



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**SARA CRISTINA SILVA**

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE PARÂMETROS OPERACIONAIS NA  
ELETRODEPOSIÇÃO DE LIGAS DE Zn-Ni**

**ESTUDY OF THE INFLUENCE OF OPERATIONAL PARAMETERS ON  
ELECTRODEPOSITION OF Zn-Ni ALLOYS**

**CAMPINAS**

**2017**

SARA CRISTINA SILVA

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE PARÂMETROS OPERACIONAIS NA  
ELETRODEPOSIÇÃO DE LIGAS DE Zn-Ni**

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Mestra em Engenharia Química.

**Orientador:** Prof. Dr. Ambrósio Florêncio de Almeida Neto.

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELA ALUNA SARA CRISTINA SILVA E ORIENTADA PELO PROF. DR. AMBRÓSIO FLORÊNCIO DE ALMEIDA NETO

CAMPINAS

2017

**Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s):** CNPq, 130947/2015-6

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura  
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

Si38e Silva, Sara Cristina, 1990-  
Estudo da influência de parâmetros operacionais na eletrodeposição de ligas de Zn-Ni / Sara Cristina Silva. – Campinas, SP : [s.n.], 2017.

Orientador: Ambrósio Florêncio de Almeida Neto.  
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Eletrodeposição. 2. Revestimentos de metal. 3. Corrosão. I. Almeida Neto, Ambrósio Florêncio de, 1979-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Study of operational parameters influency in the electrodeposition of zn-ni alloys

**Palavras-chave em inglês:**

Electrodeposition

Metal coatings

Corrosion

**Área de concentração:** Ciência e Tecnologia de Materiais

**Titulação:** Mestra em Engenharia Química

**Banca examinadora:**

Ambrósio Florêncio de Almeida Neto [Orientador]

Maria Regina Wolf Maciel

Elizabeth Fátima de Souza

**Data de defesa:** 21-11-2017

**Programa de Pós-Graduação:** Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Sara Cristina Silva e aprovada em 21 de novembro de 2017 pela banca examinadora constituída pelos(as) doutores(as):

Prof. Dr. Ambrósio Florêncio de Almeida Neto – Orientador

Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel – FEQ/UNICAMP

Profa. Dra. Elizabeth Fátima de Souza – PUC Campinas

A Ata da Defesa com as assinaturas dos membros da Comissão Examinadora encontra-se no processo de vida acadêmica da aluna.



Aos meus queridos pais, Marilda e Donisete.

## AGRADECIMENTOS

À Deus, por todas as oportunidades confiadas a mim.

Ao Prof. Dr. Ambrósio Florêncio de Almeida Neto pela orientação, disponibilidade, generosidade e paciência. Pela oportunidade de desenvolver este projeto. Por valorizar não só a minha formação como pesquisadora como também meu senso de cidadania.

Aos meus pais, Donisete e Marilda, pelo imenso apoio. Por acreditarem em mim e na minha capacidade. Sua solidez e amor fazem com que eu queira ser uma pessoa melhor a cada dia.

Às minhas irmãs, simplesmente porque sou grata pela existência delas todos os dias. E pelos presentinhos que elas me trazem, que fazem da minha vida mais alegre (Beatriz, Ana Lúcia e Vitor).

Ao Rômulo, por todo o carinho, dedicação, incentivo e paciência. Por compreender os meus erros e valorizar os meus acertos. Pelo imenso companheirismo que tornou essa caminhada infinitamente mais leve.

Aos meus queridos colegas de trabalho e amigos Mariana, Thayane, Letícia, Victor, Lorrane e Daniela que fizeram do nosso laboratório uma segunda casa e me ajudaram com seus conhecimentos sempre que necessário.

Um agradecimento especial à Thayane e Letícia por dividirem experiências tão felizes, pela afinidade familiar e pelos bons conselhos.

Aos colegas de curso Raul, Thaynara, Maíra, Vinícius, Henrique e Lucas pela amizade durante esses anos.

Ao colega de trabalho Thales, que dividiu um pouco dessa experiência comigo, sempre bem-vindo com suas perguntas e observações inteligentes.

Aos amigos de coração Diego e Izabela pelo suporte oferecido com tanto carinho sempre que necessário.

A todos os professores com os quais pude lembrar e estudar novos temas na área da engenharia química e por dividirem seus conhecimentos com tamanha excelência.

À Faculdade de Engenharia Química e a todos os seus funcionários pelos serviços prestados.

Ao CNPQ pelo apoio financeiro.

“Por vezes, quando reflito sobre as tremendas consequências que resultam das pequenas coisas... Fico tentado a pensar que não há pequenas coisas”.

Bruce Barton

## RESUMO

Entre os métodos de proteção que aumentem a durabilidade das estruturas por meio da redução da taxa de corrosão, as ligas metálicas são amplamente empregadas como revestimento de materiais de interesse no intuito de isolá-los do meio corrosivo. As ligas de Zn-Ni, quando comparadas com o recobrimento de zinco puro, apresentam significativas melhorias das propriedades mecânicas e térmicas, além de serem até seis vezes mais resistentes à corrosão. Esses revestimentos podem ser obtidos por diferentes processos, dentre eles a eletrodeposição se mostra particularmente interessante, uma vez que permite bom controle de características importantes, como a espessura do recobrimento, a composição química e a morfologia dos revestimentos metálicos. Este trabalho teve como objetivo principal o estudo da influência da densidade de corrente elétrica, temperatura e concentrações de Zn e Ni no banho eletrolítico sobre a eficiência de deposição de ligas de Zn-Ni, assim como sobre sua morfologia, aderência, composição elementar, cristalinidade e resistência à corrosão. Os ensaios de eletrodeposição se iniciaram com a preparação do cátodo, seguida do preparo do banho eletrolítico e, por fim, a eletrodeposição da liga de modo galvanostático. O banho eletrolítico foi composto por ZnSO<sub>4</sub>, sulfato de zinco, NiSO<sub>4</sub>, sulfato de níquel, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub>, citrato de amônio e Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, borato de sódio, e pH igual a 6. Foram analisadas a massa e a espessura dos revestimentos, assim como a morfologia da superfície e a composição química. Para o estudo da influência da temperatura, corrente elétrica e concentrações de zinco e níquel no banho sobre a eficiência de deposição, foram realizados dois planejamentos fatoriais de dois níveis com três pontos centrais cada. Posteriormente, empregou-se o método estatístico da superfície de resposta para o aumento da eficiência pela variação da corrente elétrica e das concentrações de Zn e Ni. Ligas com boa aderência ao substrato e com coloração cinza claro foram obtidas. Os testes de corrosão e impedância eletroquímica apresentaram bons resultados de resistência à corrosão, indicando um conjunto de parâmetros para um bom desempenho anticorrosivo de liga de Zn-Ni, em uma faixa de  $4,4 \text{ mA/cm}^2 \leq \text{Corrente} \leq 28,5 \text{ mA/cm}^2$ ,  $0,228 \text{ mol/L} \leq \text{Zn}^{2+} \leq 0,348 \text{ mol/L}$  e  $0,0352 \text{ mol/L} \leq \text{Ni}^{2+} \leq 0,045 \text{ mol/L}$ .

**Palavras-chave:** Liga de Zn-Ni, Eletrodeposição, Eficiência de deposição, Revestimentos metálicos, Corrosão.

## ABSTRACT

Among protection methods that increase the durability of structures by reducing the corrosion rate, metal alloys are widely used as coating materials in order to isolate them from the corrosive environment. The Zn-Ni alloys, when compared to the pure zinc coating, show significant improvements in mechanical and thermal properties, and are up to six times more resistant to corrosion. Different processes can obtain these coatings, among them the electrodeposition is particularly interesting, since it allows good control of important characteristics such as coating thickness, chemical composition and the surface morphology. This work aimed the evaluation of electric current density, temperature and Zn and Ni concentrations at electrolytic bath effects on the current efficiency of Zn-Ni alloys, as well as their morphology, elemental composition, crystallinity and corrosion resistance. The electrodeposition tests begin in the preparation of the cathode, followed by the preparation of the electrolytic bath and, finally, the electrodeposition of the alloy in a galvanostatic way. The bath content was ZnSO<sub>4</sub>, zinc sulfate, NiSO<sub>4</sub>, nickel sulfate, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub>, ammonium citrate, and Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, sodium borate, and its pH equal to 6. The mass and the thickness of the coatings were analyzed, as well as the surface morphology and chemical composition. In order to study the influence of temperature, electric current and zinc and nickel concentrations in the bath on the current efficiency, two factorial design of two levels with three central points each were performed. Afterwards, the statistical method of response surface was used to optimize the efficiency by the variation of the electric current and the concentrations of Zn and Ni. Alloys with good adhesion to the substrate and with light gray staining were obtained. Corrosion and electrochemical impedance tests showed good results of corrosion resistance, pointing a set of parameters for a good anticorrosion performance of Zn-Ni alloys, in a range of  $4,4 \text{ mA/cm}^2 \leq \text{Current} \leq 28,5 \text{ mA/cm}^2$ ,  $0,228 \text{ mol/L} \leq \text{Zn}^{2+} \leq 0,348 \text{ mol/L}$  and  $0,0352 \text{ mol/L} \leq \text{Ni}^{2+} \leq 0,045 \text{ mol/L}$ .

**Keywords:** Zn-Ni alloy, Electrodeposition, Current efficiency, Metallic coatings, Corrosion.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Representação das etapas da eletrodeposição (Adaptado de GREEF et al., 1990).	24
Figura 2: Representação gráfica da lei de Tafel (Adaptado de WOLYNEC, 2003).	35
Figura 3: Esquema de sistema de medições com potenciostato (GENTIL, 2007).	36
Figura 4: Modelo de Grahame para a dupla camada elétrica (Adaptado de BRETT e BRETT, 1993).	37
Figura 5: Representação do diagrama de Nyquist.	38
Figura 6: Fotografias do substrato antes (A) e após (B) tratamento mecânico.	47
Figura 7: Esquema da montagem experimental	49
Figura 8: Esquema da célula de corrosão.	57
Figura 9: Espécies de Zn (A) e Ni (B) em função do pH para o experimento +1+1 do Planejamento 2.	60
Figura 10: Espécies de Zn (A) e Ni (B) em função do pH para o experimento -1-1 do Planejamento 2.	60
Figura 11: Espécies de Zn (A) e Ni (B) em função do pH para o experimento -1-1 do Planejamento 3.	60
Figura 12: Espécies de Zn (A) e Ni (B) em função do pH para o experimento +1+1 do Planejamento 3.	61
Figura 13: Gráfico de Pareto para o planejamento 1.	63
Figura 14: Fotografia da liga de Zn-Ni com baixa aderência obtida a 200 mA, 40°C, 0,17 mol/L de Zn e 0,03 mol/L Ni.	63
Figura 15: Fotografia de uma liga de Zn-Ni com boa aderência.	64
Figura 16: Gráfico de Pareto para os efeitos do planejamento 2.	66
Figura 17: Superfície de resposta da Conc. de Ni versus Conc. Zn versus Efic. de deposição para o planejamento 2.	66
Figura 18: Superfície de resposta da Conc. de Ni versus Corrente versus Efic. de deposição para o planejamento 2.	67
Figura 19: Superfície de resposta da Conc. de Zn versus Corrente versus Efic. de deposição para o planejamento 2.	67
Figura 20: Relação entre valores observados de eficiência de deposição e valores preditos.	71
Figura 21: Gráfico de probabilidade normal dos resíduos.	71
Figura 22: Relação entre valores preditos pelo modelo e os resíduos.	72

Figura 23: Eficiência de deposição observada (□) e predita (○). .....	72
Figura 24: Relação entre a eficiência de deposição, ganho de massa e espessura para ensaio de eletrodeposição de liga de Zn-Ni. ....	73
Figura 25: Comparação dos parâmetros experimentais para obtenção de (a) ligas aderentes e, (b) ligas não aderentes, onde (■) corrente elétrica, (▲) concentração de zinco e (●) concentração de níquel. Todos os experimentos foram realizados à temperatura ambiente. ....	77
Figura 26: DRX para as amostras do planejamento 1.....	78
Figura 27: DRX para as amostras do planejamento 2. (A) Corrente de 100 mA e (B) Corrente de 300 mA. ....	79
Figura 28: Micrografia da superfície da liga obtida a 40°C e 200 mA aumentada 10000 vezes .....	79
Figura 29: Micrografia da superfície da liga obtida a 20°C e 100 mA aumentada 10000 vezes .....	80
Figura 30: Micrografia da superfície da liga obtida a 100 mA e 60°C aumentada 10000 vezes. ....	81
Figura 31: Micrografia da superfície da liga obtida a 300 mA e 20°C aumentada 5000 vezes. ....	82
Figura 32: Micrografias da superfície da liga obtida a 300 mA, 0,23 mol/L de Zn e 0,04 mol/L de Ni aumentadas 500 e 1500 vezes. ....	83
Figura 33: Micrografia da superfície da liga obtida a 300 mA, 0,23 mol/L de Zn e 0,02 mol/L de Ni aumentada 1500 vezes. ....	84
Figura 34: Micrografia da superfície da liga obtida a 100 mA, 20°C, 0,17 mol/L ZnSO <sub>4</sub> e 0,03 mol/L NiSO <sub>4</sub> aumentada 10000 vezes. ....	85
Figura 35: Micrografia da superfície da liga obtida a 100 mA, 20°C, 0,11 mol/L ZnSO <sub>4</sub> e 0,02 mol/L NiSO <sub>4</sub> aumentada 5000 vezes. ....	85
Figura 36: Micrografia da superfície da liga obtida a 100 mA, 20°C, 0,11 mol/L ZnSO <sub>4</sub> e 0,04 mol/L NiSO <sub>4</sub> aumentada 5000 vezes. ....	86
Figura 37: Mapeamento dos possíveis elementos químicos na amostra obtida a 100 mA, 20°C, 0,17 mol/L ZnSO <sub>4</sub> e 0,03 mol/L NiSO <sub>4</sub> . Em verde: zinco e vermelho: níquel. ....	87
Figura 38: Micrografia da superfície da liga obtida a 65 mA, 0,2878 mol/L de Zn e 0,0352 mol/L de Ni aumentada 5000 vezes. ....	88
Figura 39: Micrografia da superfície da liga obtida a 65 mA, 0,2878 mol/L de Zn e 0,0352 mol/L de Ni aumentada 1500 vezes. ....	88

Figura 40: Mapeamento dos possíveis elementos químicos na amostra obtida a 65 mA, 0,2878 mol/L ZnSO <sub>4</sub> e 0,0352 mol/L NiSO <sub>4</sub> . Em verde: zinco e vermelho: níquel. ....	89
Figura 41: Curvas de polarização para as ligas (+1+1-1), (-1+1-1), (-1-1-1) e (-1,7-0-0) que podem sofrer passivação. ....	93
Figura 42: Diagramas de Nyquist para ligas Zn-Ni obtidas no planejamento 2, imersas em solução de 3,5% NaCl. ....	95
Figura 43: Diagramas de Nyquist para ligas Zn-Ni obtidas no planejamento 3, imersas em solução de 3,5% NaCl. ....	96



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Resultados selecionados da revisão bibliográfica acerca de dados de corrosão para ligas de Zn-Ni. ....	46
Tabela 2: Faixa de trabalho para o planejamento 1. ....	52
Tabela 3: Faixa de trabalho para o planejamento 2. ....	52
Tabela 4: Faixa de trabalho para o planejamento 3. ....	54
Tabela 5: Eficiências de deposição obtidas para o planejamento 1. Desvio padrão para $\epsilon$ de 3,23%. ....	61
Tabela 6: Eficiências de deposição obtidas para o Planejamento 2. ....	65
Tabela 7: Eficiências de deposição obtidas através do deslocamento. ....	69
Tabela 8: Eficiências de deposição obtidas para o planejamento 3. ....	69
Tabela 9: Resultado do teste de aderência para as ligas do planejamento 1 (corrente elétrica versus temperatura). Ligas aderentes com destaque em cinza. ....	74
Tabela 10: Resultado do teste de aderência para as ligas do planejamento 2 (corrente elétrica versus concentração de Zn e Ni). Ligas aderentes com destaque em cinza. ....	75
Tabela 11: Resultado do teste de aderência para as ligas do planejamento de otimização (corrente elétrica versus concentração de Zn e Ni). Ligas aderentes com destaque em cinza. ....	75
Tabela 12: Resultados dos testes de corrosão para o planejamento 1, obtido para solução de NaCl 0,58%. ....	90
Tabela 13: Resultados dos testes de corrosão para o planejamento 2, obtidos para solução de NaCl 3,5%. ....	91
Tabela 14: Resultados dos testes de corrosão para o planejamento 3 de otimização dos parâmetros, obtidos para solução de NaCl 3,5%. ....	92
Tabela 15: Resultados dos testes de corrosão para os deslocamentos da MSR, obtidos para solução de NaCl 3,5%. ....	92
Tabela 16: Resultados dos testes de corrosão para novo planejamento, obtidos para solução de 0,01 mol/L HNO <sub>3</sub> . ....	93
Tabela 17: Resultados dos testes de corrosão para novo planejamento, obtidos para solução de 0,01 mol/L NaOH e 3,5% NaCl. ....	94

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DC	Eletrodeposição por corrente direta
DRX	Difração de raios X
EDS	Energia dispersiva de raios X
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
FEM	Força eletromotriz
IHP	Plano interno de Helmholtz
MET	Microscópio eletrônico de transmissão
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
MSR	Metodologia das superfícies de resposta
OHP	Plano externo de Helmholtz
PC	Eletrodeposição por corrente pulsada
PCC	Planejamento composto central
PRC	Eletrodeposição por corrente pulsada reversa

