Estes materiais são também denominados de “ ligas vítreas” ou “ligas não cristalinas” e se caracterizam por exibirem boas propriedades mecânicas, magnéticas, elétricas e, de um modo geral, apresentam uma resistência à corrosão superior aos metais cristalinos convencionais (NAGEL, 1982). Assim, os metais e suas correspondentes ligas se mostram como revestimentos protetores de substratos metálicos, sendo bastante utilizados nos diversos setores industriais,

proporcionando a geração de novas tecnologias a partir do desenvolvimento de novos materiais. Por outro lado, todos os materiais metálicos interagem com o meio ambiente onde serão inseridos, levando, de um modo geral, ao surgimento de um processo de corrosão, consequência direta desta interação. Como os metais e as ligas formam sistemas termodinamicamente estáveis com o meio ambiente, não poderiam deixar de ser usados numa atmosfera como a terrestre. O fato das velocidades de reação dos metais no meio ambiente, tanto no caráter natural como artificial, ocorrendo lentamente, é o que permite o uso destes materiais em nosso mundo. Se protegidos convenientemente, controla-se sua corrosão e consegue-se aumentar a durabilidade. Como exemplos de eletrodepósitos convencionais com vastas aplicações, pode-se mencionar os de zinco, níquel e cromo. Os eletrodepósitos de zinco sobre materiais ferrosos são, em nível mundial, os mais extensamente utilizados como revestimentos protetores contra a corrosão. Os de níquel são os mais utilizados no revestimento de cobre e suas ligas, e como camada intermediária para revestimentos de cromo decorativo.

2.3 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS PARA O ESTUDO DO PROCESSO CORROSIVO

As técnicas eletroquímicas podem ser utilizadas na avaliação, no controle e na investigação de metais diferentes tipos de ataque corrosivo, além de obter informações sobre a velocidade de corrosão controlada pela transferência de carga (polarização por ativação). Existem vários métodos experimentais de ensaios eletroquímicos, a extrapolação das retas de Tafel e a medida da resistência de polarização, impedância, etc. (YOUNES-METZLER, ZHU, GILEADI, 2003).

2.3.1 EXTRAPOLAÇÃO DAS RETAS DE TAFEL.

Nas condições de equilíbrio de um eletrodo se estabelece, através da dupla camada elétrica, um potencial de equilíbrio que caracteriza a reação que ocorre na interface eletrodo/eletrólito. No equilíbrio, a velocidade da reação de oxidação é igual à de redução tendo a denominação especial densidade de corrente de troca, sendo este

também um parâmetro que caracteriza a reação. Quando o sistema está em equilíbrio e, por exemplo, é imposto um potencial externo, a diferença de potencial através da dupla camada é alterada, diz-se que o eletrodo sofreu polarização. A extensão da polarização, medida em relação ao potencial de equilíbrio é chamada de sobretensão ou sobrepotencial e é normalmente designada por η . Assim, se o potencial resultante da polarização for E_x e o potencial de equilíbrio for E_e , tem-se então:

$$\eta = E_x - E_e$$

Se η for positivo tem-se polarização anódica e se η for negativo, polarização catódica, sendo as correspondentes sobretensões designadas por sobretensão anódica (η_a) e sobretensão catódica (η_c), respectivamente. Sendo a corrente anódica igual a corrente de corrosão que circula no metal, não poderá ser medida diretamente, porque uma corrente catódica tem valor igual ao da corrente anódica, porém, de sentidos opostos. De modo que, se for ligado um amperímetro ao metal, o valor da corrente será sempre zero, embora esteja se corroendo e, portanto, nele circule uma corrente anódica. Neste caso a corrente de corrosão só poderá ser determinada por métodos indiretos.

Um método que pode ser aplicado esta baseado na extrapolação das curvas de Tafel. A relação entre corrente e sobretensão de atividade foi deduzida por Butler-Volmer para casos de equilíbrio eletroquímico (KONOSU 1995). A equação de Butler-Volmer constitui a equação da cinética de eletrodo, esta é bastante complexa e não permite que η seja expresso em função de i . No entanto, ela pode ser simplificada para valores de sobretensões, em valores absolutos, superiores a 0,03 V, situação em que um dos termos exponenciais da equação se torne desprezível com relação ao primeiro. Nos casos de corrosão, utiliza-se uma analogia às equações de Butler-Volmer, verificada por Tafel,

$$\eta = a + b \log i \text{ (Lei de Tafel)}$$

Para o domínio de Tafel anódico tem-se:

$$\eta_a = a_a + b_a \log i_a$$

onde;

$$a_a = (-2,3 RT/\beta nF) \log i_{corr}$$

$$b_a = 2,3 RT/\beta nF$$

Para o domínio de Tafel catódico tem-se:

$$\eta_c = a_c + b_c \log i_c$$

Onde;

$$a_c = (-2,3RT/(1-\alpha)nF)\log i_{corr}$$

$$b_c = 2,3RT/(1-\beta)nF$$

Assim temos que:

a e b são constantes de Tafel;

R é a constante dos gases;

β é o coeficiente de transferência;

N é o numero de oxidação da espécie eletroativa;

F é a constante de Faraday;

i é a densidade de corrente media;

i_{corr} é a corrente de corrosão

η é o sobre potencial em relação à resistência de polarização (E - E_{corr})

Pode-se representar graficamente a lei de Tafel em diagramas E vs. log i, como mostrado na figura 1.

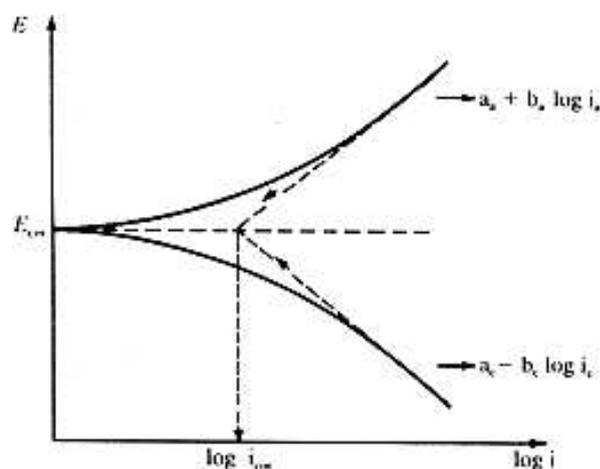


Figura 1: Representação gráfica da lei de Tafel.