## LISTA DE SÍMBOLOS

$a$	Atividade da espécie
$b_j$ e $b_z$	Coefficientes do modelo para os fatores $j$ e $z$
$C_{dc}$	Capacitância da dupla camada elétrica (F)
$C_{Ni}$ e <i>Conc. Ni</i>	Concentração de níquel (mol/L)
$C_{Zn}$ e <i>Conc. Zn</i>	Concentração de zinco (mol/L)
$E$	Potencial do sistema observado (V)
$E^0$	Potencial padrão (V)
$E_{ânodo}$	Potencial do ânodo (V)
$E_{cátodo}$	Potencial do cátodo (V)
$E_{corr}$	Potencial de corrosão (V)
$E_{pilha}$	Potencial da pilha (V)
$F$	Constante de Faraday (96485 C/mol)
$i$	Corrente elétrica (A)
$i_a$	Corrente anódica (A)
$i_c$	Corrente catódica (A)
$i_{corr}$	Corrente de corrosão (A)
$i_{ox}$	Corrente de oxidação (A)
$i_{red}$	Corrente de redução (A)
$I_{corr}$	Densidade de corrente de corrosão (mA/cm <sup>2</sup> )
$I$	Densidade de corrente elétrica (mA/cm <sup>2</sup> )
$k$	Número de variáveis estudadas
$M$	Átomo metálico genérico
$m$	Massa eletrodepositada (g)
$M$	Massa atômica (g/mol)
$M^{n+}$	Íon metálico genérico
$n$	Número de elétrons
$q$	Carga elétrica (C)
$R$	Constante universal dos gases (J/(K.mol))
$r_0$	Valor real da variável no ponto central
$r_j$	Valor real da variável $j$
$T$	Temperatura (K)

$t$	Tempo da eletrodeposição (s)
$x_1$ e $x_2$	Valores codificados dos fatores 1 e 2
$x_j$	Valor codificado da variável j
$ Z $	Magnitude de impedância ( $\Omega/\text{cm}^2$ )
$Z_{re}$	Impedância parte real ( $\Omega/\text{cm}^2$ )
$Z_{im}$	Impedância parte imaginária ( $\Omega/\text{cm}^2$ )
$\beta$	Coeficiente de transferência
$\Delta G$	Energia de Gibbs (J)
$\Delta r$	Variação real do fator
$\Delta x$	Deslocamento codificado do fator
$\varepsilon$	Eficiência de deposição (%)
$\eta$	Sobretensão ou sobrepotencial (V)

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	19
2. OBJETIVOS .....	21
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	22
3.1. Eletrodeposição .....	22
3.2. Formação da estrutura metálica .....	23
3.2.1. Composição do banho eletrolítico .....	24
3.2.2. Parâmetros operacionais .....	26
3.3. Corrosão .....	29
3.3.1. Polarização .....	32
3.3.1.1. Polarização por concentração .....	33
3.3.1.2. Polarização por ativação .....	33
3.3.1.3. Polarização ôhmica .....	35
3.3.2. Princípios de funcionamento do potenciostato.....	35
3.3.3. Dupla camada elétrica e espectroscopia de impedância eletroquímica .....	36
3.4. Estudos sobre a liga de Zn-Ni .....	38
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	47
4.1. Ensaio de eletrodeposição.....	47
4.1.1. Preparação do substrato .....	47
4.1.2. Especificação metálica.....	48
4.1.3. Banho eletrolítico .....	48
4.1.4. Procedimento experimental.....	49
4.1.5. Eficiência de deposição.....	50
4.1.6. Planejamento estatístico.....	50
4.1.6.1. Otimização da eficiência de deposição utilizando a metodologia das superfícies de resposta.....	53
4.1.7. Análises qualitativas .....	55
4.1.7.1. Microscopia Eletrônica de Varredura e Energia Dispersiva de Raios X (EDS) .....	55
4.1.7.2. Difração de Raios X (DRX).....	55
4.2. Testes de aderência .....	55
4.3. Ensaio de corrosão .....	56

4.4.	Ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica.....	58
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	59
5.1.	Especiação metálica.....	59
5.2.	Planejamentos fatoriais.....	61
5.2.1.	Efeito da temperatura.....	61
5.2.2.	Efeito da corrente elétrica e das concentrações.....	64
5.2.3.	Aperfeiçoamento dos parâmetros de eletrodeposição.....	68
5.2.4.	Ajuste de modelo não linear.....	70
5.3.	Características da liga de Zn-Ni.....	73
5.3.1.	Espessura e aderência.....	73
5.3.2.	Cristalinidade.....	78
5.3.3.	Morfologia.....	79
5.4.	Análise dos ensaios de corrosão.....	89
5.5.	Análise dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica.....	94
6.	CONCLUSÃO.....	98
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	100
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	101

## 1. INTRODUÇÃO

A corrosão é um processo natural de deterioração que submete toneladas de materiais ao desuso todo ano. Esta degradação contínua se dá pela interação química ou eletroquímica do material com o meio em que se encontra (GENTIL, 2007). Praticamente todos os ambientes são corrosivos em algum grau, eles podem apresentar condições severas como em ambientes industriais ou não, como em áreas rurais (FONTANA, 1986). Além do custo direto que este fenômeno gera, deve-se considerar com igual atenção o seu custo indireto. Ele contabiliza a depreciação dos recursos naturais para repor os materiais prejudicados, a energia gasta em tais processos, o tempo perdido na reposição de peças ou equipamentos, o risco à segurança das pessoas, entre outros.

Os processos corrosivos podem ser rápidos ou lentos. A velocidade depende basicamente da agressividade do meio corrosivo e da resistência do material atacado (UHLIG, 1971). Desta forma, devem ser considerados métodos de proteção que aumentem a durabilidade das estruturas por meio da redução da taxa de corrosão. As ligas metálicas são amplamente empregadas como revestimentos de materiais de interesse com o intuito de isolá-los do meio corrosivo. Esses revestimentos podem ser obtidos por diferentes processos, dentre eles a eletrodeposição se mostra particularmente interessante, uma vez que permite bom controle de características importantes como a espessura do recobrimento, a composição química e a morfologia dos revestimentos metálicos (BYK *et al.*, 2008; CONDE *et al.*, 2011).

Apesar dos revestimentos de zinco puro serem ainda amplamente empregados para a proteção de aços, a opção zinco-liga se mostra cada vez mais viável de acordo com os avanços nas melhorias das características das ligas e dos seus meios de obtenção (ALFANTAZI *et al.*, 1997; CHANG *et al.*, 2009; FASHU *et al.*, 2014; JING-YIN *et al.*, 2006; LEE e KIM, 2000). A liga de Zn-Ni pode ser considerada como a mais bem sucedida dentre as ligas de zinco e sua aplicação tem se expandido significativamente nas últimas décadas (FRATESI e ROVENTI, 1996; JING-YIN *et al.*, 2006). Ela pode ser encontrada atualmente como revestimento de peças nos setores de automobilismo, eletrônicos, aviação, parafusos *etc.*, e é vista como alternativa segura e viável para a substituição de ligas tóxicas de cádmio (ALFANTAZI *et al.*, 1997; CONDE *et al.*, 2011; CROTTY, 1996; WILCOX e GABE, 1993).

Revestimentos de cádmio são utilizados para conferir aos substratos maior resistência à corrosão e podem ser encontrados em diversos componentes e peças para aplicações industriais. É um revestimento que oferece proteção ao aço, uma vez que apresenta

potencial de redução menos negativo. Ele pode ser encontrado em ambientes fortemente corrosivos como plataformas de petróleo *offshore* e como revestimento de peças de aeronaves. Apesar de ainda ser um metal muito utilizado no mundo, suas características tóxicas e carcinogênicas e seus efeitos negativos e cumulativos no ambiente têm levado países a restringirem seu uso. Desta forma, muitos autores (ALFANTAZI *et al.*, 1997; ASHASSI-SORKHABI *et al.*, 2001; CONDE *et al.*, 2011; FRATESI e ROVENTI, 1996; LEE e KIM, 2000; WILCOX e GABE, 1993) acreditam que as ligas de Zn-Ni têm potencial para substituir os revestimentos de cádmio em todas as suas aplicações devido às melhorias anticorrosivas e características mecânicas que vem sendo obtidas.

As ligas de Zn-Ni, quando comparadas com o recobrimento de zinco puro, apresentam significativas melhorias das propriedades mecânicas (dureza, ductilidade e soldabilidade) e térmicas, além de serem até seis vezes mais resistentes à corrosão (BROOKS e ERB, 2001; CROTTY, 1996). A sua resistência à corrosão está ligada principalmente à quantidade de níquel na liga, morfologia da superfície, fases formadas e parâmetros estruturais, como adesão, textura e imperfeições da estrutura cristalina (BELTOWSKA-LEHMAN *et al.*, 2002).

Na eletrodeposição, a manipulação de parâmetros como agitação mecânica, densidade de corrente elétrica, temperatura do banho, concentração dos reagentes, pH e presença de outros metais de transição, podem modificar e otimizar as características da camada eletrodepositada, produzindo ligas mais adequadas para diferentes tipos de aplicação, o que é de suma importância para aplicações industriais.

Neste método de obtenção de revestimentos, um parâmetro que deve ser aperfeiçoado é a eficiência de deposição. Inicialmente, por uma questão econômica, uma vez que ela mede a efetividade da corrente elétrica aplicada ao processo. Como também é um fator na determinação do tempo requerido para o depósito atingir determinada espessura, e assim, definir o escoamento da produção de uma instalação (BRENNER, 1963).



## 2. OBJETIVOS

Este trabalho teve como principal objetivo o estudo da influência da densidade de corrente, temperatura, concentrações de Zn e Ni no banho eletrolítico sobre a eficiência de deposição de ligas de Zn-Ni, assim como sobre sua morfologia, composição química, cristalinidade e resistência à corrosão. Além disso, objetivou-se otimizar a eficiência de deposição através do emprego do método estatístico de superfície de resposta, ainda não observado na literatura para as ligas de Zn-Ni. Para isto, as seguintes etapas foram realizadas:

1 - levantamento de parâmetros operacionais reportados pela literatura mais usados na eletrodeposição de ligas de Zn-Ni, como rotação do cátodo, densidade de corrente e temperatura;

2 - construção de planejamentos experimentais para auxiliar na definição dos experimentos e posteriormente nas conclusões;

3 - obtenção de ligas de Zn-Ni pela metodologia de eletrodeposição;

4 - emprego de métodos de análise qualitativa e quantitativa para caracterizar as ligas obtidas, quanto sua composição química, morfologia e cristalinidade;

5 - realização de testes de corrosão para avaliar o desempenho das ligas frente aos meios corrosivos comumente encontrados na rotina industrial e urbana e

6 - análise dos resultados obtidos e determinação de parâmetros ótimos de eletrodeposição para ligas de Zn-Ni, que apresentaram resistência à corrosão.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Eletrodeposição

Segundo GENTIL (2007), o processo de eletrodeposição é comumente utilizado, uma vez que viabiliza revestimentos em peças de geometria complexa com camadas cujas espessuras podem ser controladas pelos parâmetros operacionais do processo. Esta característica também se mostra economicamente favorável já que se pode obter finos revestimentos, que oferecem proteção adequada, evitando o excesso de metal eletrodepositado, o qual, muitas vezes, representa o maior custo de investimento.

PLETCHER e WALSH (1990) afirmaram que o objetivo da eletrodeposição é a produção de um depósito com boa aderência ao substrato e que possua as características mecânicas, químicas e físicas necessárias. Além disso, é de suma importância que o processo seja preditivo e reprodutível, para que o depósito formado esteja sempre dentro das especificações exigidas. Entretanto, muitos metais podem ser depositados com diferentes propriedades, pelas modificações no banho ou nos parâmetros operacionais. Desta forma, não é possível definir um único conjunto de parâmetros para eletrodepositar cada metal. Logo, os parâmetros dependerão, de certa forma, das propriedades desejáveis de cada revestimento.

Os principais componentes para realizar ensaios de eletrodeposição são:

- banho eletrolítico: solução contendo sais condutores, sais dos metais a serem depositados, complexante e aditivos;
- cátodo: substrato ou peça a ser revestida;
- ânodo: solúvel ou dissolvido no banho;
- cuba eletrolítica: recipiente inerte que contém o banho e
- potenciostato: fonte de energia elétrica capaz de imprimir corrente direta de forma ajustável.

Quando uma corrente é aplicada entre os eletrodos, os íons metálicos deixam a solução para serem depositados no cátodo. Na falta de reações paralelas, a eletrólise obedecerá à lei de Faraday e a quantidade de metal depositado é proporcional à quantidade de eletricidade passando através do eletrólito. Desta forma, um controle adequado da corrente aplicada permite um controle da espessura do revestimento. Na prática, são verificadas muitas reações paralelas à redução do metal, assim como a evolução do hidrogênio e do oxigênio, formação de sais básicos, reações de oxidação/redução, entre outras (GAILER e VAUGHAN, 1950).

### 3.2. Formação da estrutura metálica

O mecanismo da eletrodeposição envolve a redução de um cátion metálico da solução sobre a superfície do cátodo. Entretanto, é importante ressaltar que esse processo pode ser dividido em duas etapas. Inicialmente, a deposição dos cátions metálicos irá ocorrer sobre a superfície do substrato e após sua total cobertura, os cátions irão se depositar sobre os átomos da própria espécie. Desta forma, o primeiro passo é a formação de um núcleo da nova fase e, então, o seu crescimento em cristais com a estrutura característica deste metal.

Quando a superfície do substrato estiver totalmente revestida, o maior tempo e carga elétrica gastos no processo, de forma geral, serão direcionados para o espessamento desta camada em um depósito macroscópico. Apesar disto, a formação da primeira camada de metal é importante, já que ela determina a estrutura das camadas iniciais, diversos fatores como forma e número de cristais em crescimento, assim como influenciam a adesão ao substrato e as propriedades finais do depósito (GREEF *et al.*, 1990).

Em termos da termodinâmica, a nucleação, geralmente, é um processo energeticamente desfavorável e para ser alcançado necessita da aplicação de uma grande sobretensão no eletrodo. A densidade da nucleação é dependente do banho eletrolítico e se mostra muito sensível à densidade de corrente aplicada. O núcleo, uma vez formado, cresce rapidamente em baixos potenciais, e, considerando que a corrente se mantém constante, o potencial irá diminuir substancialmente uma vez que a nucleação ocorreu (PLETCHER e WALSH, 1990).

O crescimento dos cristais ocorre pela incorporação de átomos metálicos individuais na estrutura cristalina. PLETCHER e WALSH (1990) explicam que o novo átomo incorporado terá estabilidade energética se ele encontrar na estrutura cristalina uma posição onde poderá interagir com vários outros átomos já inseridos na estrutura. Portanto, é mais provável que átomos adsorvidos se difundam até posições mais favoráveis ou se dissolvam na solução outra vez.

Os itens a seguir descrevem, de uma forma geral, a trajetória para formação de um revestimento no processo de eletrodeposição:

- difusão, convecção ou migração de íons da solução até a superfície do eletrodo;
- transferência de elétrons;

- perda parcial ou completa da bainha de solvatação, resultando na formação de um átomo adsorvido à superfície;
  - difusão do átomo adsorvido através da superfície;
  - agrupamento de átomos adsorvidos para formar um núcleo;
  - incorporação de novos átomos na estrutura cristalina e
  - desenvolvimento das características cristalográficas e morfológicas do depósito.
- Estas etapas são ilustradas na Figura 1.

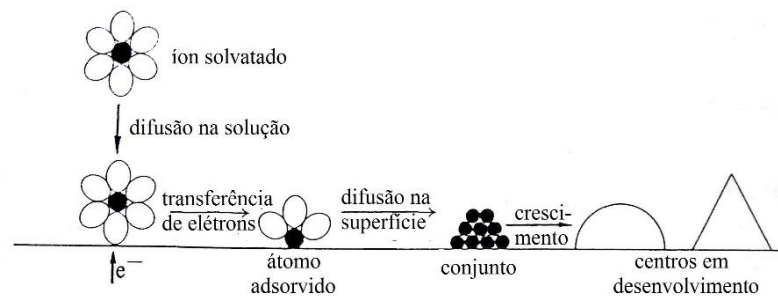


Figura 1 – Representação das etapas da eletrodeposição (Adaptado de GREEF *et al.*, 1990).

Segundo GAILER e VAUGHAN (1950), metais eletrodepositados são cristalinos por natureza e dependendo das condições de deposição, podem-se obter grãos pequenos ou grandes. Grãos menores são preferíveis, uma vez que apresentam, de maneira geral, maior resistência à corrosão, melhor uniformidade e maior adesão ao substrato, além do que, são mais adequados do ponto de vista estético. Os fatores principais que influenciam as características do depósito são a densidade de corrente, a concentração do eletrólito, a temperatura e o tipo de substrato.

### 3.2.1. Composição do banho eletrolítico

O banho é normalmente composto por uma mistura complexa de espécies solúveis dos metais a serem eletrodepositados, eletrólitos e aditivos que garantem que o depósito tenha as propriedades desejadas. A seguir, são listados os principais componentes do banho e suas funções.

- O íon metálico: o metal a ser depositado está presente na solução seja como um íon hidratado ou como um complexo.

- Eletrólitos: vários eletrólitos podem ser adicionados ao banho para elevar a condutividade do meio. Eles também podem desempenhar a função de controlar o pH, atuando como solução tampão, principalmente em sistemas onde o hidrogênio ou oxigênio estão envolvidos no cátodo ou no ânodo, respectivamente, uma vez que essas reações tendem a mudar o pH (PLETCHER e WALSH, 1990).

- Agentes complexantes: não só as moléculas de água, mas diversos ânions como o cianeto,  $\text{CN}^-$ , a hidroxila,  $\text{OH}^-$  e pirofosfato,  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , assim como outras moléculas ( $\text{NH}_3$ ) podem participar da camada de solvatação primária de íons, formando íons complexos. Essa substituição das moléculas de água pode levar à formação de complexos mais estáveis, pela diminuição do nível energético do conjunto (WOLYNEC, 2003). Quando o íon complexo e o complexante residual estão presentes em solução, o potencial de equilíbrio fica mais negativo do que o correspondente potencial de equilíbrio padrão do íon complexado por água (GAILER e VAUGHAN, 1950; PLETCHER e WALSH, 1990; WOLYNEC, 2003). Eles também são empregados para melhorar a capacidade do banho em eletrodepositar metais, propriedade também conhecida como *throwing-power*. A propriedade denominada *throwing-power* é basicamente a capacidade do banho em eletrodepositar metais. Ela é determinada pela condutância do eletrólito, a taxa de mudança do potencial do cátodo com a densidade de corrente e a eficiência de deposição do metal (GAILER; VAUGHAN, 1950). Na prática, a condutância não se mostra como um problema e o posicionamento adequado entre o eletrodo de trabalho e os ânodos ou mesmo a rotação do cátodo são empregados para minimizar um eventual baixo *throwing-power* do banho. É importante ressaltar, porém, que as partes do cátodo que estão mais próximas do ânodo ou do contra eletrodo são preferencialmente revestidas, uma vez que a densidade de corrente se concentra nessas partes (GAILER e VAUGHAN, 1950).