Fonte: Tese de doutorado: Santana, 2007.

Partindo do potencial de corrosão, é iniciada a polarização catódica ou anódica, medindo-se a corrente característica para cada sobrepotencial. Ao avanço da polarização os fenômenos, catódico e anódico tornam-se independentes se aproximados das retas de Tafel. Extrapolando as retas de Tafel à resistência de polarização será obtida a corrente de corrosão. Uma observação importante é que a maioria dos metais e ligas de importância não exibe o comportamento descrito por Tafel. No entanto, dificilmente este método poderá ser aplicado para a obtenção da velocidade de corrosão.

Os coeficientes a e b são chamados de declives de Tafel. Estes parâmetros podem ser determinados experimentalmente, e observados na Figura 1, sendo de grande valia nos estudos fundamentais para elucidação do mecanismo de corrosão.

2.3.2 RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO

Este método possui a vantagem de determinar a velocidade de corrosão através da polarização anódica ou catódica de alguns milivolts em torno da resistência de polarização do metal ou liga metálica (AHLQUST 2003). Este método evita algumas dificuldades práticas quando comparado com o método anterior, ou seja, a influência da queda ôhmica e dos fenômenos de transporte pode ser minimizada, como podemos observar na Figura 2, uma vez que a densidade de corrente utilizada é baixa.

Esse método foi desenvolvido a partir de duas observações experimentais. Na primeira foi certa corrente imposta, o grau de polarização é maior para a menor velocidade de corrosão e a segunda retrata a existência aparente de uma linearidade na origem da curva de polarização para sobretensões de alguns milivolts. O método de polarização linear, inicialmente assim chamado, foi popularizado por Stern e Gary em 1957 e recebe ultimamente o nome de método da resistência de polarização de polarização, por apresentar unidades de uma resistência (Ωm^2).

A resistência de polarização pode ser medida experimentalmente por um galvanostato ou um potenciostato. Os equipamentos disponíveis funcionam basicamente com um circuito semelhante. O método galvanostático é experimentalmente mais simples e comercialmente mais usado devido à existência de dispositivos de monitoramento da resistência de polarização. O método potenciostático ou potenciodinâmico é mais favorável para uso em laboratório, pois os procedimentos de ensaios podem ser bem controlados.

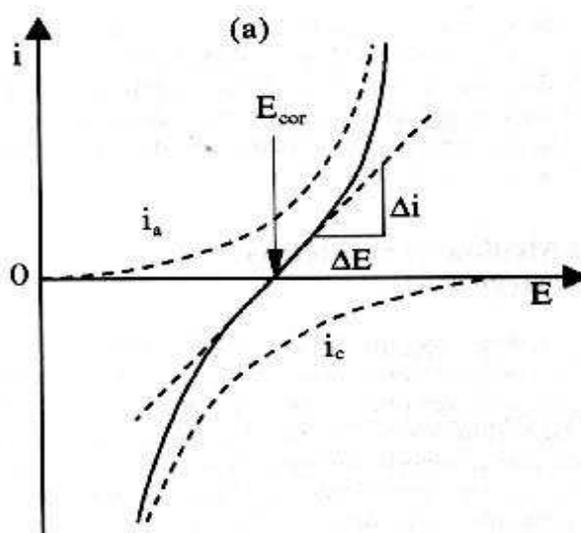


Figura 2: Curva de polarização esquemática em escala linear

Fonte: Tese de doutorado: Santana, 2007

2.3.3 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE)

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) possibilita prever a maneira como o revestimento se comportará com o tempo, em relação ao processo corrosivo, conduzindo à avaliação da impedância eletroquímica, que pode

informar a qualidade protetora de revestimento. A técnica trabalha com sinais alternados de corrente e tensão, de acordo com a frequência, e é particularmente sensível a pequenas variações no sistema, tais como espessura de camada, porosidade, cristalinidade, entre outras.

Um sinal alternado de potencial, de pequena amplitude, aplicado em um sistema constituído de uma interface eletrodo/solução, origina um sinal alternado de corrente como resposta. A razão entre a perturbação e a resposta corresponde à impedância do sistema, ou seja, a medida da resistência ao fluxo de corrente elétrica através do circuito (SANTANA 2006). Quando uma voltagem alternada for aplicada a um circuito, a corrente resultante pode ser determinada utilizando a lei de Ohm ($V=IR$) através da substituição da resistência R pela reatância X de cada elemento passivo em questão. Dessa forma é possível representar qualquer reatância, ou a impedância Z de uma combinação de reatâncias, como um vetor em um plano real – imaginário, de acordo com o diagrama de Argand. Uma forma de representar a variação da impedância com a frequência é o diagrama de Nyquist (Figura 3) o qual é uma extensão do diagrama de Argand, utilizando a frequência como uma variável.

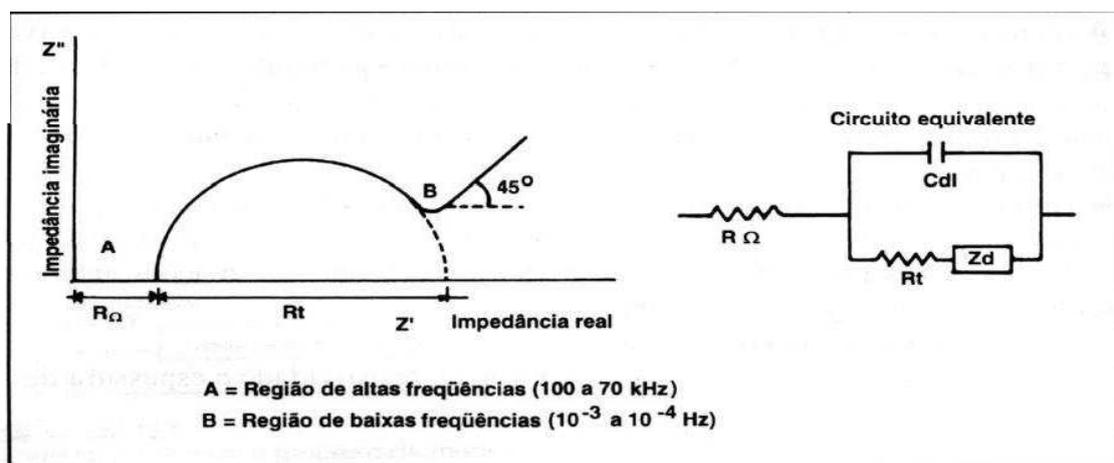


Figura 3: Diagrama de Nyquist, com o seu circuito equivalente.