- Aditivos orgânicos: uma grande gama de moléculas orgânicas pode ser adicionada em baixas concentrações ao banho, para modificar a estrutura, morfologia e propriedades do depósito. Os seus mecanismos de ação raramente são conhecidos, sendo seu efeito consequência da sua própria adição ao banho ou por sua decomposição em substâncias distintas formadas nas reações dos eletrodos (GAILER e VAUGHAN, 1950). Aditivos são frequentemente capazes de se adsorverem à superfície do cátodo e em alguns casos, matéria orgânica pode ficar aderida ao depósito. Os aditivos podem ser classificados de acordo com o seguinte:

- *Abrilhantadores* – para que o depósito tenha brilho, a rugosidade microscópica do depósito deve ser baixa comparada ao comprimento de onda da luz incidente fazendo com que a luz seja mais refletida do que dispersada (GREEF *et al.*, 1990). É provável que os abrilhantadores modifiquem o processo de nucleação levando à formação de depósitos com grãos pequenos, o que confere essa característica de brilho da superfície (GAILER e VAUGHAN, 1950; PLETCHER e WALSH, 1990);

- *Niveladores de espessura* – quando o substrato apresenta cavidades ou ondulações, acredita-se que a espessura do revestimento nestas partes pode ser menor que em partes planas da peça. Os niveladores agem de forma a minimizar este problema, formando um depósito nivelado em uma escala macroscópica, pela sua adsorção em pontos onde haveria uma rápida deposição de metais. Assim, a adsorção do aditivo irá reduzir a transferência de elétrons naquela área, igualando os potenciais sobre a superfície (GAILER e VAUGHAN, 1950; PLETCHER e WALSH, 1990);

- *Modificadores de estrutura* – estes aditivos mudam a estrutura dos depósitos e podem modificar até mesmo a orientação preferencial dos grãos ou o tipo de estrutura. Alguns são utilizados para otimizar algumas propriedades do depósito e outros para diminuir a tensão contida no material. O ácido bórico, por exemplo, comumente utilizado em banhos ácidos na deposição de zinco e níquel, é adsorvido na superfície do cátodo afetando processos interfaciais. Nesse caso, ele diminui a área ativa do eletrodo, suprimindo a evolução de hidrogênio, além de também interferir na deposição de zinco e níquel (CONRAD *et al.*, 2015);

- *Surfactantes* – são utilizados para acelerar o desprendimento de bolhas de hidrogênio da superfície do cátodo. Durante a eletrodeposição, o hidrogênio está frequentemente envolvido em reações paralelas à deposição do metal, podendo ficar preso na estrutura levando à fragilização por hidrogênio do material. Particularmente para este caso de ligas de Zn-Ni, não houve necessidade de surfactantes uma vez que não foi observada bolhas de hidrogênio na estrutura depois de análises do MEV.

### 3.2.2. Parâmetros operacionais

#### *pH*

O pH do banho é um parâmetro essencial no desempenho da eletrodeposição da liga metálica. Ele atua no equilíbrio de diversas reações, apresenta grande influência no potencial

da reação de evolução do hidrogênio e influencia na determinação dos complexos presentes no banho. A evolução de hidrogênio é uma reação catódica que acontece paralelamente à redução dos metais, e, se favorecida, pode agir na redução da eficiência de deposição do processo, na fragilização da liga, no aumento de bolhas adsorvidas na superfície durante o processo, em propriedades do revestimento, entre outros (MARINHO *et al.*, 2002).

O pH também mostra forte influência no desempenho anticorrosivo da liga metálica já eletrodepositada. Marcel Pourbaix desenvolveu um método gráfico que relaciona o potencial de equilíbrio do metal e dos seus possíveis compostos em função da atividade dos íons hidrogênio ( $H^+$ ) na solução em que está em contato, apresentando a possibilidade de prever as condições sob as quais pode haver corrosão, passivação ou imunidade. Os diagramas de Pourbaix, como são conhecidos, descrevem possíveis reações que podem acontecer entre o metal e íons de hidrogênio ou hidroxilas na solução à 25°C e 1 atm em determinado potencial e pH (GENTIL, 2007).

BARCELÓ *et al.* (1994) estudaram as propriedades das ligas Zn-Ni utilizando banhos com amônio e concluíram que o pH teve forte influência no aumento da composição de Ni na liga. O melhor revestimento obtido foi utilizando pH na faixa de 5,5 e 5,7. CHASSAING e WIART (1992) e MIRANDA *et al.* (1997), que realizaram a eletrodeposição de ligas de Zn-Ni utilizando banhos de sulfato e cloreto, respectivamente, chegaram a conclusões semelhantes acerca do pH.

### ***Substrato***

GAILER e VAUGHAN (1950) afirmaram que substratos devidamente polidos e limpos favorecem a formação de grãos pequenos e com menor porosidade. Desta forma, a rugosidade ou a presença de impurezas na superfície podem afetar o brilho, a adesão e a proteção anticorrosiva do revestimento. Assim, um polimento da superfície e uma limpeza adequada de óxidos e gorduras se mostram como processos imprescindíveis no tratamento prévio do substrato. Em qualquer superfície metálica as forças interatômicas não estão equilibradas, existindo então uma tendência de atrair ou repelir moléculas do meio (GAILER; VAUGHAN, 1950). Como uma forma de minimizar essa tensão, os átomos da superfície podem reagir com o meio formando óxidos que ficam aderidos à superfície, ou então, podem ser cobertos em parte ou totalmente por um filme de material adsorvido. Óxidos e impurezas devem ser removidos inicialmente para que não comprometam o revestimento, podendo armazenar oxigênio, moléculas de água, microrganismos entre outros. O método a ser empregado depende

da natureza e complexidade do substrato, dentre eles estão o jateamento de areia, lixas, escovas de aço e tambor rotativo com abrasivos. Um tratamento químico com ácido sulfúrico, clorídrico ou fosfórico pode ser utilizado para remover os óxidos aderidos em partes de difícil acesso. Já um tratamento de limpeza alcalino promove uma remoção rápida de impurezas e gorduras e pode ser enxaguado sem deixar traços de solução na peça.

### ***Temperatura***

A temperatura pode ser utilizada como um fator que favorece a difusão dos íons no banho. Uma vez com mais energia, os íons ganham maior mobilidade. Entretanto, altas temperaturas contribuem para o aumento da taxa de crescimento dos cristais, assim, um depósito esponjoso grosseiro pode se formar (FASHU *et al.*, 2014; GAILER; VAUGHAN, 1950). FASHU *et al.* (2014) relataram que ligas de Zn-Ni obtidas sob temperaturas de 40°C apresentaram grãos pequenos e mais uniformes em relação às obtidas sob 55 e 70°C, que, por sua vez, apresentaram estruturas nodulares e revestimento rugoso.

### ***Densidade de corrente elétrica***

A densidade de corrente elétrica também pode ser vista como um parâmetro cinético importante, ela exerce forte influência em diversos fatores na eletrodeposição. Em relação ao tamanho do grão formado durante o processo de eletrodeposição, sob baixas densidades de corrente, os íons se depositam mais lentamente no cátodo e a taxa de crescimento dos cristais é maior que a taxa de formação dos núcleos. Conseqüentemente, o depósito deve apresentar grãos maiores. Entretanto, com elevadas densidades de corrente, a taxa de formação dos núcleos é maior em relação à taxa de crescimento dos cristais individuais e grãos mais finos são obtidos. No entanto, se a corrente é muito alta, a taxa de deposição pode exceder a taxa de difusão dos íons no banho e como meio do sistema manter a corrente elétrica, os íons percorrem o menor caminho entre o depósito em formação e o meio da solução, formando estruturas semelhantes a pinheiros, denominada de formação dendrídica (CALLISTER JR. e RETHWISCH, 2012). Além disso, a corrente que não está sendo utilizada no processo de deposição, pode alimentar reações como a evolução do hidrogênio, levando ao aparecimento de bolhas características desta reação (GAILER e VAUGHAN, 1950; PLETCHER e WALSH, 1990). Neste último caso, a formação das bolhas interfere na deposição do metal, produzindo uma estrutura esponjosa ou levando à fragilização por hidrogênio do revestimento. GAILER e VAUGHAN (1950) ainda explicaram que a evolução do hidrogênio eleva o pH do banho, fazendo com que ocorra a



deposição de compostos básicos no substrato, o que, por sua vez, provoca o desenvolvimento de novos núcleos e um depósito de grãos muito finos e escuros (“queimados”) que possui baixa aderência. De forma análoga, se a concentração dos íons metálicos no banho é baixa e a densidade de corrente alta, a limitação da reação pela difusão dos íons na solução pode resultar na formação de estruturas esponjosas ou dendrídica, apresentando os problemas já descritos, relacionados ao hidrogênio. Uma forma de atenuar esse problema é a agitação do banho, facilitando a homogeneização das concentrações (GAILER e VAUGHAN, 1950).

### 3.3. Corrosão

Autores consagrados na área de materiais e de corrosão (CALLISTER JR. e RETHWISCH, 2012; FONTANA, 1986; GENTIL, 2007; GREEF *et al.*, 1990; UHLIG, 1971), estimam uma perda bilionária anual, devido aos efeitos da corrosão sobre metais e outros materiais utilizados pelo homem. A degradação dos metais é contínua, uma vez que praticamente todos os ambientes são corrosivos em algum grau, como parques industriais, ambientes urbanos ou rurais. Embora a corrosão seja inevitável, o seu custo pode ser reduzido consideravelmente. Os meios de proteção utilizados, geralmente tem custo definitivamente menor quando comparado ao custo de reposição da peça como, por exemplo, a utilização de um anodo de magnésio para proteção catódica de um tanque de água quente.

FONTANA (1986) define corrosão como sendo a destruição ou deterioração de um material por causa de sua interação com o meio. A corrosão metálica pode ser entendida como o caminho inverso à metalurgia, que extrai minerais do solo, os refina e os conforma de acordo com a necessidade. Assim, os metais tendem a retornarem para sua forma mais estável. Neste sentido, a corrosão também se encontra intensamente conectada aos gastos de energia e matéria prima para reposição de peças, estruturas e materiais, parcialmente ou completamente danificados.

Desta forma, o número crescente de estudos que alertam para essa questão se justifica quando se percebe que os custos da corrosão são mais significativos quanto maior o nível de industrialização e de desenvolvimento de um país. Entretanto, como foi dito anteriormente, muito pode ser feito para minimizar estes efeitos e prolongar a vida útil dos materiais. Atualmente existem muitas opções de proteção (revestimentos metálicos e não metálicos, proteção catódica por ânodo de sacrifício ou corrente impressa e inibidores) e de

materiais (metálicos, poliméricos, compósitos, cerâmicas etc), que podem ser utilizados como barreiras entre o material de interesse e o meio corrosivo. A escolha deve ser adequada em cada caso e deve-se considerar o custo, a resistência à corrosão, a disponibilidade, as características mecânicas, a moldabilidade e a aparência (FONTANA, 1986).

A tendência de qualquer reação química acontecer, incluindo a reação de um metal com o meio em que ele se encontra, é medida pela variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ), sendo que quanto mais negativo  $\Delta G$  for, maior é a tendência da reação ocorrer (UHLIG, 1971). É válido destacar que a tendência à corrosão medida pelos valores de  $\Delta G$  não é parâmetro cinético da reação. Um valor muito negativo de  $\Delta G$  pode significar uma alta taxa de corrosão ou não, entretanto, se  $\Delta G$  for positivo, pode-se dizer que aquela reação sob tais condições não irá se processar (UHLIG, 1971).

Do ponto de vista dos mecanismos eletroquímicos da corrosão, a tendência para um metal sofrer corrosão pode ser expressa também em termos da força eletromotriz (FEM) de uma célula de corrosão. Uma vez que a energia elétrica pode ser expressa como um produto de volts por coulombs (joules, J), a relação entre  $\Delta G$  em J e a FEM em V,  $E_{pilha}$ , é definida por  $\Delta G = -E_{pilha}nF$ , onde  $n$  é o número de elétrons que participa da reação e  $F$  é a constante de Faraday ( $96500 \text{ C mol}^{-1}$ ) (UHLIG, 1971). Desta forma, quanto maior o valor de  $E_{pilha}$  para qualquer sistema, maior será a tendência para a corrosão ocorrer.

De acordo com GENTIL (2007) toda pilha se caracteriza por uma diferença de potencial entre seus eletrodos em circuito aberto. Ela pode ser calculada de acordo com a Eq. (1).

$$E_{pilha} = E_{cátodo} - E_{ânodo} \quad (1)$$

Onde  $E_{cátodo}$  e  $E_{ânodo}$  são os potenciais de redução dos eletrodos, dados em V. No caso da pilha  $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+} (1 \text{ M})||\text{H}^+ (1 \text{ M})|\text{H}_2 (\text{Pt})$  os elétrons se dirigem espontaneamente do metal para o eletrodo de referência de hidrogênio com  $E_{pilha} = -0,763 \text{ V}$ . Já para a pilha  $\text{Ni}|\text{Ni}^{2+} (1 \text{ M})||\text{H}^+ (1 \text{ M})|\text{H}_2 (\text{Pt})$  os elétrons também se dirigem espontaneamente do metal para o eletrodo, porém com  $E_{pilha} = -0,250 \text{ V}$  (GENTIL, 2007). Deve-se ponderar, no entanto, que estes potenciais descritos são potenciais padrão de equilíbrio para o sistema, não estando associados nem a uma reação de redução nem de oxidação. Além disso, estes valores são obtidos para condições padronizadas, nas quais um eletrodo é sempre constituído de um metal em contato com a solução de  $1 \text{ mol/L}$  de seus íons a  $298 \text{ K}$  e  $1 \text{ atm}$  e o potencial é medido em

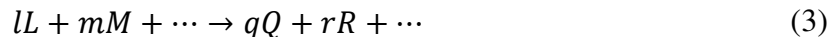
relação à um eletrodo de hidrogênio (GENTIL, 2007). Assim, estes valores podem sofrer modificações caso exista qualquer diferença nas condições descritas anteriormente.

Tomando por base o eletrodo  $M|M^{n+}$  (1 mol/L), em que  $M$  é um metal, tem-se o equilíbrio ilustrado na Eq. (2).



Pode-se dizer, segundo o princípio de Le Châtelier, que o equilíbrio é influenciado pela concentração dos íons metálicos na solução, de forma que se a concentração de  $M^{n+}$  é maior que 1 mol/L, logo o equilíbrio é deslocado e a reação de redução do metal acontece preferencialmente, sendo a recíproca verdadeira (GENTIL, 2007). O que se observa na prática é que o metal nem sempre está em contato com seus íons com concentração igual a 1 mol/L. Assim, tem-se valores diferentes de potenciais apresentados em tabelas de potenciais padrão (AILOR, 1971). Para o cálculo destes novos valores pode-se empregar a equação de Nernst.

Portanto, para uma reação geral de uma célula galvânica como descrita na Eq. (3), tem-se a equação de Nernst ilustrada pela Eq. (4) (UHLIG, 1971).



$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_Q^q \cdot a_R^r \dots}{a_L^l \cdot a_M^m \dots} \quad (4)$$

Onde  $E$  é o potencial observado,  $E^0$  é o potencial padrão,  $R$  é a constante dos gases perfeitos,  $T$  é a temperatura e  $a_Q^q$  é a atividade do reagente  $Q$ , elevado à potência  $q$  de acordo com seu coeficiente estequiométrico.

No aspecto da corrosão, a dinâmica dos potenciais de eletrodo que se estabelecem sobre uma superfície metálica quando em contato com um eletrólito são essenciais. Neste sentido, três características devem ser consideradas importantes que são a natureza e a magnitude dos potenciais iniciais estabelecidos, o comportamento dos potenciais sobre a superfície metálica e como eles variam durante um processo corrosivo (GENTIL, 2007). Essas diferenças de potenciais influenciam diretamente nas intensidades das correntes de corrosão, levando assim a dissolução de áreas anódicas da superfície quando um metal é exposto a um meio corrosivo.

Nos fenômenos que envolvem os processos corrosivos, o equilíbrio descrito na Eq. (2) não se estabelece, uma vez que, geralmente, o eletrólito não contém íons do metal atacado e este tende a se oxidar, devido ao deslocamento do equilíbrio. Esses potenciais são denominados potenciais de eletrodos irreversíveis e não podem ser previstos pela Equação de Nernst, uma vez que esta equação só pode ser aplicada para reações reversíveis. Neste caso, pode-se estudar o comportamento dos potenciais experimentalmente. Assim, um potencial real de um metal em uma dada solução pode depender de vários fatores, dentre eles a formação de íons complexos, formação de película, número de reações simultâneas que podem acontecer no eletrodo, entre outros.

### 3.3.1. Polarização

Quando um metal é colocado em contato com um meio corrosivo uma diferença de potencial se estabelecerá entre eles. Caso uma corrente circule por esse eletrodo, o potencial variará e a magnitude do novo valor de potencial  $E'$  será função da corrente aplicada (GENTIL, 2007). À interdependência de potencial e corrente denomina-se polarização. A diferença entre os dois potenciais é chamada de sobretensão ou sobrepotencial ( $\eta$ ). Desta forma, se o potencial resultante da polarização for  $E'$ , então  $\eta$  pode ser calculado de acordo com a Eq. (5) (WOLYNEC, 2003).

$$\eta = E' - E \quad (5)$$

Quando  $\eta$  é negativo, tem-se então uma polarização catódica ou sobretensão catódica ( $\eta_a$ ) e se  $\eta$  é positivo, tem-se uma polarização anódica ou sobretensão anódica ( $\eta_c$ ) (WOLYNEC, 2003).