Fonte: Tese de doutorado: Santana, 2007

O diagrama de Nyquist é a forma mais usada para expressar os resultados obtidos através da técnica de impedância. Este consiste de uma serie de pontos, cada um

representando a grandeza e a direção do vetor de impedância para frequência particular. Este diagrama é um plano complexo de coordenadas cartesianas, onde e têm abscissas a parte real (termos resistivos) e nas ordenadas a parte imaginária (termos capacitivos ou indutivos).

Toda a mudança de fase quanto a amplitude são dependentes da frequência e os dados de impedância para determinada amostra são, obtidos sob uma larga variação de frequência (100 kHz a 10 mHz) dessa forma produzindo o diagrama de Nyquist (WOLYNEC, 2003). Quanto maior for a impedância do sistema tanto mais passivo será este sistema, ou seja, maior será a restrição do referido sistema à condução de corrente, significando que a taxa de corrosão ou densidade de corrente de corrosão ao longo o sistema de análise, será a mais baixa possível (WEST, 1970). No processo inverso, igualmente, quanto menor a impedância tanto menor será a restrição à passagem de corrente, corrente esta que está associada ao processo eletroquímico de corrosão

2.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

O planejamento experimental é uma técnica, que atualmente vem sendo usada em grande escala. Através dele, pesquisadores podem determinar as variáveis que exercem maiores influencia no desempenho de um determinado processo, tendo como resultado:

1. Redução da variação do processo e melhor concordância entre os valores nominais obtidos e os valores pretendidos.
2. Redução do tempo do processo.
3. Redução do custo operacional.
4. Melhoria no rendimento do processo.

Esta técnica permite eficiência e economia no processo experimental e o uso de métodos estatísticos na análise dos dados obtidos resultando em objetividade científica nas conclusões. Desta forma, é obtidos um modelo matemático apropriado para descrever certo fenômeno, utilizando o mínimo possível de experimentos (BARROS NETO, B; 2010). O planejamento fatorial é uma técnica bastante utilizada quando se

tem duas ou mais variáveis independentes (fatores). Ele permite uma combinação de todas as variáveis, sujeita a todas as combinações das demais.

Planejamento fatorial são extremamente úteis para medir os efeitos (ou influencias) de um ou mais variáveis na resposta de um processo. O usual é realizar um planejamento com dois níveis, no Maximo três. O uso de mais níveis aumentaria sobremaneira o numero de pontos experimentais, fato esse que se quer evitar quando se propõe um planejamento. Segundo (ALTUBE, 2003) o planejamento fatorial é a única maneira de prever interação entre fatores. A representação de um planejamento fatorial em dois níveis é 2^k , onde 2 significa o numero de níveis e k o numero de fatores (variáveis). Esses níveis são chamados de baixo e alto, sendo representados, por convenção, como (-) e (+), respectivamente. O planejamento fatorial com dois níveis supõe uma linearidade nos efeitos dos fatores. De modo a estimar todos os parâmetros fornecidos pelo modelo matemático, mais pontos devem ser adicionados ao planejamento fatorial de dois níveis. Esses pontos correspondem a pontos centrais, uma vez que eles não afetam as estimativas usuais dos efeitos. Devem-se considerar fatores quantitativos.

O planejamento fatorial apresenta muitas vantagens sobre os métodos univariantes. Neste método os fatores são simultaneamente variados ao mesmo tempo e não um a um como nos métodos clássicos, permitindo observar as interações antagônicas e a sinergia envolvida nos fatores analisados. Métodos univariantes são capazes de medir estas interações e por esta razão não são efetivos como técnicas de otimização.

A Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) é uma coleção de técnicas matemáticas e estatísticas usada para desenvolvimento, melhoramento e otimização de processos, e pode ser usada para avaliar a significância relativa de muitos fatores que são afetados por interações complexas. O objetivo principal da MSR é determinar as condições ótimas de operação para um sistema ou determinar uma região que satisfaça as especificações operacionais (ES-SALAH 2004).

2.5 ELETRODEPOSIÇÕES DA LIGA DE Zn-Ni

O zinco é amplamente utilizado como revestimentos metálicos aplicados em superfícies de aço para protegê-los contra a corrosão, que pode ser obtida por imersão a quente ou pelo processo de eletrodeposição. Os depósitos finos de zinco puro possuem baixa resistência a corrosão, porém as ligas de zinco são capazes de proporcionar maior resistência à corrosão do que o de zinco puro. O zinco quando co-depositado com os metais mais nobres do grupo de ferro forma ligas com alta resistência a corrosão. Recentemente eletrodeposição de revestimentos de liga Zn-Ni vem atraindo muita atenção, pois eles podem oferecer um elevado grau de resistência à corrosão e propriedades mecânicas, por exemplo, microdureza, resistência ao desgaste, ductilidade, etc.

A eletrodeposição de ligas de Zn-Ni é classificada por Brenner como codeposição anômala onde Zn é um metal menos nobre que é preferencialmente depositado. A função fundamental do níquel em uma liga de zinco é modificar o potencial de corrosão do depósito. Tornando a liga ligeiramente mais nobre que o zinco e por isso, a taxa de corrosão do depósito é mais lenta. Ao mesmo tempo, o depósito ainda apresenta o comportamento de sacrifício em relação ao substrato. Consequentemente, para depósitos de mesma espessura, uma liga tem a vantagem de proteger o substrato por um período de tempo mais longo que o Zn convencional.

3. MATERIAIS E METODOS

O objetivo deste trabalho foi obter depósitos de boa qualidade e otimizar as condições operacionais para deposição da liga Zn-Ni utilizando o processo de eletrodeposição por corrente contínua a partir de banho eletrolítico e como ferramenta de otimização foi utilizado um planejamento experimental. Em seguida, verificou-se a morfologia e composição de cada codepósito, analisa-los através de técnicas eletroquímicas para investigar e obter os melhores depósitos e caracterizar sua resistência à corrosão.

3.1 PREPARAÇÃO DO BANHO

O banho eletroquímico preparado para obtenção da liga binária de Zn-Ni, foi desenvolvido no Laboratório de Eletroquímica e Corrosão LEC/CES/UFCG, exclusivamente para este trabalho. Na preparação das soluções foram empregados reagentes com elevado grau de pureza analíticos, que foram preparados com água destilada e em seguida deionizada. O banho eletroquímico empregado na eletrodeposição da liga de Zn-Ni foi constituído dos reagentes mostrados na Tabela 01, com suas respectivas funções. E o pH do banho mantido constante com o valor igual a 2,5 e ajustado adicionando-se hidróxido de sódio ou ácido sulfúrico.

Tabela 01. Composição do banho eletrolítico da liga de Zn-Ni

| Componentes | Concentração g/l | Função |
|---|-------------------------|---------------|
| ZnSO₄.7H₂O | 57,5000 | Fonte de Zn |
| NiSO₄.6H₂O | 57,8270 | Fonte de Ni |
| Na₂SO₄ | 56,8000 | Ajuste de Ph |
| H₃BO₃ | 9,3000 | Ajuste de Ph |

3.2 PREPARAÇÃO DO SUBSTRATO

O eletrodo de trabalho utilizado foi um substrato de cobre, cortado na forma de um quadrado 2x2 cm com área superficial de 8 cm². A preparação do eletrodo de cobre

foi dividida em duas etapas: tratamento químico e polimento com lixas de diferentes granulações.

O substrato foi inicialmente polido com três tipos de lixas: 400,600 e 1200 mesh e em seguida foi realizado o tratamento químico. O tratamento químico constitui em mergulhar o eletrodo numa solução de 10% de hidróxido de sódio, para a retirada de graxas e superfícies orgânicas solúveis. Lavá-lo com água destilada e logo depois mergulhá-lo em solução de 1% de ácido sulfúrico para ativar a superfície do eletrodo para o processo de eletrodeposição. Para o acabamento final, é lavado com água destilada e secado em estufa a 60°C.

3.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Para a otimização do processo de eletrodeposição da liga de Zn-Ni, foi utilizado um planejamento fatorial completo 2^2 , com 2 experimentos no ponto central totalizando 6 experimentos, em duplicata. Estes experimentos foram avaliados quantitativamente quanto a influencia das variáveis de entrada (densidade de corrente e agitação mecânica do banho) sobre o potencial de corrosão e a dureza da liga, bem como suas possíveis interações, com a realização mínima do numero de experimentos. A Tabela 02 mostra as variáveis utilizadas no planejamento fatorial, suas codificações e os níveis reais para cada variável.

Tabela 02- Níveis reais e codificados das variáveis do planejamento fatorial 2^2 para a obtenção da liga de Zn-Ni

| Variáveis de entrada | Nível (-1) | Nível (0) | Nível (+1) |
|--|-------------------|--------------------|---------------------|
| Densidade de corrente (mA/cm²) | 30 | 50 | 70 |
| Agitação mecânica (rpm) | 40 | 70 | 100 |

Cada variável independente foi investigada para um nível mais alto (+1) e um baixo (-1). Os experimentos do ponto central (0) foram incluídos na matriz e na análise estatística, para identificar o efeito de cada variável em função do potencial de corrosão. Para a análise de regressão dos dados experimentais foi utilizado um software estatístico.

3.4 ELETRODEPOSIÇÃO

Antes de se iniciar o processo de eletrodeposição, o substrato de cobre foi pesado e anotado sua massa inicial.

A eletrodeposição, conduzida sob controle galvanostático, foi realizada sobre a superfície do substrato de cobre. O sistema de eletrodeposição utilizado consistiu em colocar o catodo (substrato de cobre) centralizado no interior do anodo (malha cilíndrica oca de latina com diâmetro 2cm e altura de 5cm), sem que houvesse contato entre ambos, e depois disso, mergulhá-lo no banho eletrolítico a pH 2,5. Então, colocou-se o catodo para rotacionar. A agitação mecânica foi conferida na forma de rotação catódica, mediante o uso de um eletrodo rotatório EG&G PARC 616.

A densidade de corrente foi controlada durante a eletrodeposição através de um potenciostato MQPG-01 da MicroQuimica. A temperatura do sistema foi mantida constante com o valor igual a 30°C, controlada por um termostato MTA Kutesz MD2, esta temperatura foi escolhida através de testes preliminares, equipamento este, que pode ser observado na Figura 4.



Figura 4: Equipamento usado para eletrodeposição

Fonte: Tese doutorado Santana, 2007

3.5 CARACTERIZAÇÃO DA LIGA

Após a eletrodeposição, os depósitos foram caracterizados quanto a resistência à corrosão. O material foi analisado inicialmente observando a qualidade do depósito e a eficiência de deposição.

3.5.1 ENSAIOS DE CORROSÃO

Os ensaios de corrosão foram realizados com o potenciostato/galvanostato da AUTOLAB (PGSTA30) conectado aos softwares GPES e FRA2. Para as medidas de corrosão foram realizadas as medidas de polarização potenciodinâmicas linear (PPL) com velocidade de varredura de 1mV/s-1 e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) em 0,1M de NaCl em solução e temperatura ambiente ($\pm 30^{\circ}\text{C}$) . O contra-eletrodo foi uma folha de platina de 9,5cm² de área superficial e o eletrodo de referencia foi de prata/cloreto de prata. Todos os potenciais foram referidos a este eletrodo.

3.5.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA

A composição da liga depositada foi determinada por energia dispersiva de raios-x (EDX) usando o EDX-720 da marca SHIMADZU. Esta é uma técnica não destrutiva que analisa apenas a superfície do eletrodo, sem atingir o substrato de cobre, visando conhecer a composição química do depósito.

3.5.3 MORFOLOGIA DA SUPERFÍCIE DA LIGA

O estudo superficial dos revestimentos será realizado por Microscopia Eletrônica de varredura (MEV). Utilizou-se um microscopio da marca SHIMADZU. As micrografias superficiais foram feitas sem que as amostras sofressem qualquer tipo de tratamento anterior, como polimento ou ataque químico superficial. Esta análise mostra o comportamento da superfície do revestimento em forma de imagem. Tem como principal objetivo avaliar a presença ou ausência de micro rachaduras e/ou nódulos nos depósitos.

3.5.4 MICRODUREZA

Os ensaios de microdureza Vivkers serão realizados com um microdurômetro digital FM-700 Future Tech. Foi utilizado uma carga de 10gF por tempo de 30s.