Quando se conecta uma célula de corrosão a um potenciostato, chama-se de polarização anódica quando o potencial do eletrodo de trabalho é tornado mais nobre, ou seja, mais positivo, em relação ao potencial de equilíbrio, fazendo com que as cargas liberadas na reação (2) sejam removidas. Assim, o equilíbrio é deslocado no sentido da dissolução do metal com uma densidade de corrente  $i_a$  dada na Equação (6) (WOLYNEC, 2003).

$$i_a = i_{ox} - |i_{red}| > 0 \quad (6)$$

De forma análoga, a polarização catódica se dá quando impõe-se um potencial ao eletrodo de trabalho menos nobre, ou seja, mais negativo, em relação ao potencial de equilíbrio, deslocando o equilíbrio da reação (2) no sentido de deposição do metal com uma densidade de corrente  $i_c$  dada pela Equação (7) (WOLYNEC, 2003).

$$i_c = i_{ox} - |i_{red}| < 0 \quad (7)$$

As causas da polarização do eletrodo podem ser categorizadas em três tipos: polarização por concentração, por ativação e ôhmica.

#### 3.3.1.1. *Polarização por concentração*

Segundo GENTIL (2007), a polarização por concentração se dá pela diferença de concentração de íons que ocorre entre a área do eletrólito que está em contato com a superfície do metal e o resto da solução. FONTANA (1986) ilustra esse fenômeno considerando a reação de evolução do hidrogênio. Sob baixas taxas de redução, a distribuição de íons de hidrogênio próximo à superfície do eletrodo é relativamente uniforme. Porém, sob altas taxas da reação, o íon começa a se esgotar na região conforme a velocidade da sua difusão na solução não consegue acompanhar esse crescimento. Se essa condição se acentuar, pode-se atingir uma situação na qual não será mais possível aumentar a chegada de íons na interface metal-solução. Nesse caso, o potencial continuará aumentando sem haver, entretanto, acréscimo na corrente. Assim, a velocidade do processo de corrosão pode ser afetada diretamente pela velocidade com que os íons e outras substância envolvidas na reação se difundem no eletrólito

#### 3.3.1.2. *Polarização por ativação*

A polarização por ativação é causada devido à reação do eletrodo requerer uma determinada energia de ativação para acontecer. WOLYNEC (2003) explicou que quando um eletrodo metálico sofre polarização a configuração da variação de energia livre na interface metal-solução, correspondentes às condições de equilíbrio, sofre uma alteração, conduzindo a

um desequilíbrio entre as barreiras energéticas dos processos de dissolução anódica e de redução catódica. Assim, supõe-se que a velocidade do processo no eletrodo é determinada por uma barreira energética de ativação, situada dentro da interface metal-solução, também denominada dupla camada elétrica.

Butler-Volmer deduziu uma equação, também conhecida como equação geral da cinética do eletrodo, que relaciona a densidade de corrente resultante  $i$  ( $i_a$  ou  $i_c$ ) com a sobretensão aplicada (WOLYNEC, 2003). Ainda que esta seja uma equação complexa, que não permite que a sobretensão seja explicitada em função da densidade de corrente, ela pode ser simplificada para valores de sobretensão superiores a 0,03 V, quando um dos termos da equação se torna desprezível com relação ao outro. Desta forma pode-se chegar à equação de Tafel (GENTIL, 2007; WOLYNEC, 2003), representada pela Eq. (8).

$$\eta = a + b \times \log i \quad (8)$$

Sendo que para polarização anódica ou catódica, os termos da Eq. (8) assumem subscritos  $a$  ou  $c$ , respectivamente. Os coeficientes  $a$  e  $b$  da equação podem ser decompostos de acordo com as Equações (9) e (10).

$$a = (-2,3 RT / \beta nF) \log i_{corr} \quad (9)$$

$$b = -2,3 RT / (1 - \beta)nF \quad (10)$$

Sendo,  $a$  e  $b$  as constantes de Tafel,  $R$  a constante dos gases,  $T$  a temperatura do sistema,  $\beta$  o coeficiente de transferência,  $n$  o número de oxidação da espécie eletroativa,  $F$  a constante de Faraday,  $i$  a densidade de corrente medida,  $i_{corr}$  a corrente de corrosão e  $\eta$  a sobretensão em relação ao potencial de corrosão. A representação gráfica da lei de Tafel pode ser verificada na Figura 2.

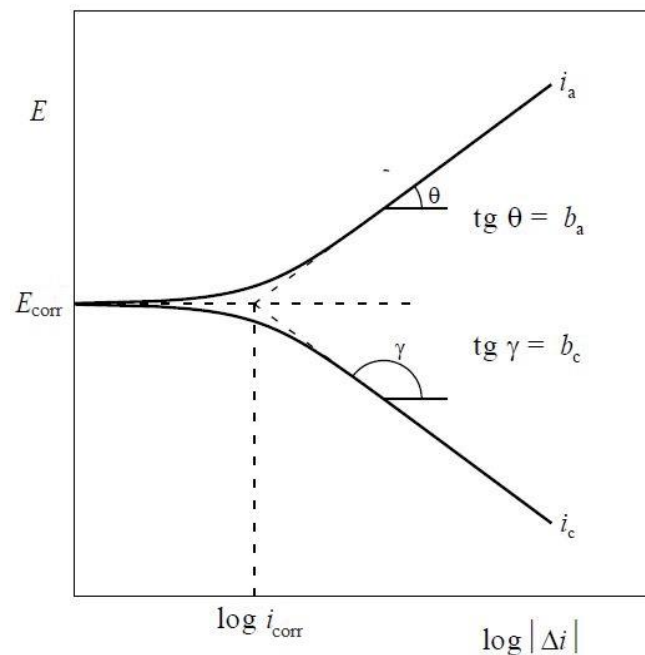


Figura 2: Representação gráfica da lei de Tafel (Adaptado de WOLYNEC, 2003).

### 3.3.1.3. Polarização ôhmica

A sobretensão ôhmica resulta de uma queda do produto  $i \times R$ , onde  $i$  é a corrente que circula no sistema e  $R$  é qualquer resistência que ela possa encontrar entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência (GENTIL, 2007). Esta resistência pode ser causada pela resistividade do eletrólito, ou pela formação de filme na superfície do eletrodo de trabalho ou os dois (UHLIG, 1971). O produto  $i \times R$  diminui simultaneamente com o desligamento da corrente, enquanto as polarizações de ativação e de concentração diminuem, usualmente, em velocidades mensuráveis (UHLIG, 1971).

### 3.3.2. Princípios de funcionamento do potenciostato

O teste de corrosão de Tafel, consiste na construção de uma curva de polarização pela execução de uma varredura do potencial do tipo rampa (-250 V a +250 V em relação ao potencial de circuito aberto), com uma velocidade pré-estabelecida, registrando a leitura das correntes geradas. O sistema elétrico formado entre célula de corrosão e potenciostato pode ser observada na Figura 3.

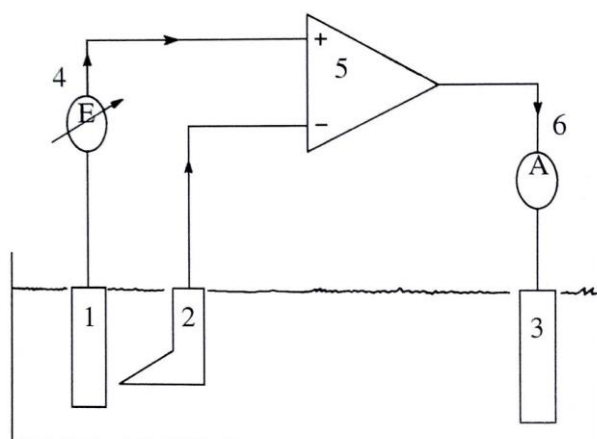


Figura 3: Esquema de sistema de medições com potenciostato (GENTIL, 2007).

De acordo com a Figura 3, o potencial desejado é determinado na fonte de tensão variável (4) e a diferença de potencial da célula é medida entre o eletrodo de trabalho (1) e o eletrodo de referência (2). Uma corrente elétrica circula do eletrodo de trabalho para o contraeletrodo (3) e pode ser medida pelo amperímetro (6). O potenciostato (5) é o controlador do sistema, que modifica o valor do potencial estabelecido na fonte de tensão variável.

### 3.3.3. Dupla camada elétrica e espectroscopia de impedância eletroquímica

De acordo com WOLYNEC (2003), um eletrodo pode ser entendido como uma interação eletroquímica entre um metal e a solução aquosa em que se encontra. Neste caso, quando um metal entra em contato com um eletrólito, a reação da Equação (2) é desencadeada e íons começam a ser liberados na solução. Os elétrons resultantes continuam retidos no metal, carregando-o negativamente. Conseqüentemente, forma-se um campo elétrico na solução, que atrai íons ou dipolos fazendo com que eles tendam a ficarem retidos na interface metal-solução. Dado um curto período de tempo, o sistema entra em equilíbrio que, por sua vez, é caracterizado pela formação da dupla camada elétrica (WOLYNEC, 2003).

A denominação “dupla camada elétrica” é devida ao primeiro modelo desenvolvido para descrever a interface metal-solução por Helmholtz em 1879 (BRETT e BRETT, 1993). O seu modelo previa que o excesso de carga na superfície do eletrodo seria neutralizado por uma camada monomolecular de íons com cargas elétricas opostas. Desde então, modelos mais



avançados foram propostos como o de Gouy e Chapman, em 1913, e Stern em 1924, ainda muito utilizados (GREEF *et al.*, 1990).

Não obstante, um modelo bem aceito pela literatura é o modelo de Grahame, proposto em 1947 (BRETT e BRETT, 1993). Este modelo considera três regiões na interface e distingue entre íons adsorvidos na superfície do eletrodo e aqueles na camada difusa, a camada mais externa onde íons apresentam interação com as cargas do metal, porém estão livres para se movimentarem. Além disso, ele considera a existência da adsorção específica de íons, quando um íon adsorvido perde sua solvatação, se aproximando da superfície do eletrodo. Este íon pode ter carga elétrica igual ou oposta ao eletrodo, entretanto a ligação é forte (GREEF *et al.*, 1990). O plano interno de Helmholtz (IHP) passa através dos centros dos íons não solvatados e o plano externo de Helmholtz (OHP) passa através dos centros de íons adsorvidos, porém com sua camada de solvatação (Figura 4). A região difusa fica depois do OHP. Neste modelo, o potencial varia linearmente com a distância até o OHP e, então, exponencialmente na camada difusiva (BRETT e BRETT, 1993).

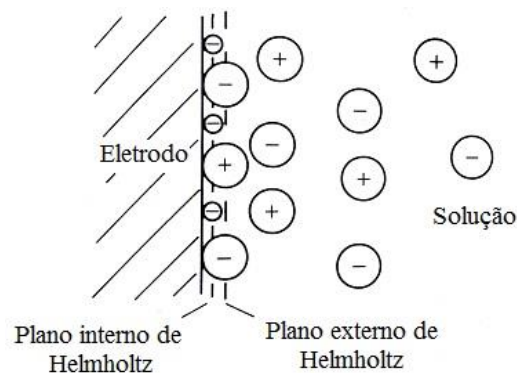


Figura 4: Modelo de Grahame para a dupla camada elétrica (Adaptado de BRETT e BRETT, 1993).

A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) fornece informações detalhadas das características elétricas da interface eletrodo-solução podendo ser utilizada para complementar as informações obtidas nos testes de polarização. Os parâmetros que podem ser obtidos são a resistência à polarização ( $R_p$ ), capacitância da dupla camada ( $C_{dc}$ ), resistência elétrica do eletrólito, indicativos de formação de película passivadora, entre outros (GENTIL, 2007). A dupla camada age como capacitor uma vez que ela representa uma distribuição de cargas no espaço, separadas por um dielétrico. De um lado tem-se as cargas do

metal e, de outro, as cargas elétricas dos íons no plano de Helmholtz e na camada difusa. O dielétrico é constituído pelos ligantes dos íons (moléculas polares da água).

A montagem experimental para realização dos testes de EIE pode ser feita de forma semelhante à discutida no item 3.2.2. A única diferença, no entanto, é que aplica-se potencial alternado ao sistema com diferentes frequências (WOLYNEC, 2003).

O diagrama de Nyquist é a forma mais usada para expressar os resultados obtidos pela técnica de impedância. Este diagrama é um plano complexo (real-imaginário) de coordenadas cartesianas, que tem nas abscissas a parte real (termos resistivos) e nas ordenadas a parte imaginária (termos capacitivos ou indutivos) (WOLYNEC, 2003). As impedâncias obtidas em altas frequências se distribuem à esquerda do gráfico e em baixas frequências à direita. Uma representação pode ser observada na Figura 5.

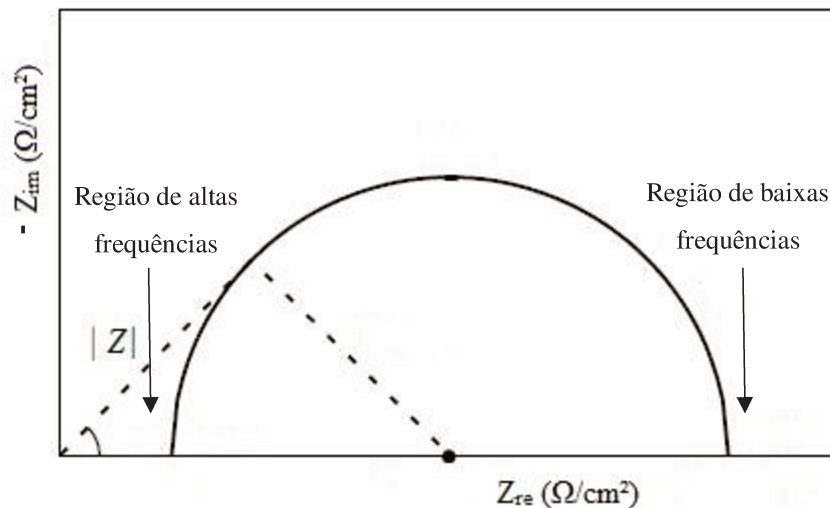


Figura 5: Representação do diagrama de Nyquist.

#### 3.4. Estudos sobre a liga de Zn-Ni

Neste item, realizou-se um levantamento bibliográfico sobre as condições de eletrodeposição de ligas de Zn-Ni, quais as faixas dos parâmetros já estudadas e quais suas influências sobre variáveis respostas, como desempenho anticorrosivo, morfologia e composição. Estes artigos foram selecionados devido às semelhanças com esta pesquisa e pela disponibilidade de detalhes da metodologia e dos resultados, assim como pela importância das conclusões atingidas. É válido ressaltar que estão disponíveis na literatura outros estudos apresentando variações diversas do tema.

GNANAMUTHU *et al.* (2012), eletrodepositaram Zn puro e ligas de Zn-Ni sobre eletrodos de aço AISI 347, utilizando as técnicas de corrente pulsada e corrente direta. Foram utilizados banhos com quatro diferentes composições, mantidos a uma temperatura de 50°C e pH de 2,5. O objetivo dos autores foi estudar a estrutura, dureza e propriedades anticorrosivas de revestimentos de Zn e Zn-Ni obtidos com diferentes eletrólitos. A duração dos ensaios de eletrodeposição foi de 30 min com densidade de corrente de 4 A/dm<sup>2</sup>. Os testes de corrosão foram realizados através de uma célula de três eletrodos com solução de 3,5% de cloreto de sódio, NaCl. Os autores concluíram que a liga de Zn-Ni obtida por corrente pulsada pelo banho contendo sulfato de zinco (1 mol/L), cloreto de níquel (0,84 mol/L), formol (0,16 mol/L), ácido acético (0,5 mol/L), abrillantador (0,01 mol/L) e sacarina (0,05 mol/L) foi a que apresentou melhor desempenho na análise morfológica com superfície granular, revestimento uniforme, sem trincas, grãos pequenos e reduzido número de poros. Esta liga também apresentou maior resistência à corrosão com densidade de corrente de corrosão ( $I_{corr}$ ) de  $1 \times 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup> e um potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) de -0,95 V.

CONDE *et al.* (2011) estudaram a possibilidade da substituição de revestimentos de cádmio por ligas de Zn-Ni com 14% de Ni em aços de elevada dureza utilizando banhos alcalinos. Os autores explicaram que o maior problema no revestimento de Zn-Ni para esses aços é a reação de evolução do hidrogênio e a fragilização do substrato por hidrogênio em pH ácidos. A eletrodeposição foi feita em célula de dois eletrodos com banho contendo 13 g/L ZnO, 4,5 g/L NiSO<sub>4</sub>.6H<sub>2</sub>O, 150 g/L NaOH e 3,5 g/L dietilenotriamina como agente complexante. O banho foi previamente desaerado com argônio por 30 min e durante os testes foi mantido sob agitação de 500 a 800 rpm, com pH de 13,6 e temperatura ambiente. As correntes utilizadas variaram de 1,5 a 3,5 A/dm<sup>2</sup>. Para os testes de corrosão foi utilizada célula de três eletrodos preenchida com solução de 3,56% de NaCl. Os autores concluíram que a composição da liga e a morfologia são altamente dependentes das condições de deposição. Em relação à agitação, mantendo a densidade de corrente em 3,5 A/dm<sup>2</sup>, em 500 rpm os autores obtiveram máximo de Ni de 8% enquanto para 800 rpm obtiveram até 16% de Ni, o que sugere que a deposição de Ni é controlada pela difusão. Entretanto, para esta última liga, analisando a seção transversal, a morfologia se mostrou menos compacta sobre o substrato quando comparada com a liga obtida a 500 rpm, formando uma estrutura desigual em espessura e com falhas. Afim de manter o conteúdo de níquel, foram realizados testes com 800 rpm e com uma menor densidade de corrente (1,5 A/dm<sup>2</sup>), o que atenuou o problema da morfologia proporcionando uma liga homogênea e compacta. A densidade de corrente utilizada apresentou

forte influência na morfologia das ligas, sendo que para densidades de corrente mais baixas, encontrou-se formação da fase  $\gamma$ -Ni<sub>5</sub>Zn<sub>21</sub>, que está ligada à presença de grande quantidade de Zn no banho. Já para correntes mais altas, houve a formação de duas fases distintas sendo a fase  $\gamma$  e a fase hexagonal do Zn. Em relação aos testes de corrosão, os autores obtiveram valores de  $I_{\text{corr}}$  de 20 a 30  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  para todas ligas com  $E_{\text{corr}}$  de -1,109 V (para ligas obtidas a altas correntes) e -0,990 V (para ligas obtidas a baixas correntes). Os autores também concluíram que as melhores propriedades de proteção foram alcançadas por revestimentos que continham uma única fase e morfologia compacta, os quais foram obtidos por 15  $\text{A}/\text{dm}^2$  e 800 rpm. E por fim, a quantidade de hidrogênio incorporada na liga de Zn-Ni foi menor que a encontrada em revestimentos de cádmio após tratamento de dehidrogenação.