4. RESULTADOS E DISCURSÕES

Neste trabalho estão apresentados e discutidos os resultados da otimização das condições de operação da liga binária Zn-Ni, em função da eficiência de deposição e da resistência à corrosão. Para auxiliar a otimização do processo foi utilizada a técnica de planejamento experimental. Em seguida serão apresentados os resultados realizados através do MEV e EDX sobre os depósitos e os estudos da resistência a corrosão da liga depositada. O estudo dos efeitos principais lineares e de interação sobre a eficiência de deposição do sistema foi realizado por meio da Metodologia de Superfícies de Respostas. Através das superfícies de respostas, fez-se uma busca por inspeção para encontrar o ponto de melhor potencial de corrosão da liga Zn-Ni.

4.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Com o intuito de otimizar os parâmetros operacionais (densidade de corrente e agitação mecânica do banho), realizou-se um planejamento fatorial completo 2^2 com 2 elementos no ponto central. Na Tabela 02, encontram-se as variáveis utilizadas no planejamento fatorial da liga Zn-Ni, suas codificações e os níveis reais para cada variável. Já na Tabela 03 é apresentada a matriz do planejamento fatorial, utilizada como ferramenta no processo de otimização, dos parâmetros operacionais do processo de eletrodeposição.

Tabela 03 - Matriz do planejamento fatorial 2^2 da liga Zn-Ni

| Ensaio | Densidade de corrente (mA/cm ²) | Agitação mecânica (rpm) | E _{corr} (V) | Rp (ohm) | Zn At. % | Ni At. % | Microdureza (Hv) |
|----------|---|-------------------------|-----------------------|-----------------------|----------|----------|------------------|
| 1 | -1 | 1 | -1.086 | 6.528x10 ³ | 95 | 5 | 290 |
| 2 | 1 | -1 | -0.928 | 5.979x10 ³ | 88 | 12 | 409 |
| 3 | 1 | 1 | -0.924 | 4.179x10 ³ | 89 | 11 | 383 |
| 4 | -1 | -1 | -0.994 | 7.228x10 ³ | 92 | 8 | 304 |
| 5 | 0 | 0 | -0.999 | 5.600x10 ³ | 93 | 7 | 317 |
| 6 | 0 | 0 | -0.959 | 2.586x10 ³ | 91 | 9 | 292 |

Considerando que um valor de probabilidade de 95% de confiança é satisfatório, foi possível estabelecer um modelo linear de 1ª ordem das Equações (01) e (02), onde x é a densidade de corrente, y é a agitação mecânica do banho e xy é a interação entre a densidade de corrente e agitação mecânica do banho, apresentando como resposta o efeito das variáveis de entrada do Potencial de Corrosão (E_{corr}) como o de Resistência de Polarização (R_p), cujos valores dos coeficientes foram obtidos pelo programa STATISTICA. Os valores em negrito das Equações (01) e (02) correspondem aos efeitos significativos das variáveis estudadas.

$$E_{corr} = \mathbf{-0,981} + \mathbf{0,057x} - 0,022y + 0,024xy \quad (01)$$

$$R_p = \mathbf{286} + \mathbf{81x} + 18y + 20xy \quad (02)$$

A análise de variância (ANOVA) para o modelo foi realizada com um nível de confiança de 95% para $p < 0,05$. O ajuste do modelo também foi expresso pelo coeficiente de regressão (R^2), que foi igual a 0,95452 para o potencial de corrosão. Segundo (BARROS NETO, B; 2010) os valores de R^2 devem ser próximos da unidade. A análise de variância e de regressão dos dados demonstrou a significância estatística do modelo, justificando desta forma o uso do modelo de 1º ordem para o estudo estatístico. Os resultados da ANOVA listados na Tabela 4, demonstram que o modelo estatístico é significativo e preditivo para $p < 0,05$.

Tabela 04: Dados da análise de variância (ANOVA) para o potencial de corrosão E_{corr} da liga de Zn-Ni

| Fatores | Soma Quadrática | Grau de Liberdade | Media Quadrática | F | P |
|-----------------------|-----------------|-------------------|------------------|----------|----------|
| Densidade de corrente | 0,012996 | 1 | 0,012996 | 31,64610 | 0,030176 |
| Agitação mecânica | 0,001936 | 1 | 0,001936 | 4,71429 | 0,162069 |
| Interação | 0,002304 | 1 | 0,002304 | 5,61039 | 0,141396 |
| Erro | 0,000821 | 2 | 0,000411 | | |
| Soma quadrática total | 0,018057 | 6 | | | |

A Figura 5 mostra o gráfico de Pareto com um nível de confiança de 95% para o cálculo dos efeitos lineares e os efeitos de primeira ordem para valores absolutos. A magnitude de cada efeito é representada através das barras e uma linha tracejada correspondente ao valor de $p = 0,05$ que indica o quanto deve ser grande o efeito para

ter significado estatístico. Foi verificado que a densidade de corrente foi a variável que mais influenciou o processo de eletrodeposição para os melhores valores de E_{Corr} e R_p .

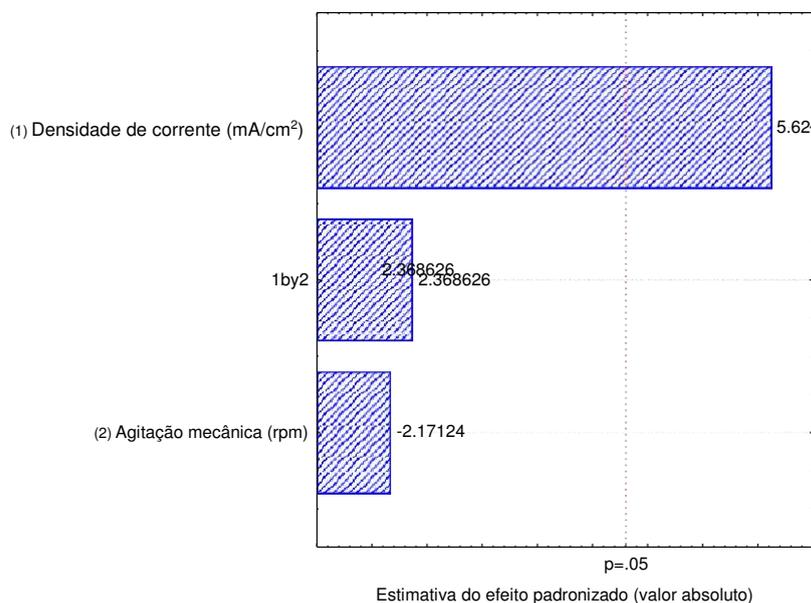


Figura 5: Gráfico de Pareto dos efeitos do planejamento fatorial.

4.2 EFEITOS DE DENSIDADE DE CORRENTE

Densidade de corrente em eletrodeposição é a razão entre a corrente elétrica fornecida ao sistema e a área do eletrodo em questão, devendo-se distinguir densidade de corrente no catodo e no anodo. O efeito da densidade de corrente pode ser examinado sob o aspecto de controle da difusão e do potencial do catodo; este último efeito é particularmente elevado quando o potencial do catodo é muito modificado. Um aumento na densidade de corrente torna mais negativo o potencial do catodo e, portanto, as condições de deposição aproximam-se do potencial do metal menos nobre, aumentando a proporção do metal menos nobre no depósito

O efeito da densidade de corrente foi avaliado no intervalo de 30 a 70 mA/cm². As Figuras 6 e 7, mostram o comportamento do potencial de corrosão em função do efeito da densidade de corrente e agitação mecânica do banho. Foi observado que os melhores valores de potencial de corrosão foram obtidos com a maior densidade de corrente (Tabela 3). A Figura 8 mostra o comportamento da microdureza com a

variação da densidade de corrente. Foi observado o mesmo comportamento obtido para o potencial de corrosão, para valores maiores de densidade de corrente foram obtidos os maiores valores de microdureza. A Figura 5 mostra que a densidade de corrente foi o fator que mais influenciou estatisticamente o processo de eletrodeposição da liga Zn-Ni.

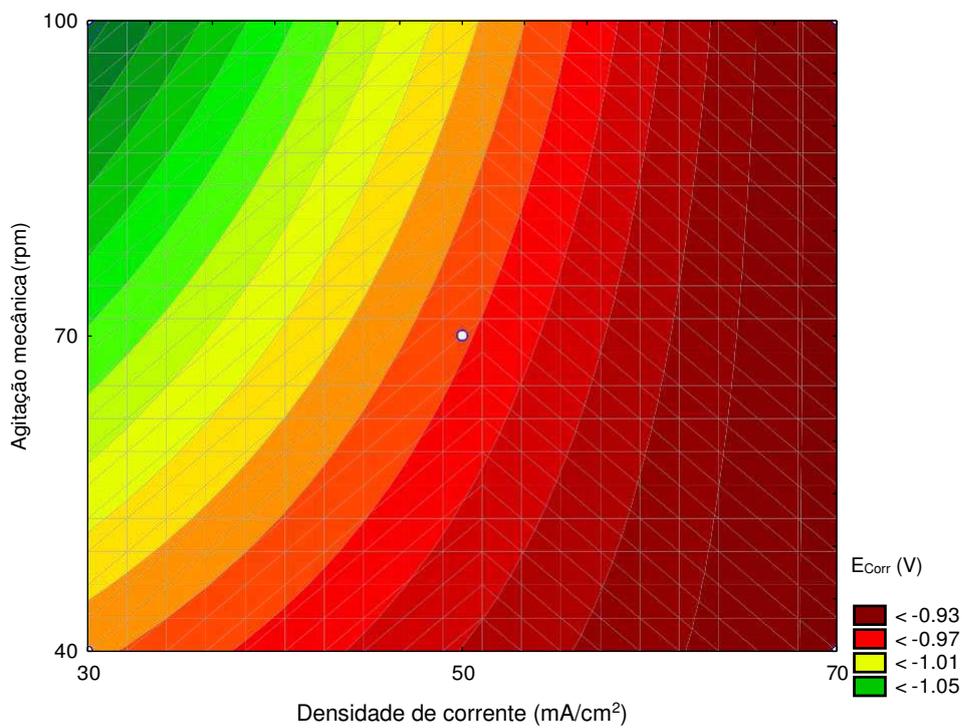


Figura 6: Superfície de contorno do potencial de corrosão em função da densidade de corrente e da agitação mecânica da liga Zn-Ni, eletrodepositada à temperatura de aproximadamente 30 °C.

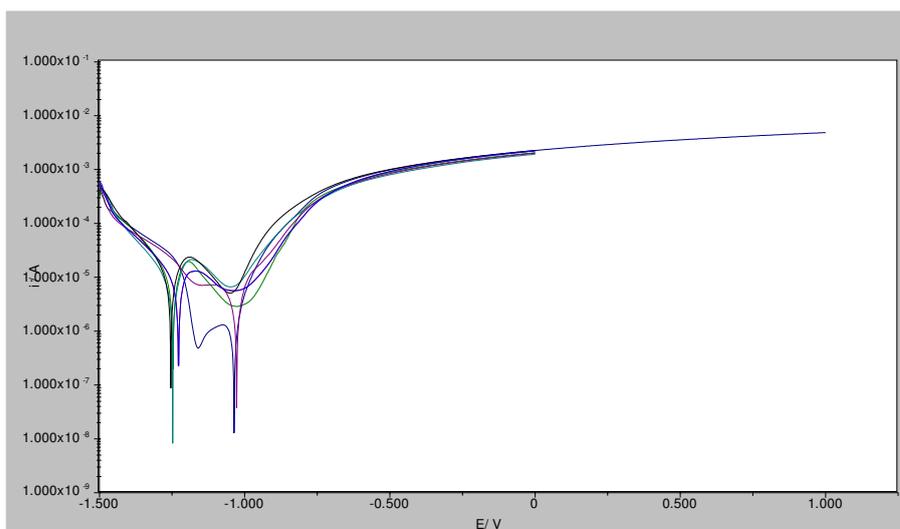


Figura 7: Curvas de polarização para a liga de Zn-Ni. Taxa de varredura de 1mV/s⁻¹