ELIAZ *et al.* (2010) realizaram um estudo comparativo dos revestimentos de Zn-Ni, Zn-Co e Zn-Ni-Co enfatizando a avaliação da morfologia da superfície das ligas, composição de fases e a resistência à corrosão. Neste sentido, banhos de cloreto que continham ZnCl<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub>, CoCl<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H (ácido sulfanílico ou ácido p-aminobenzenosulfônico), KCl, NH<sub>4</sub>Cl e gelatina foram utilizados para produção das diferentes ligas. O pH de todos os banhos foi de 3,5 e a temperatura foi mantida a 30°C. A densidade de corrente para as ligas de Zn-Ni, Zn-Co e Zn-Ni-Co foi de 0,3, 0,2 e 0,4  $\text{mA}/\text{dm}^2$ , respectivamente. Aço macio foi utilizado como cátodo. A eficiência de deposição foi estudada, assim como o comportamento anticorrosivo das ligas por testes de impedância e curvas de Tafel, utilizando solução de 5% de NaCl. A partir dos resultados obtidos, os autores não observaram influência significativa da quantidade de metais de Ni e Co depositados na eficiência de deposição, que para todos os casos testados foi superior a 90%. O aumento da densidade de corrente ou a diminuição da temperatura do banho favoreceu a deposição do metal mais nobre (Ni ou Co) na liga. Os autores também observaram que a concentração de Ni e Co na liga ternária foi maior que as respectivas concentrações dos íons nas ligas binárias, o que levou à conclusão de que o Ni e o Co tiveram um efeito catalítico sinérgico. A espessura de todos os revestimentos aumentou com o aumento da densidade de corrente, sendo que as ligas de Zn-Ni tiveram maior espessura que as ligas de Zn-Co, considerando o mesmo tempo de experimento. A taxa de deposição do Zn foi fortemente influenciada pela limitação de transporte de massa para altas densidades de corrente aplicadas, enquanto para os íons de Ni e Co o mesmo não foi verificado. Em relação aos testes de corrosão, os autores concluíram que a liga ternária Zn-Ni-Co obteve melhor desempenho com o menor  $I_{\text{corr}}$  de 1,4  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , seguida da liga de Zn-Co com  $I_{\text{corr}}$  de 9,4  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  e pela liga de Zn-Ni com  $I_{\text{corr}}$  de 14,9  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

CHANG *et al.* (2009) estudaram o efeito das técnicas de eletrodeposição por corrente direta (DC), corrente pulsada (PC) e corrente pulsada reversa (PRC) na estrutura e resistência à corrosão de ligas de Zn-Ni. Para isto, foi utilizado um banho eletrolítico contendo  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (0,35 mol/L),  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,35 mol/L),  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (0,32 mol/L),  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0,70 mol/L) e  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (0,15 mol/L). O pH foi ajustado para 2 e a temperatura foi mantida em 48°C. As ligas foram depositadas sobre substrato de ferro e o tempo dos ensaios para cada técnica foi diferenciado afim de manter a mesma espessura para todos os revestimentos. Os testes empregados para avaliar a resistência à corrosão foram a impedância eletroquímica e a curva de polarização de Tafel, realizados em solução de 3,5% NaCl. CHANG *et al.* (2009) concluíram que a técnica de PRC produziu revestimentos com o menor tamanho de grão, cobertura mais uniforme, menor número de poros e estrutura mais compacta. Entretanto, tanto para PRC e PC, as ligas obtidas apresentaram seus potenciais de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) deslocados para valores mais positivos, -1,18 e -1,01 V, respectivamente, quando comparado com a liga obtida por DC, que apresentou  $E_{\text{corr}}$  de -1,30 V. Isso indica que os métodos de eletrodeposição por pulso favoreceram a síntese de ligas com menor tendência à corrosão. Todavia, a resistência anticorrosiva da liga é determinada principalmente pela densidade de corrente de corrosão e os resultados encontrados demonstraram que a liga com menor  $I_{\text{corr}}$  foi produzida por PRC (3,62  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ), seguida por PC (40,2  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) e por último DC (158  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ). Neste caso, como a espessura e a composição dos revestimentos eram similares, os autores atribuíram a diferença na densidade de corrente de corrosão à morfologia da superfície e ao tamanho do grão.

BYK *et al.* (2008) investigaram os processos de eletrodeposição de ligas de Zn-Ni utilizando banhos com diferentes composições, afim de estabelecer a relação entre as condições operacionais e a composição de fases do material, além do efeito da composição e estrutura da liga nas suas propriedades anticorrosivas. As ligas de Zn-Ni foram eletrodepositadas sobre substratos de aço a partir de banhos de cloreto e fosfato, sendo o primeiro composto por cloreto de zinco (0,09 a 0,036 mol/L), cloreto de níquel (0,09 a 0,036 mol/L) e cloreto de amônio (3 mols/L), mantido a um pH de 4,5. Por sua vez, os banhos de fosfato continham óxido de zinco (0,05 a 0,15 mol/L), cloreto de níquel (0,05 a 0,20 mol/L), cloreto de amônio (3 mols/L) e difosfato de sódio (0,3 mol/L), mantido a um pH de 7,5. Os experimentos foram realizados em 20°C e as densidades de corrente variaram na faixa de 0,05 a 4  $\text{A}/\text{dm}^2$ . Para avaliar a corrosão do material foi realizado teste de Tafel com solução de 3% de NaCl. Os autores concluíram que a composição de Zn e Ni na liga pode ser controlada em uma extensa faixa (de  $\leq 2,0$  a 89,2%) pela modificação das condições operacionais. Ligas com composição de fase

homogênea foram obtidas a partir de banhos contendo fosfato, todavia, banhos de cloretos formaram ligas com duas fases sendo uma fase  $\gamma$  e uma fase policristalina de Zn ou Ni. A proteção contra corrosão que a liga apresenta depende não só da composição química como também da composição de fases. As mais baixas  $I_{\text{corr}}$  (0,1 a 0,2  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) foram obtidas para ligas com uma fase cúbica  $\gamma$  única. A heterogeneidade na composição da liga, como o aparecimento de Zn ou Ni policristalino entre a fase  $\gamma$ , leva a uma degradação das propriedades anticorrosivas dos revestimentos. Esta consideração pode ser atribuída à formação de pilhas eletroquímicas entre as duas fases. Os autores também concluíram que a concentração de níquel na liga varia de acordo com a espessura do revestimento. Eles observaram que camadas com até 1  $\mu\text{m}$  eram ricas em Ni, com concentração de até 50%, e a partir disso a concentração diminuía drasticamente para valores próximos de 20%, onde se mantinham constantes. Estes resultados foram obtidos para os dois banhos estudados. Foi ponderado que, uma vez que o níquel é um elemento mais nobre que o zinco, ele é depositado preferencialmente no substrato, formando uma monocamada capaz de adsorver os complexos de zinco, levando a uma deposição preferencial de zinco posteriormente.

ELKHATABI *et al.*, (1999) analisaram a eletrodeposição de ligas de Zn-Ni obtidas a partir de banhos contendo cloreto de amônio em baixas densidades de corrente. Para isto, foram utilizados seis diferentes tipos de banhos, sendo um banho industrial, banhos com diferentes concentrações de Zn e Ni, porém com a mesma razão  $\text{Zn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$  (2,5) e banhos com uma razão  $\text{Zn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$  maior (17,7) e menor (4,5 e 0,23). Os compostos empregados foram  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{NH}_4\text{Cl}$  cuja composição de 4,11 mol/dm<sup>3</sup> se manteve para todos os banhos. O pH foi ajustado em 5,6 adicionando amônia e a temperatura foi de 25°C. Os substratos utilizados foram carbono vítreo, níquel e ferro de elevada pureza com rotação de 600 rpm. A eletrodeposição foi realizada de forma potencioestática. Os autores concluíram que a partir da análise do processo com condições distintas três áreas de deposição foram definidas: Zona (1) - sob altos potenciais aplicados (de -700 a -800 mV) uma liga com alta concentração de Ni, aproximadamente 95%, foi obtida em um sistema com alta eficiência de deposição ( $\approx 75\%$ ); Zona (2) - sob potenciais intermediários (de -800 a -1050 mV) foram obtidas ligas com concentração de 75% a 65% de Ni, que diminuiu com o aumento da corrente, e uma eficiência de deposição que variou de 65% a 30%, que também diminuiu conforme o aumento da corrente, neste caso, predominou a fase  $\alpha$  da liga; Zona (3) – em que o potencial variou de -1050 até -1200 mV e foi observado uma mudança abrupta na eficiência de deposição e na quantidade de Ni na liga, na qual a fase  $\gamma$  foi preferencialmente formada. Foi na zona 3 que os autores

perceberam a mudança de codeposição normal para anômala, sendo que a maior quantidade de Ni na liga foi de 44% e a menor foi de 10%. Os autores indicaram a formação da fase  $\gamma$  como a responsável pela mudança no processo de codeposição, pela queda na composição de Ni e no aumento da eficiência de deposição (de 82% até 100%).

STEVANOVIC *et al.*, (1998) investigaram a influência de banhos distintos e da densidade de corrente na composição de ligas de Zn-Ni eletrodepositadas e suas morfologias. Além disso, os autores investigaram a reação de evolução do hidrogênio em uma série de ligas com diferentes composições e com diferentes fases. Para isto, ligas de Zn-Ni foram depositadas sobre eletrodo de prata, com rotação de 1000 rpm, utilizando dois banhos, sendo o primeiro composto por  $\text{NiSO}_4$  (0,3 mol/L),  $\text{ZnSO}_4$  (0,3 mol/L),  $\text{H}_3\text{BO}_4$  (0,3 mol/L) e  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  (citrato de sódio) (0,1 mol/L) e o segundo composto por  $\text{NiSO}_4$  (0,2 mol/L),  $\text{ZnSO}_4$  (0,2 mol/L),  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0,2 mol/L),  $\text{NaCl}$  (0,17 mol/L),  $\text{NaOH}$  (0,38 mol/L) e tetraetilenopentamina (TEPA) (0,4 mol/L). Neste caso, o citrato de sódio e o TEPA foram utilizados como complexantes. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente. A densidade de corrente utilizada foi de 0,25, 0,5, 1 e 2  $\text{A}/\text{dm}^2$  e a composição de níquel na liga obtida para o banho de citrato foi de 19,1, 15,3, 16,4 e 16,4% respectivamente, para ligas obtidas com o banho de TEPA as composições foram 19,1, 22,1, 22,5 e 28% de Ni, respectivamente. Os autores também obtiveram dados de eficiência de deposição que se mostraram muito superiores para banhos com citrato de sódio (63 a 90%) que aumentaram conforme a densidade de corrente aumentava, do que para banhos com TEPA (5 a 27%) que aumentavam quando a densidade de corrente diminuía. Os autores concluíram que para banhos de citrato de sódio foram formadas quatro fases, sendo elas zinco puro,  $\eta$ ,  $\delta$  e  $\gamma$ , enquanto que para banhos de TEPA foi verificada a formação de uma fase  $\gamma$  para densidades de corrente acima de 0,5  $\text{A}/\text{dm}^2$  e duas fases  $\delta$  e  $\gamma$  para valores abaixo de 0,5  $\text{A}/\text{dm}^2$ . Ainda, os autores concluíram que ligas obtidas a partir de TEPA se mostraram mais ativas em relação às reações de evolução do hidrogênio, ou seja, ligas com a mesma composição química, mas diferentes fases apresentam diferentes atividades catalíticas para essas reações.

SHORT *et al.* (1996) investigaram a resistência à corrosão de revestimentos de zinco-liga em aço para aplicações na construção civil. Uma vez que a liga de zinco entre em contato com materiais cimentícios, forma-se um meio com pH alcalino, sendo que o concreto ainda pode ser penetrado por íons  $\text{Cl}^-$  em ambientes marinhos. As ligas de Zn-Ni estudadas foram obtidas com as mesmas características das disponíveis comercialmente, ou seja, com 12,5% de Ni e 10  $\mu\text{m}$  de espessura. Os testes de corrosão foram realizados em célula de três eletrodos aplicando o método de resistência à polarização com uma faixa de varredura de 20

mV em relação ao potencial de corrosão. As soluções utilizadas foram: 0,01 mol/L NaOH (pH 12), solução saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (pH 12,6), 0,1 mol/L de NaOH (pH 13) e 1,0 mol/L de NaOH (pH 14). Além disso, foram feitos testes com as soluções supracitadas sem NaCl, com 0,1 mol/L e 1 mol/L de NaCl. Os autores concluíram que, de modo geral, ( $I_{\text{corr}} \approx 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ). Entretanto, para pH mais elevados, a taxa de corrosão não justificaria o uso do revestimento. Os autores também destacaram o fato que as ligas testadas apresentaram resistência à corrosão inferior que os revestimentos de zinco puro e atribuíram o fato às microtrincas formadas na superfície.

BALDWIN *et al.* (1994) estudaram a influência da quantidade de níquel em ligas de Zn-Ni na sua resistência à corrosão em meios contendo cloro. Testes em revestimentos de zinco puro também foram feitos. As condições da eletrodeposição são semelhantes às condições apresentadas no trabalho anterior. Para determinar a taxa de corrosão, dois tipos de testes foram realizados, sendo eles: medidas de perda de massa e resistência à polarização. Para o primeiro teste, as ligas foram sujeitas tanto à imersão completa em solução de 3,5% de NaCl à 25°C quanto em câmara de névoa salina com umidificação de 5% de NaCl à 35°C. Após os testes, os produtos de corrosão eram lavados, utilizando um banho com solução quente de glicina e pesados. Os testes de resistência à polarização foram realizados tanto em imersão completa das ligas em solução de 3,5% de NaCl à 25°C (utilizando célula de três eletrodos), quanto em câmara de névoa salina. Os autores concluíram que a presença do níquel na liga contribui para a formação de produtos de corrosão mais estáveis, aderentes e isolantes que desaceleram o processo de corrosão, como é o caso do hidróxido de zinco. Para revestimentos de zinco puro, a camada formada de hidróxido de zinco é rapidamente desidratada produzindo óxido de zinco, que apresenta características menos protetivas. Os autores também investigaram o efeito da oxigenação nos ensaios de polarização linear. Para revestimentos de zinco, quanto maior a oxigenação maior a taxa de corrosão. Entretanto, para ligas com 14% de Ni, quanto maior a oxigenação menor a taxa de corrosão. Os autores sugerem que esse fenômeno pode ser explicado pela alta oxigenação promover, inicialmente, uma alta taxa de enobrecimento, dada pela dezincificação e consequente aumento na quantidade de níquel na superfície da liga e também a estimulação da formação de camada de hidróxido de zinco promovendo um filme protetor.

BALDWIN *et al.* (1993) estudaram o desempenho anticorrosivo de ligas de Zn-Ni eletrodepositadas com diferentes quantidades de níquel (aproximadamente de 2% a 28% de Ni). Para os autores, a proteção anticorrosiva acontece primeiramente pela barreira física provida



pelo revestimento, que isola o substrato do ambiente e, posteriormente, pela proteção catódica. O banho utilizado neste estudo continha sulfato de zinco (0,92 mol/L), sulfato de níquel (0,58 mol/L) e surfactante (34 g/L), mantido a um pH de 4,5. Para os testes em névoa salina, ligas de Zn-Ni foram depositadas sobre placas de aço, utilizando corrente de 2 A/dm<sup>2</sup>. Já para os testes de corrosão em célula eletroquímica de 3 eletrodos, as ligas foram depositadas com corrente de 10 A/dm<sup>2</sup> sobre cátodos de alumínio e posteriormente destacadas. Foi utilizada solução de 3,5% de NaCl e método de resistência de polarização linear. Uma placa de aço revestida por zinco puro obtido por banhos comerciais com cianeto também foi submetida aos testes de corrosão. BALDWIN *et al.* (1993) concluíram que, deve existir um equilíbrio na porcentagem de Ni na liga afim de otimizar as propriedades de barreira e de proteção catódica do revestimento. A primeira propriedade é otimizada com o aumento de Ni na liga e a segunda com a redução de Ni. Segundo medidas de circuito aberto em solução salina, ligas com 14% de Ni ou menos apresentaram potenciais mais negativos que o ferro em pelo menos 500 horas de imersão. Para os testes em névoa salina, as ligas com 14% de Ni demonstram maior resistência à corrosão. Além disso, estas ligas apresentaram um tempo de resistência seis vezes maior que o oferecido pelo revestimento de Zn puro. Quanto aos testes com a célula de três eletrodos, as ligas com maior o conteúdo de níquel (28%), apresentaram menor  $I_{corr}$ , aproximadamente  $2 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>.