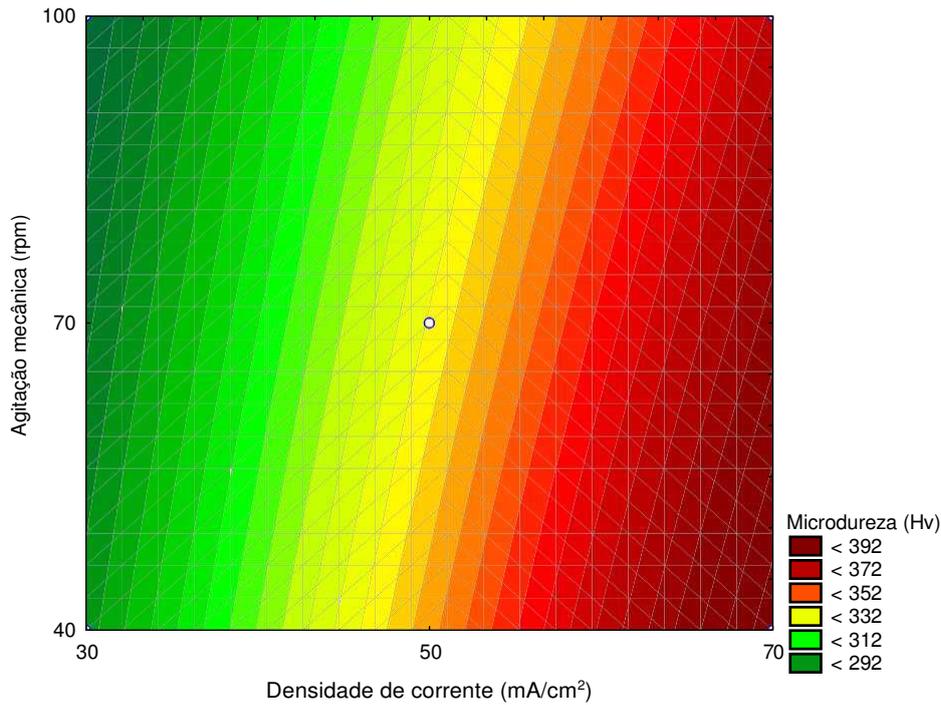


Figura 8: Superfície de contorno da microdureza em função da densidade de corrente e da agitação mecânica da liga Zn-Ni, eletrodepositada, com temperatura de aproximadamente 30 °C

4.3 EFEITO DA AGITAÇÃO MECÂNICA

A agitação mecânica do banho eletrolítico neste trabalho é implantada sob forma de rotação catódica, ela é um fator que pode influenciar a composição do depósito de modo similar a um aumento na concentração do metal no banho, visto que compensa a perda de cátions ao redor da placa do substrato (catodo), constituindo uma ação puramente mecânica; não acarretando nenhuma modificação nas propriedades eletroquímicas do banho ou do processo de deposição. Logo, a agitação tem uma influência mais efetiva sobre a composição do depósito que a densidade de corrente ou a temperatura (SANTANA, 2007).

O efeito da agitação mecânica do banho foi avaliado no intervalo de 40 a 100 rpm. As Figuras 6, 7 e 8 mostram o comportamento do potencial de corrosão e da microdureza, respectivamente, em função do efeito da densidade de corrente e agitação mecânica. Foi observado que os melhores valores de potencial de corrosão e microdureza, foram obtidos com os menores valores de agitação mecânica, e através do tratamento estatístico, representado na Figura 5.

4.4 MORFOLOGIA DE SUPERFÍCIE

Através das microscopia óptica foi possível observar que os resultados mais satisfatórios apresentam em sua superfície menor tamanho médio dos grãos. Foi observado que a variação da densidade provocou uma mudança na composição das ligas obtidas e ao mesmo tempo mudanças nos contornos de grãos (HAMMAMI, 2009). A composição química do melhor revestimento foi de 12 At% de Ni e 88 At% Zn.

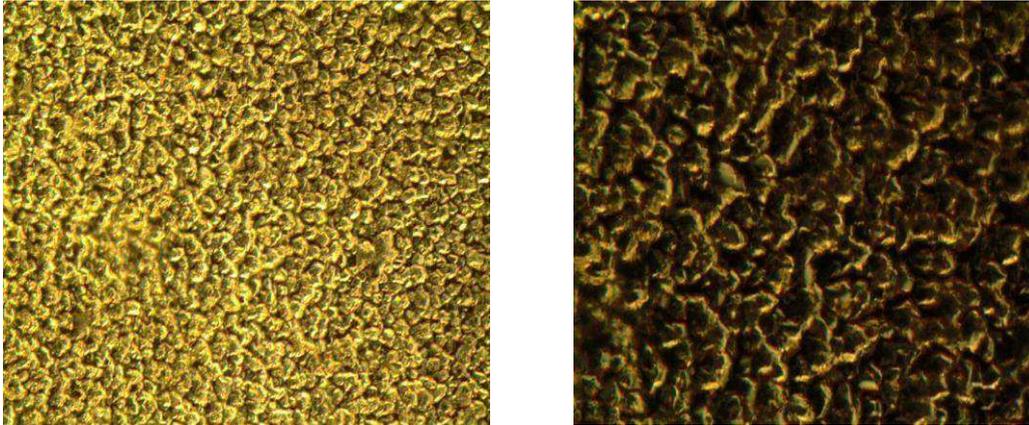


Figura 9: Microscopias óptica mostrando morfologia da superfície do revestimento de Zn-Ni com ampliação de 500x e 1000x.

4.5 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA.

Para confirma os resultados obtidos das curvas de polarização, foram feitas medidas de impedância eletroquímica em potenciais de circuito aberto. A Figura 9 mostra os diagramas de EIE obtidos, onde se verifica para todos os sistemas, a formação de um único arco capacitivo, caracterizando um único processo de transferência de cargas. A liga que apresenta maiores valores de resistência total (impedância), foi a obtida em maiores correntes de densidade, indicando que a taxa de corrosão ao longo do sistema de análise é a menor.

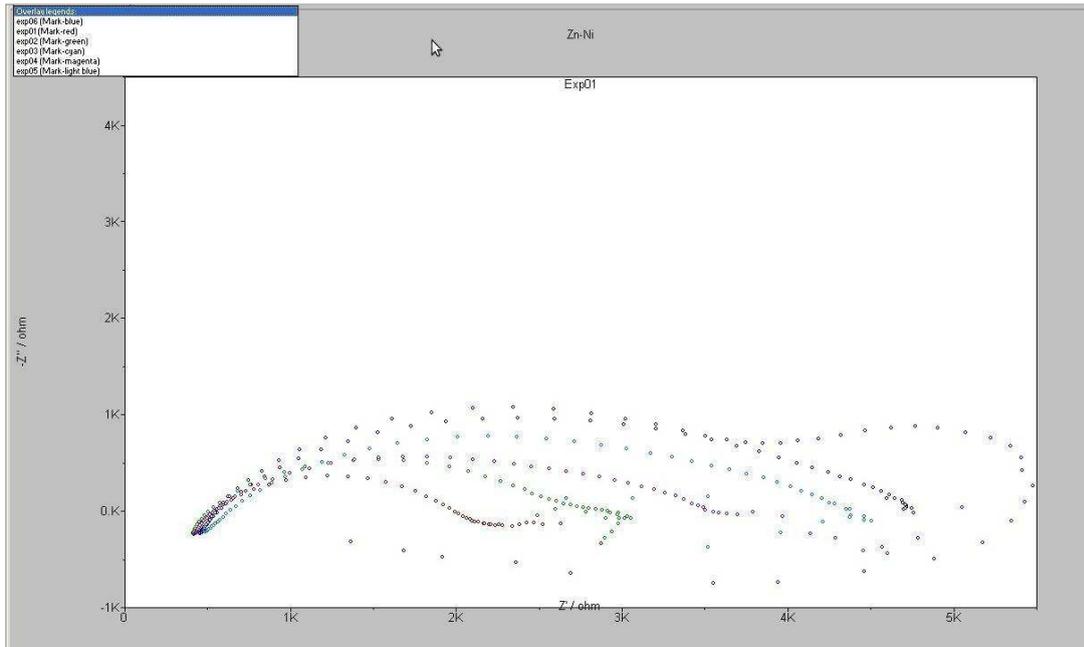


Figura10: Diagramas de Impedância eletroquímica obtidos a partir da liga binária de Zn-Ni em potencial de circuito aberto em meio cloreto ($\text{NaCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$)

5. CONCLUSÃO

Foi obtida com sucesso a liga de Zn-Ni. Os depósitos apresentaram variação na sua coloração de prata a preto.

Os parâmetros de operação foram otimizados em função da eficiência de deposição e da resistência à corrosão. Para a liga de Zn-Ni otimizada para eficiência de deposição foi observado que com as maiores densidades de corrente e a menor agitação são obtidos os melhores valores de eficiência de deposição. A análise estatística do processo do planejamento experimental mostrou que a variável que apresentou maior influência estatística significativa no processo de eletrodeposição, foi a densidade da corrente .

Os valores ótimos encontrados para a resistência a corrosão para da liga de Zn-Ni foi obtido com maior densidade de corrente e de menor agitação mecânica. Nestas condições foi alcançado os melhores valores de resistência a polarização.

Todos os depósitos apresentaram características amorfas e a presença de nódulos na sua superfície. A morfologia da liga foi influenciada pela densidade de corrente que alterou o tamanho médio dos grãos dos revestimentos obtidos.

6. REFERENCIA BIBLIOGRAFICAS

AHLQUIST, H. **Tese para obtenção do título de doutor**. Laboratório de metalurgia química, A faculdade de Ciências e Tecnologia de Lincéniur, Suíça, 2003.

ALTUBE, A.; Takenouti, H.; Beaunier, L.; Keddami, M.; Joiret, S.; Borensztajn, S.; Pillier, F.; Pierna, A.R. **Corrosion Science**, 2003, 45, 685.

ATKINS, P.W.; JONES, LORETTA. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 3.ed. Porto Alegre: Bookman, 2007.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, J.S.; BRUNS, R.E.. **Planejamento e otimização de experimentos**. Porto Alegre: Editora Bookman, 2010.

BRENNER, A. **Electrodeposition of Alloys**. Academic Press, New York, 1963.

ES-SALAH, K.; KEDDAMB, M.; RAHMOUNIA, K.; SRHIRI, A.; TAKENOUTI, H. **Aminotriazole as corrosion inhibitor of Cu-30Ni alloy in 3% NaCl in presence of ammoniac**. *Electrochimica Acta*, 2004, 49, p. 2771-2778.

FABRI MIRANDA, F. J., BARCIA, O.E., DIAZ, S. L., MATTOS. R., WIART, R., (1996), **“Electrodeposition of Zn-Ni alloys in sulfate electrolytes”** *Electrochemical Acta* Vol. 41, pp. 104-1049

GENTIL, V.. **Corrosão**. Rio de Janeiro, LTC, 1996. p. 01-55.

HAMMAMI, O., DHOUBI, L., TRIKI, E., (2009), **“Influence of Zn-Ni alloy electrodeposition techniques on the coating corrosion behaviour in chloride solution”**, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 203 pp. 2863-2870.

KONOSU, S.. **Effect of heat history on initial toughness of carbon-0.5% Molybdenum Steel.** Engineering Failure Analysis, 1995, 2, p. 151-158.

MERÇON, F.; GUIMARÃES, P.I.C.; MAINIER, F.B.. **Corrosão: um exemplo usual de fenômeno químico.** Química nova na escola. N° 19, maio 2004.

NAGEL, S.R.. **Advanced Chemical Physycs.** Vol 5, Wiley, New York, 1982.

PRASAD, S. **Tese do concurso para professor titular.** Departamento de engenharia química, A Universidade Federal de Campina Grande, Brasil, 1996

PRASAD, S.. **Eletrodeposição de camadas de liga níquel-tungstênio e determinação de níquel por voltametria de onda quadrada.** Tratamento de Superfície, 1993, 58 p.23-28.

SANTANA, R.A.C.; PRASAD, S.; CAMPOS, A.R.N.; ARAUJO, F.O.; SILVA, G.P.; LIMA-NETO, P.. **Electrodeposition and corrosion behaviour of a Ni-W-B amorphous alloy.** Journal of Applied Electrochemistry., 2006, 36,p p.105-113.

SANTANA, R.A.C.. **Otimização do processo de eletrodeposição das ligas Co-Mo e Ni-Co-Mo para mistigar o efeito da corrosão.** Tese. Departamento de engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande. Brasil, 2007.

WEST, J. M.. **Electrodeposition and corrosion processes.** 2 ed. New York, 1970, p. 206.

WOLYNEC S.. **Técnicas eletroquímicas em corrosão.** São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2003.

YOUNES-METZLER, O.; ZHU, L.; GILEADI, E.. **The anomalous codeposition of tungsten in the presence of nickel.** Electrochimica Acta, 2003, 48, p. 2551-2562.