HANSEN e JESSEN (1989) utilizaram microscópio eletrônico de transmissão (MET) combinado com difração de raios X em câmara de Debye-Scherrer para determinar a microestrutura de ligas eletrodepositadas de Zn-Ni com 14% de Ni. Para isto, as ligas foram depositadas sobre mola de aço a partir de banho de cloreto e amônio com pH de 5,6 e temperatura de aproximadamente 40°C. A densidade de corrente aplicada variou de 1 a 10 A/dm<sup>2</sup>. Além disso, amostras de revestimentos selecionadas foram aquecidas a 130°C e 240°C durante 24 horas para estudar a estabilidade das ligas. Os autores obtiveram ligas homogêneas cristalinas compostas por 13% de Ni aproximadamente, com estrutura da célula unitária sendo cúbica de corpo centrado e uma única fase  $\gamma$ , apesar desta fase não ser estável nesta concentração, de acordo com diagrama de fases da liga reportada por MORTON (1979) e VASSILEV (1992). Os autores concluíram que os revestimentos se mantiveram estáveis após aquecimento a 130°C, entretanto, à 240°C foi observado formação de grandes quantidades da fase  $\delta$ .

A Tabela 1 apresenta um resumo de desempenhos anticorrosivos de ligas de Zn-Ni e alguns parâmetros empregados na sua deposição. Foram considerados os melhores resultados

obtidos pelos autores, que utilizaram, em sua maioria, meio corrosivo de 3,5% de NaCl para os testes de corrosão.

Tabela 1: Resultados selecionados da revisão bibliográfica acerca de dados de corrosão para ligas de Zn-Ni.

<i>Autor/Ano</i>	<i>Eletrodeposição</i>			<i>% Ni</i>	<i>Corrosão</i>	
	<i>Banho</i>	<i>Temp. (°C)</i>	<i>Corrente (A/dm<sup>2</sup>)</i>		<i>I<sub>corr</sub> (µA/cm<sup>2</sup>)</i>	<i>E<sub>corr</sub> (V)</i>
GNANAMUTHU <i>et al.</i> (2012)	Ácido	50	4	12	10	-0,95
BALDWIN <i>et al.</i> (1994)	Ácido	-	10	28	2,5	-
FRATESI e ROVENTI (1996)	Alcalino	25	2	7,3	0,1	-0,98
SHORT <i>et al.</i> (1996)	Comercial	-	-	10	10	-
CONDE <i>et al.</i> (2011)	Alcalino	25	3,5	16	20	-1,11
SOLMAZ e KARDAS (2007)	Ácido	55	-	85	0,1	-0,29
CHANG <i>et al.</i> (2009)	Alcalino	48	0,6	11,7	3,6	-1,18
ELIAZ <i>et al.</i> (2010)	Ácido	30	3	3,6	14,9	-1,14
BYK <i>et al.</i> (2008)	Alcalino	20	0,05-4,0	19	0,2	-0,7
GIRIDHAR e OOIJ (1992)	Ácido	55	30	13	230	-0,63

A partir da revisão bibliográfica realizada, procurou-se abranger o conhecimento do desempenho anticorrosivo de ligas de Zn-Ni com características distintas não abordadas pela literatura. Assim, buscou-se obter ligas de Zn-Ni com baixo teor de níquel, o qual representa o maior custo entre os reagentes, que apresentasse resistência à corrosão igual ou superior às reportadas na Tabela 1. Este trabalho também propõe o emprego do Método da Superfície de Resposta com o objetivo de otimizar a eficiência de deposição da liga, por meio da variação dos parâmetros operacionais do processo de eletrodeposição. Este método permitiu investigar pontos de máximo da eficiência de deposição considerando simultaneamente a interdependência dos parâmetros de corrente elétrica, concentrações de Zn e Ni no banho. E ainda, assim como esse método foi empregado para a eficiência, ele também pode ser empregado para achar o mínimo da densidade de corrente de corrosão ou maximizar a resistência à polarização. Este trabalho também contribui com um modelo empírico não linear que descreve a eficiência de deposição em relação à densidade de corrente elétrica aplicada e às concentrações de Zn e Ni no banho de forma eficiente. E por fim, investiga as morfologias das superfícies das ligas afim de encontrar outras aplicações viáveis.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Ensaios de eletrodeposição

Os ensaios de eletrodeposição se iniciam na preparação do cátodo, seguida do preparo do banho eletrolítico e, por fim, a eletrodeposição da liga com o auxílio do potenciostato.

#### 4.1.1. Preparação do substrato

Os substratos utilizados como cátodos foram placas de cobre recortadas em formato quadrado de 2 cm de lado, com uma haste de 3 cm de comprimento e 0,3 cm de largura. Foi feito um tratamento mecânico com lixas d'água de grão 220, 320 e 400 a fim de retirar impurezas e óxidos formados na superfície do cobre. O efeito do tratamento mecânico pode ser visualizado na Figura 6. Em seguida, foi realizado um tratamento químico com NaOH (hidróxido de sódio) a 10% (m/m), para desengraxe e  $H_2SO_4$  (ácido sulfúrico) a 1% (m/m) para neutralização e ativação da superfície. Após lavagem com água deionizada, secagem na estufa por 5 min e resfriamento em dessecador, foi aplicada uma demão de verniz incolor na haste a fim de limitar a área total de deposição em 8 cm<sup>2</sup>. Depois de 15 min no dessecador, a massa inicial do substrato foi medida em balança analítica (Shimadzu – Modelo AUY220) e sua espessura foi determinada usando um micrômetro digital (Insize – Modelo 3530-25A).

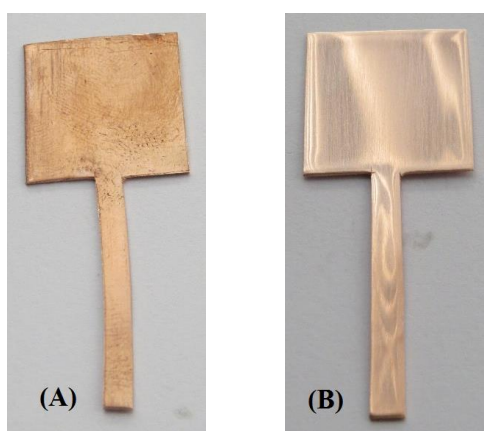


Figura 6: Fotografias do substrato antes (A) e após (B) tratamento mecânico.

#### 4.1.2. Especificação metálica

A especificação metálica foi feita pelo *software* gratuito *Hydra/Medusa* desenvolvido pela *School of Chemical Science and Engineering* da universidade *Royal Institute of Technology* (KTH) situada em Estocolmo, Suécia. O módulo *Hydra* contém uma base de dados com o logaritmo da concentração de diversos compostos à 25°C. Ele é utilizado para definir o sistema químico de interesse, considerando todos os reagentes e suas concentrações. Já o módulo *Medusa* simula as condições da solução e gera diferentes tipos de diagramas (PUIGDOMENECH, 2017).

Este *software* utiliza dois algoritmos para simular as espécies químicas em solução e como elas se comportam de acordo com o pH, sendo eles SOLGASWATER (ERIKSSON, 1979) e HALTAFALL (INGRI *et al.*, 1968). SOLGASWATER aplica o método de minimização da energia de Gibbs aos sistemas contendo soluções líquidas, com solventes de atividade igual a um. As equações obtidas são empregadas no *software*. HALTAFALL calcula as concentrações de equilíbrio das espécies em misturas para qualquer número de compostos, que podem formar qualquer quantidade de complexos ou fases sólidas.

Assim, foram construídos diagramas de especificação metálica, afim de se conhecer as diferentes espécies químicas presentes no banho de acordo com o pH. Foram simuladas a interação de todos os componentes do banho, assim como, suas concentrações utilizadas nos testes de eletrodeposição. A partir destas informações, o pH mais adequado para o banho foi determinado.

#### 4.1.3. Banho eletrolítico

O banho eletrolítico foi constituído de reagentes com elevado grau de pureza (P.A.), pesados em balança analítica e solubilizados com água destilada e deionizada. O banho foi composto de ZnSO<sub>4</sub> (sulfato de zinco), como fonte de zinco, NiSO<sub>4</sub> (sulfato de níquel) como fonte de níquel, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub> (citrato de amônio) como complexante dos íons Zn<sup>2+</sup> e Ni<sup>2+</sup> e Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (borato de sódio) para favorecer a formação de uma liga amorfa. A concentração das substâncias foi avaliada de acordo com planejamento estatístico descrito a seguir. O volume total da solução foi de 100 mL, aferida em balão volumétrico e transferida posteriormente para um béquer com capacidade de 150 mL, o qual foi utilizado como reator nos experimentos de

eletrodeposição. Com o auxílio de um pHmetro (Quimis – Modelo Q400AS), o pH do banho foi corrigido para 6, utilizando-se uma solução de hidróxido de amônio ou ácido sulfúrico. O valor para o pH da solução foi determinado pelo estudo de especiação metálica.

#### 4.1.4. Procedimento experimental

O esquema da montagem experimental do sistema de eletrodeposição está ilustrado na Figura 7. A placa de cobre (1), previamente tratada, foi acoplada pela haste ao eletrodo rotativo (AMETEK – Modelo 616A) (2), que por sua vez, está conectado ao potenciostato. O contraeletrodo de platina (3) consiste em uma malha cilíndrica, também conectada ao potenciostato, para fechar o circuito elétrico. O béquer e o contraeletrodo foram alinhados de forma concêntrica de modo que o cátodo foi posicionado no meio do arranjo. Uma corrente elétrica predeterminada foi forçada através do sistema por um potenciostato (AMETEK – VersaSTAT 3) utilizado de forma galvanostática. Um computador conectado ao potenciostato fez a leitura e armazenou os dados do processo.

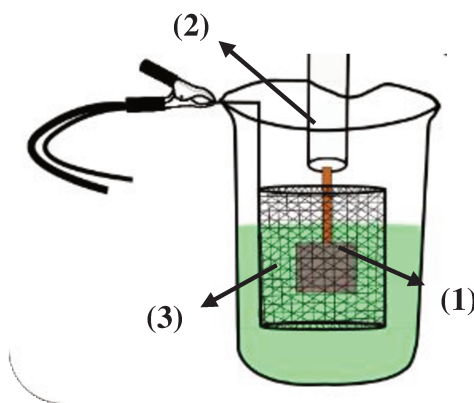


Figura 7: Esquema da montagem experimental

As eletrólises tiveram duração de 80 min, sendo divididas em um intervalo de 60 min e 20 min. Após 60 minutos, o cátodo foi lavado, seco e sua massa e espessura foram medidas, além disso, o pH do banho foi corrigido com hidróxido de amônio ou ácido sulfúrico e o arranjo experimental foi remontado, para mais 20 minutos de ensaio.

#### 4.1.5. Eficiência de deposição

Segundo PLETCHER (1991) e PLETCHER e WALSH (1990), a massa  $m$  eletrodepositada de um metal pode ser expressa em termos das leis da eletrólise de Faraday, de acordo com Eq. (11).

$$m = \frac{\varepsilon \times M \times q}{n \times F} \quad (11)$$

Onde  $\varepsilon$  é a eficiência de deposição,  $M$  é a massa atômica do metal,  $q$  é a carga elétrica total do sistema, que para uma corrente elétrica,  $i$ , constante que pode ser obtida por  $q = i.t$ , sendo  $t$  o tempo de ensaio,  $n$  é o número de elétrons trocados na reação de redução do metal e  $F$  é a constante de Faraday (96485 coulombs/mol).

Considerando a eletrodeposição de uma liga metálica de Zn-Ni e evidenciando a eficiência  $\varepsilon$  na Eq. (11), chega-se à Eq. (12).

$$\varepsilon = \left( \frac{n_{Zn} \times m_{Zn}}{M_{Zn}} + \frac{n_{Ni} \times m_{Ni}}{M_{Ni}} \right) \times \frac{F}{i \times t} \times 100 \quad (12)$$

Onde,  $\varepsilon$  é expresso em %,  $n_{Zn}$  e  $n_{Ni}$  é o número de elétrons trocados na reação de redução do zinco e níquel,  $m_{Zn}$  e  $m_{Ni}$  é a massa de zinco e níquel depositadas na liga,  $M_{Zn}$  e  $M_{Ni}$  é a massa molar do zinco e do níquel, respectivamente.

As massas de zinco e níquel depositadas na liga foram obtidas pelas análises de EDS, que fornece as frações que cada metal é encontrado na liga. Multiplicando-se cada fração pela massa total do depósito, obtida por balança analítica, obtém-se as variáveis  $m_{Zn}$  e  $m_{Ni}$  e, assim, pode-se calcular a eficiência de deposição. A eficiência de deposição também pode ser vista como a quantificação da carga útil empregada diretamente na eletrodeposição dos metais de interesse. A carga elétrica que não foi utilizada para este fim, alimentará reações secundárias.

#### 4.1.6. Planejamento estatístico

De acordo com MONTGOMERY e RUNGER (2002), a validade das conclusões que são feitas a partir de um experimento, depende fortemente de como o experimento foi

conduzido. Desta forma, o delineamento do planejamento fatorial atua como fator essencial na solução futura do problema que inicialmente motivou o experimento. Geralmente, para planejamentos pequenos, são feitos experimentos em todas as combinações de níveis dos fatores, ou variáveis. As variáveis a serem estudadas são determinadas de acordo com sua relevância para a resposta analisada e a possibilidade de ela ser controlada ou não. Variáveis que não podem ser controladas, não podem ser estudada pelos níveis, sendo consideradas, muitas vezes, como ruído.

Para realizar um planejamento fatorial deve-se inicialmente especificar quais os níveis em que cada fator deve ser estudado, ou seja, deve-se determinar os valores de cada variável que será explorada. Para planejamentos com dois níveis, ou dois valores distintos por variável, denomina-se planejamento fatorial  $2^k$ , onde  $k$  representa o número de variáveis a serem estudadas (BRUNS *et al.*, 2001). Os níveis são valores codificados dos valores reais e sua conversão de um para outro é dada pela Equação (13).

$$x_j = \frac{r_j - r_0}{\Delta r} \quad (13)$$

Onde  $x_j$  é o valor codificado da variável  $j$ ,  $r_j$  é um valor real que se quer codificar,  $r_0$  é o valor real no ponto central e  $\Delta r$  é a variação real da variável  $j$ .

Nas pesquisas experimentais, um ponto crítico que deve ser observado é a dimensão do erro experimental. O conceito de erro nesses casos está ligado a fatores fundamentais para a discussão dos resultados, como a validação da metodologia, a reprodutibilidade dos resultados e a quantificação da influência que cada fator tem sobre a variável resposta, também conhecida como a significância dos efeitos. O erro experimental aleatório é produto de flutuações imprevisíveis causadas mesmo quando o procedimento experimental é rigorosamente obedecido. Variáveis que, geralmente, não podem ser controladas como a temperatura ambiente, umidade relativa do ar e luz solar também podem influenciar no erro. Isso produz uma incerteza associada ao resultado inerente ao procedimento analítico (BRUNS *et al.*, 2001).

A estimativa do erro experimental pode ser feita de duas formas: o erro puro e o erro residual. O erro puro é o cálculo do desvio padrão para amostras duplicadas ou triplicadas de forma autêntica, ou seja, o experimento é repetido desde o princípio incluindo todas as etapas, desde a limpeza das vidrarias até a análise do produto final (RUNGER e MONTGOMERY, 2002). O erro residual é calculado a partir dos efeitos, geralmente de interações de fatores, que não foram usados para descrever o modelo estatístico, ou efeitos

residuais (BRUNS *et al.*, 2001). Quando há restrições de tempo, reagentes, insumos, para realização dos experimentos em duplicatas ou triplicatas, pode-se realizar repetições dos ensaios somente no ponto central, fazendo no mínimo três repetições para que o cálculo do erro tenha pelo menos dois graus de liberdade (BRUNS *et al.*, 2001). Assim, o desvio padrão calculado para os experimentos dos pontos centrais, são entendidos como sendo o de todos os experimentos do planejamento, o que se verifica como sendo uma consideração razoável na prática (BRUNS *et al.*, 2001).

Desta forma, para estudar a influência da corrente elétrica, temperatura do banho, concentração de sulfato de zinco e concentração de sulfato de níquel na eficiência de deposição da liga de Zn-Ni, foram realizados dois planejamentos fatoriais de dois níveis, sendo o primeiro com dois fatores ( $2^2$ ) e o segundo com três ( $2^3$ ), com triplicatas no ponto central (0) totalizando 18 experimentos. As faixas de investigação para a corrente e temperatura foram adotadas de acordo com relatos de utilização para essa liga na literatura (ASHASSI-SORKHABI *et al.*, 2001; GIZ *et al.*, 1992; LEE e KIM, 2000). Já o intervalo adotado para as concentrações de zinco e níquel nos banhos são valores praticados por uma empresa de galvanoplastia da região de Campinas. As Tabelas 2 e 3 contêm os valores para cada variável e seus respectivos níveis. É válido ressaltar que a saturação de sulfato de níquel e sulfato de zinco na água à 20°C é de 2,7 mol/L e 3,5 mol/L, respectivamente, de acordo com a FISPQ (Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos) de cada reagente.

Tabela 2: Faixa de trabalho para o planejamento 1.

<i>Níveis</i>	<i>-1</i>	<i>0</i>	<i>+1</i>
<i>Variáveis</i>			
<i>Corrente (mA)</i>	100	200	300
<i>Temperatura (°C)</i>	20	40	60

Tabela 3: Faixa de trabalho para o planejamento 2.

<i>Níveis</i>	<i>-1</i>	<i>0</i>	<i>+1</i>
<i>Variáveis</i>			
<i>Corrente (mA)</i>	100	200	300
<i>C<sub>Zn</sub> (mol/L)</i>	0,11	0,17	0,23
<i>C<sub>Ni</sub> (mol/L)</i>	0,02	0,03	0,04



O planejamento 1 foi realizado sob condições do ponto central para concentrações de  $\text{ZnSO}_4$  e  $\text{NiSO}_4$ , ou seja 0,17 e 0,03 mol/L respectivamente. Já o planejamento 2 foi realizado a partir dos resultados do primeiro planejamento.

#### 4.1.6.1. *Otimização da eficiência de deposição utilizando a metodologia das superfícies de resposta*

Segundo RUNGER e MONTGOMERY (2002), a metodologia de superfícies de resposta (MSR) é uma coleção de técnicas matemáticas e estatísticas que são úteis para otimizar uma resposta de interesse, que seja influenciada por vários fatores. O método parte da análise de um planejamento fatorial já realizado, no qual um modelo linear múltiplo tenha sido significativo e descreva o comportamento da variável de saída de forma adequada. A partir do modelo empírico, uma superfície de resposta é traçada e então se pode obter uma direção de máxima inclinação, que aponta para uma região de ótimo, para onde a etapa de deslocamento deve acontecer. Uma vez determinada essa região de ótimo, a superfície terá uma curvatura e um modelo quadrático será necessário (HE *et al.*, 2013).

Desta forma, aplicou-se a MSR para otimizar os três parâmetros (densidade de corrente, concentração de zinco e concentração de níquel) estudados no planejamento 2 simultaneamente em relação à eficiência de deposição. A temperatura utilizada foi a ambiente.

Inicialmente, deu-se a etapa de deslocamento. A partir de um modelo empírico do tipo da Eq. (14) obtido no planejamento 2, o maior coeficiente foi selecionado para servir de base e seu nível foi modificado em uma unidade codificada a partir do ponto central (0) na direção do ótimo (BRUNS *et al.*, 2001).

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_1x_2 \quad (14)$$

Onde  $\hat{y}$  é a variável resposta,  $b_0$  é a média,  $b_1$ ,  $b_2$  e  $b_3$  são os coeficientes do modelo e  $x_1$  e  $x_2$  são os fatores codificados.

Posteriormente, os deslocamentos dos outros fatores foram determinados proporcionalmente ao deslocamento do fator  $i$  de maior coeficiente de acordo com a Equação (15) (BRUNS *et al.*, 2001).

$$\Delta x_j = \frac{b_j}{b_z} \Delta x_z \quad (15)$$

Onde  $\Delta x_j$  e  $\Delta x_z$  são os deslocamentos codificados dos fatores  $j$  e  $z$  e  $b_j$  e  $b_z$  são os coeficientes do modelo dos fatores  $j$  e  $z$ , respectivamente.

Em seguida, convertem-se os valores dos deslocamentos codificados para valores reais e os novos valores a serem explorados para cada variável é determinado.

Após a etapa de deslocamento, na qual uma área de ótimo foi encontrada, realizou-se um Planejamento Composto Central (PCC), considerando o ponto ótimo encontrado pelo deslocamento como ponto central. O PCC é o planejamento que requer menor número de ensaios para se propor um modelo quadrático e por esse motivo foi utilizado. A Tabela 4 apresenta os níveis estudados, assim como os valores reais para cada variável do 3º planejamento.

Tabela 4: Faixa de trabalho para o planejamento 3.

<i>Exp.</i>	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$i$ (mA)	<i>Conc Zn</i> (mol/L)	<i>Conc Ni</i> (mol/L)
1	+1	+1	+1	95	0,3478	0,04518
2	+1	-1	+1	95	0,2278	0,04518
3	+1	+1	-1	95	0,3478	0,02518
4	+1	-1	-1	95	0,2278	0,02518
5	-1	+1	+1	35	0,3478	0,04518
6	-1	-1	+1	35	0,2278	0,04518
7	-1	+1	-1	35	0,3478	0,02518
8	-1	-1	-1	35	0,2278	0,02518
9	+1,682	0	0	115	0,2878	0,03518
10	-1,682	0	0	14	0,2878	0,03518
11	0	+1,682	0	65	0,3887	0,03518
12	0	-1,682	0	65	0,1869	0,03518
13	0	0	+1,682	65	0,2878	0,05200
14	0	0	-1,682	65	0,2878	0,01836
15	0	0	0	65	0,2878	0,03518
16	0	0	0	65	0,2878	0,03518
17	0	0	0	65	0,2878	0,03518

#### **4.1.7. Análises qualitativas**

##### *4.1.7.1. Microscopia Eletrônica de Varredura e Energia Dispersiva de Raios X (EDS)*

As análises foram feitas no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) com detector de Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (marca LEO ElectronMicroscopy/Oxford, Cambridge - Inglaterra). O modelo do MEV é *Leo 440i* e do EDS é *6070*. As ampliações realizadas foram de 50, 500, 1500, 5000, 1000 e 15000 vezes, sendo que em pelo menos uma delas foi feito um mapeamento de níquel e de zinco.

##### *4.1.7.2. Difração de Raios X (DRX)*

Para a realização desta análise, utilizou-se um difratômetro de difração de raios X da marca Philips Analytical X Ray e modelo X'Pert-MPD. Foi utilizado o método de varredura com radiação  $K\alpha$  do cobre, tensão de 40 kV, 40mA de corrente,  $2\theta$  variando de 5 a 90° com passo de 0,02°, velocidade 0,033°/s e comprimento de onda de 1,54 angstroms.

#### **4.2. Testes de aderência**

Os testes de aderência foram realizados de acordo com a norma NBR 11003 (ABNT, 2009) publicada em 2009 pela Associação Brasileira de Normas Técnicas. O objetivo desta norma é padronizar e propor a melhor metodologia para testar a aderência de tintas aplicadas sobre substratos. Neste sentido, adaptou-se a proposta para revestimentos metálicos, que apresenta finalidade semelhante aos sistemas de pintura.

Para a realização dos testes, foi utilizado instrumento de corte contendo 6 gumes com 2 mm de distância entre eles. As superfícies revestidas pelas ligas de Zn-Ni foram riscadas de forma cruzada com ângulo reto, de modo que o substrato fosse atingido. Isto foi observado pelo uso de lupa com aumento de 7 vezes. O substrato foi então, limpo com pincel de cerdas macias para retirar os resíduos do corte. Em seguida, aplicou-se fita adesiva com dimensões de 25 mm de largura, 0,2 mm de espessura, aderência ao aço de no mínimo 55 gf/mm e resistência à tração de no mínimo 4,6 kgf/mm. A fita foi pressionada contra a peça com uma borracha e em seguida puxada rapidamente tentando-se manter um ângulo de 180°. A aderência é avaliada em relação ao destacamento da tinta, ou da liga, e pode ser classificada de acordo com as siglas

Gr<sub>0</sub>, Gr<sub>1</sub>, ..., Gr<sub>4</sub>, Gr<sub>0</sub> indicando que nenhuma área do revestimento foi destacada e Gr<sub>4</sub> que cerca de 65% da área foi destacada, conforme a NBR 11003.

#### **4.3. Ensaios de corrosão**

Os ensaios de corrosão foram realizados em solução de NaCl a 3,5% (m/v) com o auxílio de uma célula de três eletrodos. A Figura 8 apresenta a montagem experimental empregada. A placa de cobre (1) revestida pela liga de Zn-Ni é posicionada na extremidade do dispositivo, sendo que somente uma área circular de 1 cm<sup>2</sup> da placa foi exposta ao interior da célula. Após o sistema ser vedado, a solução de NaCl foi inserida até que ultrapassasse o nível do eletrodo de trabalho e do contra eletrodo (2) que consiste em uma placa quadrada vazada de platina. O eletrodo de referência (Ag, AgCl/KCl 3,5 M, 0,205V) (3) tem uma conexão direta com a placa de cobre através de um capilar de Luggin. Este atalho visa a diminuição do efeito da polarização ôhmica. O sistema, após montado, foi conectado ao potenciostato e deixado em circuito aberto por 1 hora, afim de que entre em equilíbrio. Em seguida, o potenciostato varria uma faixa de potenciais (-0,25 V a + 0,25 V em relação ao potencial de circuito aberto) aplicada entre o eletrodo de referência e o ânodo (placa revestida) e lia como resposta as correntes elétricas. Ao final do experimento a curva de Tafel foi traçada, permitindo a determinação do potencial e da corrente de corrosão para a liga testada. O método de extrapolação das retas de Tafel foi realizado de acordo com as normas ASTM G5 e G102 (ASTM, 2010 e 2014). Deve-se acrescentar que foi feito o aterramento do sistema para evitar ruídos nos dados.

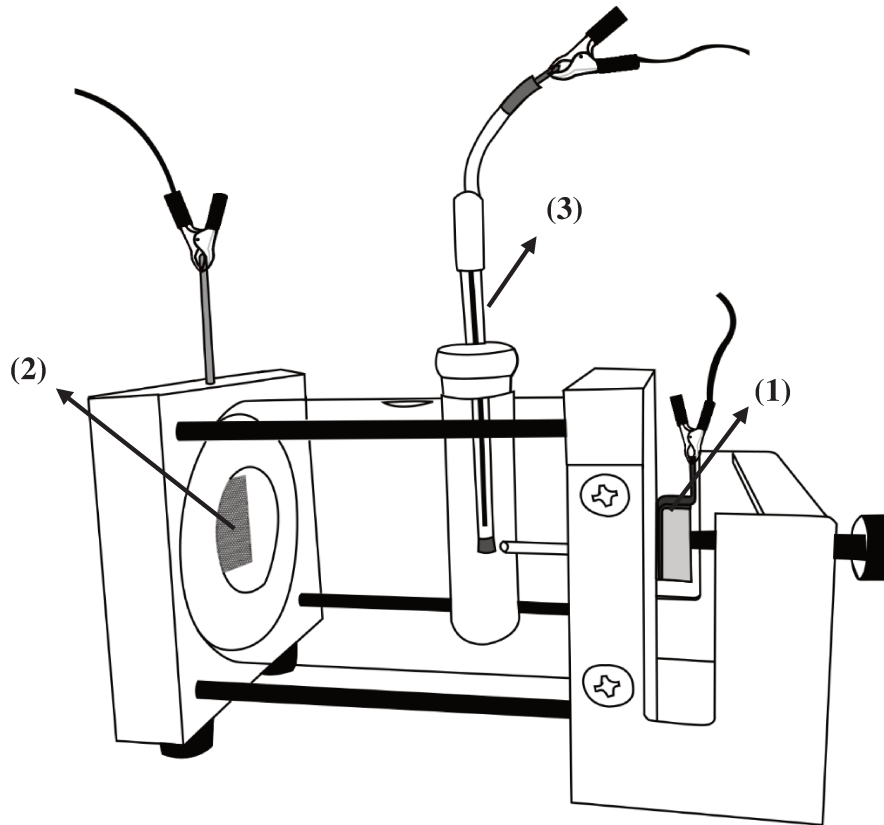


Figura 8: Esquema da célula de corrosão.

Os valores de resistência à polarização ( $R_p$ ) foram calculados de acordo com a norma internacional ASTM G102 (ASTM, 2010). O  $R_p$  pode ser obtido pela equação de Stern-Geary representadas pelas Eqs. (16) e (17) (WOLYNEC, 2003).

$$R_p = \frac{B}{I_{corr}} \quad (16)$$

$$B = \frac{b_a |b_c|}{2,303(b_a + |b_c|)} \quad (17)$$

Onde,  $B$  é a constante de Stern-Geary,  $V$  e  $b_a$  e  $b_c$  são os coeficientes angulares das retas anódica e catódica de Tafel, respectivamente, como mostrado na Figura 2, medidas em  $V$ .

#### 4.4. Ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica

Os ensaios de impedância foram realizados com a mesma montagem experimental descrita para os ensaios de corrosão. Desta forma, utilizou-se uma célula de três eletrodos, um eletrodo de referência de Ag, AgCl/KCl (3,5 M, 0,205V) e um contra eletrodo de platina. A solução também foi NaCl a 3,5% (m/v). Foram utilizadas novas ligas metálicas, preparadas da mesma forma que as ligas testadas em Tafel. O sistema, após montado, era então conectado ao potenciostato e deixado em circuito aberto por 1 h para que a superfície obtida fosse testada nos ensaios de impedância. Os parâmetros para a realização do teste foram: frequência inicial de 100 kHz, frequência final de 10 mHz e amplitude de onda de 10 mV. Estes valores estão de comum acordo com a literatura (CONRAD *et al.*, 2015; ELIAZ *et al.*, 2010; HAMMAMI *et al.*, 2013; HEGDE *et al.*, 2010).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste item serão apresentadas e discutidas as eficiências de deposição das ligas obtidas por eletrodeposição, a influência da variação dos parâmetros temperatura, densidade de corrente e concentrações de  $\text{ZnSO}_4$  e  $\text{NiSO}_4$  no banho eletrolítico sobre a eficiência de deposição, a composição das ligas e suas morfologias. Serão discutidos também, pelas análises estatísticas realizadas com o auxílio do *software Statistica 8.0*, a significância de modelos empíricos ajustados por planejamento, superfícies de resposta e a direção de ótimo da variável resposta. Em seguida, os dados de corrosão caracterizam as ligas obtidas e a análise dos testes de impedância fornecem alguns aspectos sobre o mecanismo de corrosão.

### 5.1. Especificação metálica

No banho eletrolítico, os íons citrato são agentes químicos que formam diferentes complexos de acordo com o pH. Os íons metálicos que devem ser eletrodepositados, uma vez complexados, aumentam a eficiência de deposição e o *throwing-power* do banho. Diversos diagramas foram construídos de acordo com a variação da concentração dos reagentes no banho em função do pH, entretanto, para todas as variações testadas, o pH 6 foi o que apresentou sempre a maior concentração dos complexos de  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  com o citrato ( $\text{Zn}(\text{cit})^-$  e  $\text{Ni}(\text{cit})^-$ ). As Figuras 9 e 10 são diagramas que simulam as concentrações máxima e mínima empregadas no planejamento 2 (Tabela 3). As concentrações limites do planejamento 3 (Tabela 4) também foram testadas e seus diagramas podem ser observados nas Figuras 11 e 12. A partir desses diagramas pode-se observar as possíveis espécies químicas a serem formadas no banho eletrolítico e suas concentrações de acordo com a variação do pH do meio. Assim, encontram-se íons,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , sulfatos,  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$  e cristalitos ( $\text{ZnO}_{(\text{cr})}$  e  $\text{Ni}(\text{OH})_{2(\text{cr})}$ ), que são precipitações sólidas dessas espécies induzidas pelo elevado pH.

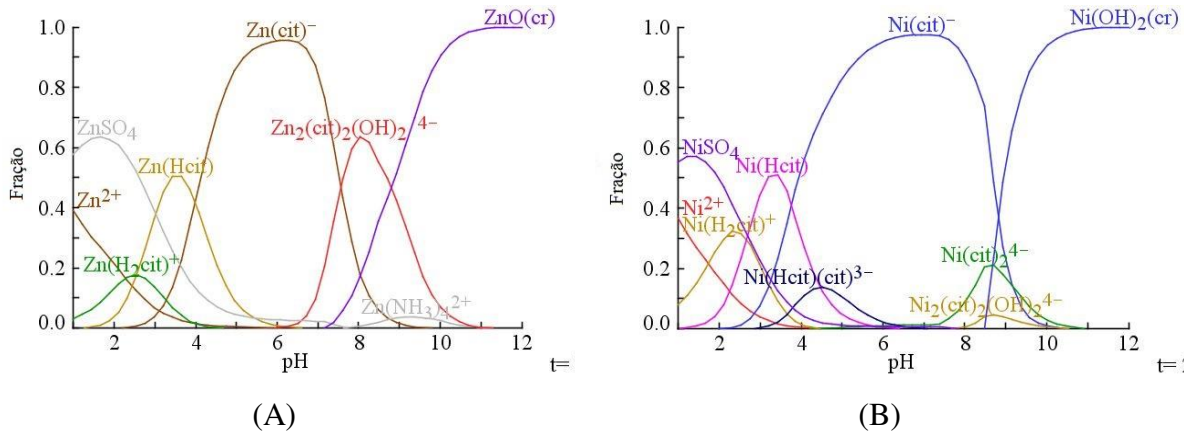


Figura 9: Espécies de Zn (A) e Ni (B) em função do pH para o experimento +1+1 do Planejamento 2.

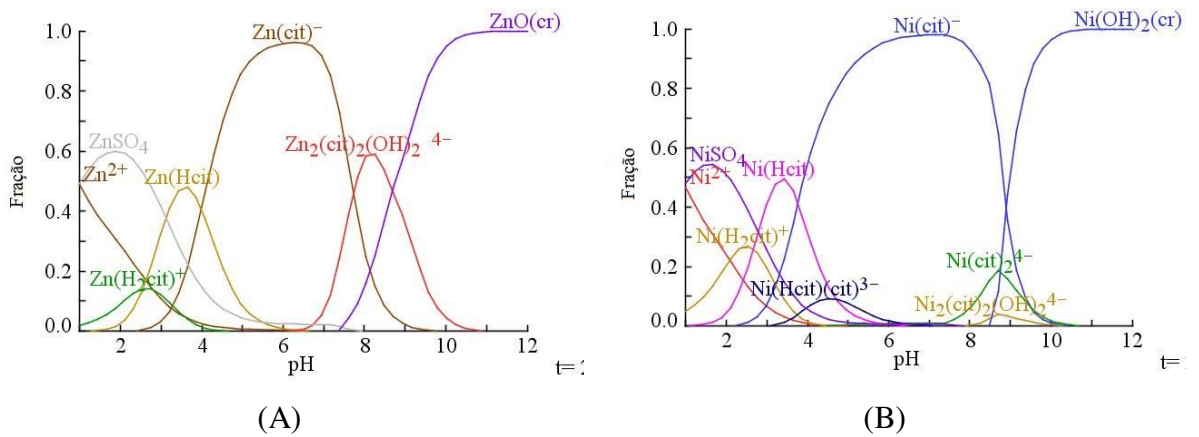


Figura 10: Espécies de Zn (A) e Ni (B) em função do pH para o experimento -1-1 do Planejamento 2.

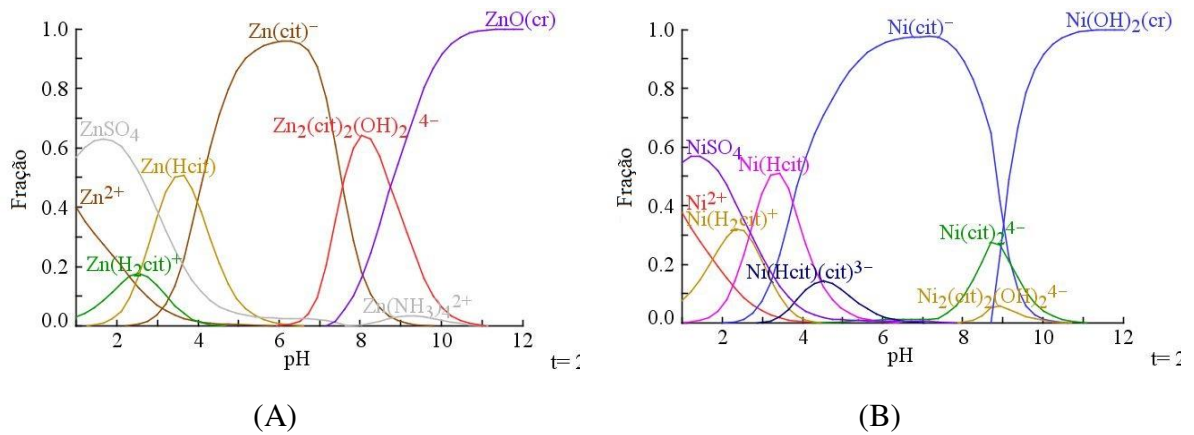


Figura 11: Espécies de Zn (A) e Ni (B) em função do pH para o experimento -1-1 do Planejamento 3.



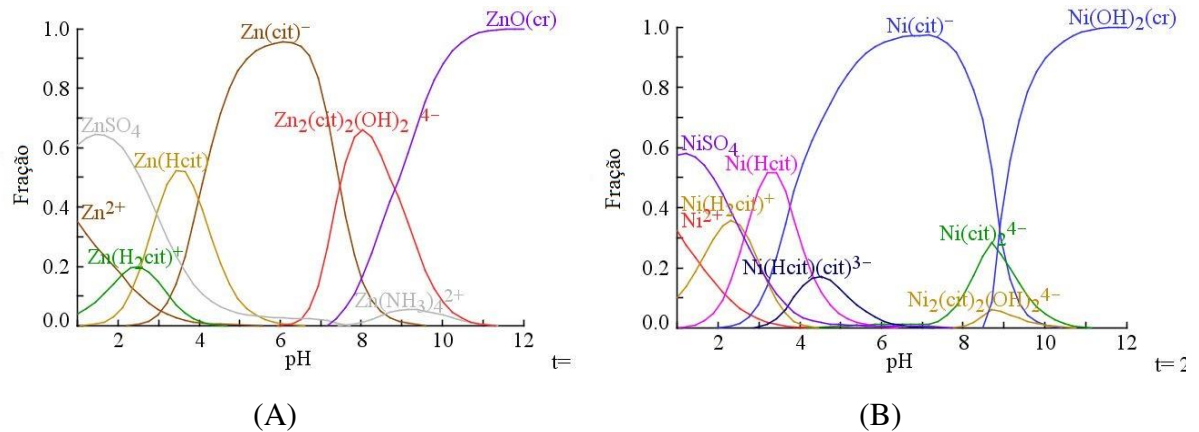


Figura 12: Espécies de Zn (A) e Ni (B) em função do pH para o experimento +1+1 do Planejamento 3.

## 5.2. Planejamentos fatoriais

### 5.2.1. Efeito da temperatura

A Tabela 5 apresenta os dados de eficiência de deposição obtidos para os revestimentos do planejamento 1, o qual avaliou os efeitos da variação de corrente elétrica e temperatura sobre a variável resposta. Além disso, também contém as porcentagens atômicas de cada metal na liga determinada por EDS.

Tabela 5: Eficiências de deposição obtidas para o planejamento 1. Desvio padrão para  $\varepsilon$  de 3,23%.

<i>Exp.</i>	<i>Níveis</i>	<i>Corrente (mA)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>% Ni</i>	<i>% Zn</i>	<i><math>\varepsilon</math> (%)</i>
1	-1 -1	100	20	2,4	97,6	89,64
2	+1 -1	300	20	7,8	92,2	66,47
3	-1 +1	100	60	37,2	62,8	1,99
4	+1 +1	300	60	43,2	56,8	4,39
5	0 0	200	40	2,2	97,8	77,11
6	0 0	200	40	2,2	97,8	82,69
7	0 0	200	40	2,2	97,8	77,08

De acordo com a Tabela 5, pode-se observar que o maior valor de eficiência de deposição encontrado foi para ligas com os níveis mais baixos de corrente e temperatura

(100 mA e 20°C). Estes valores produziram uma liga rica em Zn (97,6%), todavia a presença de Ni também foi registrada (2,4%). Os menores valores de eficiência, 1,99% e 4,39%, foram obtidos para o nível mais alto de temperatura, 60°C. Neste caso, mesmo uma variação grande na corrente, de 100 para 300 mA, não apresentou influência significativa na resposta.

É válido ressaltar que para indústrias de galvanoplastia um dos principais e mais caros insumos utilizados é a eletricidade. Desta forma, altos valores de eficiência de deposição indicam alto aproveitamento de energia na eletrodeposição dos metais, indicando também baixa quantidade de reações secundárias, como a evolução do hidrogênio, que podem prejudicar a liga de diversas formas sendo uma delas a fragilização por hidrogênio. Diante disso, continuou-se buscando por maiores valores de eficiência de deposição.

A Tabela 5 ainda apresenta diferenças significativas entre frações de níquel presentes em cada liga. Pode-se observar que, apesar do aumento da temperatura influenciar negativamente a eficiência de deposição, os experimentos com temperaturas de 60°C promoveram um aumento que foi de aproximadamente 2% para um valor em torno de 40% de Ni na liga. Assim, verificou-se que a temperatura apresentou influência direta sobre a quantidade de Ni depositado. QIAO *et al.* (2013) realizaram um estudo detalhado sobre a influência da temperatura na eletrodeposição de ligas de Zn-Ni obtidas a partir de banho de cloreto e amônia com pH 5. Os resultados de QIAO e colaboradores são semelhantes aos observados na Tabela 5, na qual o aumento da temperatura resulta na diminuição da eficiência de deposição e no aumento da quantidade de níquel depositado. Eles relatam que com o aumento da temperatura, a taxa de reação de evolução de hidrogênio se torna maior, levando a uma diminuição da eficiência. Além disso, com o maior número de hidrogênios adsorvidos na superfície do substrato, mais átomos de hidrogênio podem ficar presos na estrutura da liga gerando elevado estresse residual do material levando ao aparecimento de trincas (ALFANTAZI *et al.*, 1997 e QIAO *et al.*, 2013).

Através da análise estatística do planejamento, pôde-se calcular, com os pontos centrais, um desvio padrão médio para a eficiência de 3,23. Além disso, a temperatura apresentou efeito fortemente significativo para as variações da resposta. O gráfico de Pareto na Figura 13 demonstra a significância dos fatores, com 95% de confiança.

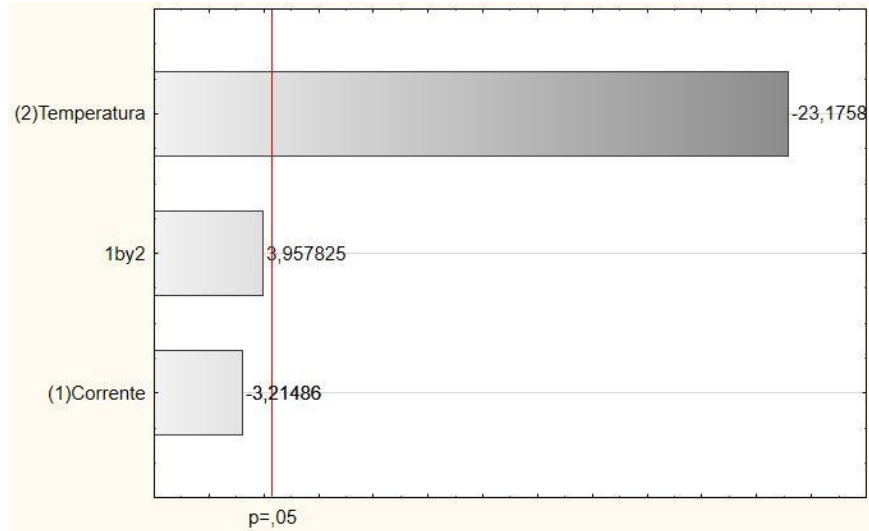


Figura 13: Gráfico de Pareto para o planejamento 1.

Foi observado que as ligas obtidas nos níveis mais altos de corrente e temperatura apresentaram aspecto escuro e com pouca aderência, perdendo massa constantemente. Essas características podem ser observadas na Figura 14. Entretanto, a liga obtida com os níveis mais baixos (100 mA e 20°C), apresentou aspecto uniforme de cor cinza claro além de boa aderência como mostrado na Figura 15.



Figura 14: Fotografia da liga de Zn-Ni com baixa aderência obtida a 200 mA, 40°C, 0,17 mol/L de Zn e 0,03 mol/L Ni.

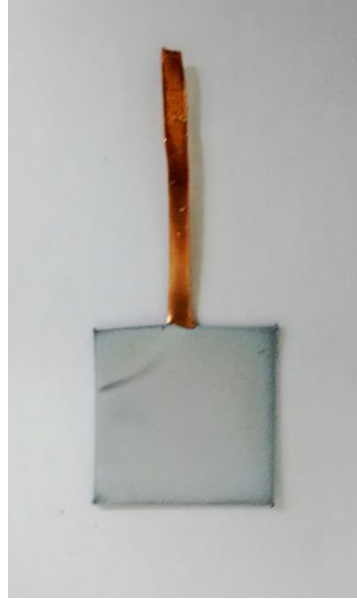


Figura 15: Fotografia de uma liga de Zn-Ni com boa aderência.

Diante da análise dos resultados obtidos de eficiência de deposição e as análises qualitativas, foi determinado o emprego de temperatura ambiente para o estudo dos planejamentos subsequentes. A morfologia das ligas obtidas nessa faixa se mostrou mais promissora do ponto de vista anticorrosivo, apresentando aspecto pouco poroso e sem trincas. Mesmo que se espere que uma maior quantidade de Ni na liga possa melhorar o desempenho anticorrosivo da liga (BALDWIN *et al.*, 1993; CONRAD *et al.*, 2015 e FASHU *et al.*, 2014), é insustentável a reprodução de um revestimento com baixa aderência.

### 5.2.2. Efeito da corrente elétrica e das concentrações

A fim de fazer uma posterior otimização da eficiência de deposição pela variação simultânea dos parâmetros de corrente, concentração de Zn e concentração de Ni no banho, foi realizado um planejamento fatorial de  $2^3$  com três pontos centrais, totalizando 11 experimentos. A Tabela 6 apresenta as eficiências de deposição obtidas para o planejamento 2 assim como as porcentagens de cada metal depositado.

Tabela 6: Eficiências de deposição obtidas para o Planejamento 2.

<i>Número</i>	<i>Exp.</i>	<i>Corrente (mA)</i>	<i>C<sub>Zn</sub> (mol/L)</i>	<i>C<sub>Ni</sub> (mol/L)</i>	<i>% Ni</i>	<i>% Zn</i>	<i>ε (%)</i>
1	-1-1-1	100	0,11	0,02	4,3	95,7	86,87
2	-1+1-1	100	0,23	0,02	1,2	98,8	93,02
3	-1-1+1	100	0,11	0,04	1,2	98,8	86,37
4	-1+1+1	100	0,23	0,04	2,1	97,9	94,47
5	+1-1-1	300	0,11	0,02	13,3	86,7	48,62
6	+1-1+1	300	0,11	0,04	16,0	84,0	51,67
7	+1+1-1	300	0,23	0,02	6,6	93,4	66,15
8	+1+1+1	300	0,23	0,04	6,9	93,1	69,77
9	0-0-0	200	0,17	0,03	5,0	95,0	76,21
10	0-0-0	200	0,17	0,03	5,0	95,0	77,41
11	0-0-0	200	0,17	0,03	5,0	95,0	72,56

De acordo com a Tabela 6, a maior eficiência de deposição, 94,47%, foi obtida para o menor valor de corrente (100 mA) e as maiores concentrações de metais no banho (0,23 mol/L de Zn e 0,04 mol/L de Ni). Isto confirma a tendência discutida no planejamento 1, no qual observou-se que a eficiência de deposição cresce com a diminuição da corrente. Em sentido oposto, o menor valor de eficiência, 48,62%, foi obtido para o maior valor de corrente elétrica.

Uma influência da corrente sobre a porcentagem de Ni na liga pode ser observada nos resultados da Tabela 6. Altas correntes parecem influenciar a deposição do Ni em detrimento ao Zn na liga. Para os experimentos realizados a 100 mA, a quantidade máxima de Ni verificada foi de 4,3%, enquanto para experimentos realizados a 300 mA obteve-se 16,6% de Ni.

Conforme análise estatística realizada, pôde-se calcular um desvio padrão médio para a eficiência de deposição de 2,53. Os fatores que mostraram significância foram a corrente e a concentração de Zn. A influência destes e de outros fatores são listados no gráfico de Pareto da Figura 16.

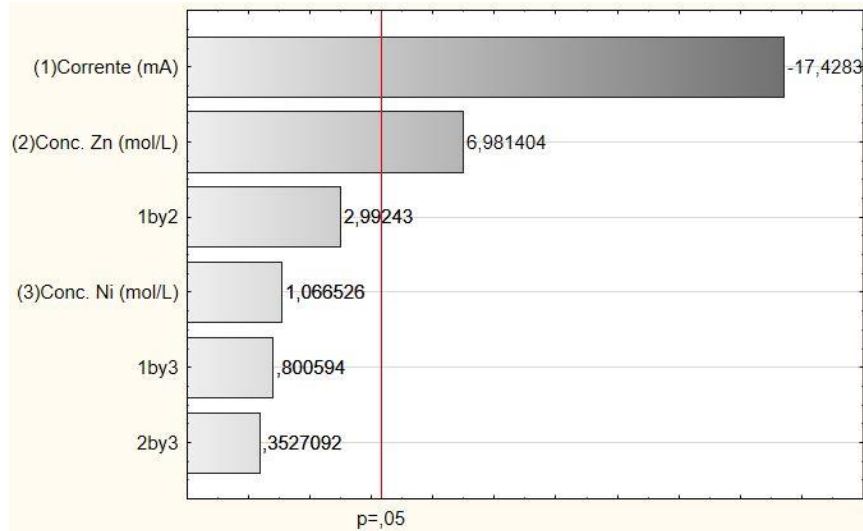


Figura 16: Gráfico de Pareto para os efeitos do planejamento 2.

As Figuras 17, 18 e 19 apresentam as superfícies de resposta para as variáveis do planejamento 2. Através dessas figuras, pode-se perceber indicações do caminho de máximo para a eficiência de deposição, que tem seus menores valores representados em verde se tornando vermelhos conforme aumentam. Deste modo, a Figura 17 indica que a eficiência de deposição aumenta principalmente com o aumento da concentração de Zn no banho, a presença de Ni também demonstra influência, porém menor, sendo que quanto maior sua concentração, maior a eficiência. As superfícies de resposta das Figuras 18 e 19 indicam que a eficiência de deposição aumenta com a diminuição da corrente elétrica aplicada ao sistema.

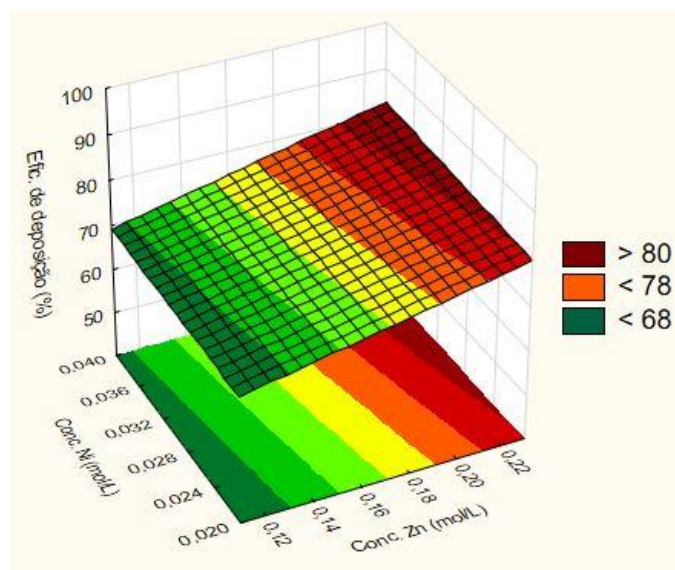


Figura 17: Superfície de resposta da Conc. de Ni *versus* Conc. Zn *versus* Efic. de deposição para o planejamento 2.

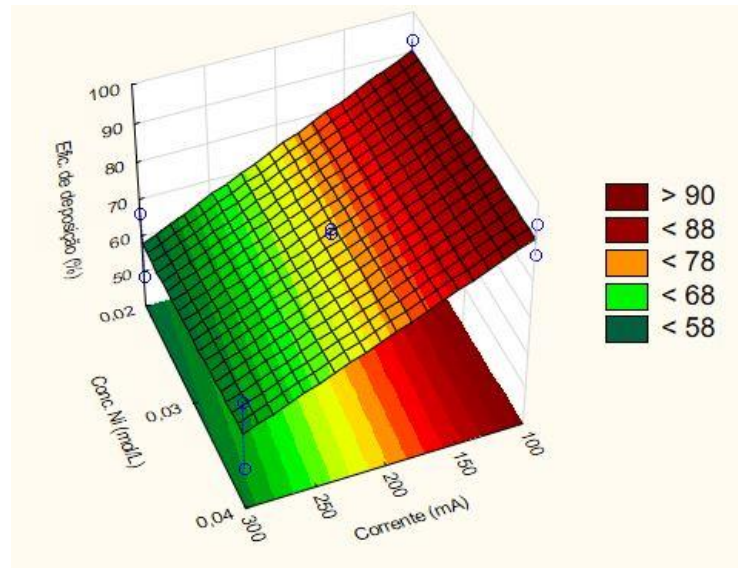


Figura 18: Superfície de resposta da Conc. de Ni *versus* Corrente *versus* Efic. de deposição para o planejamento 2.

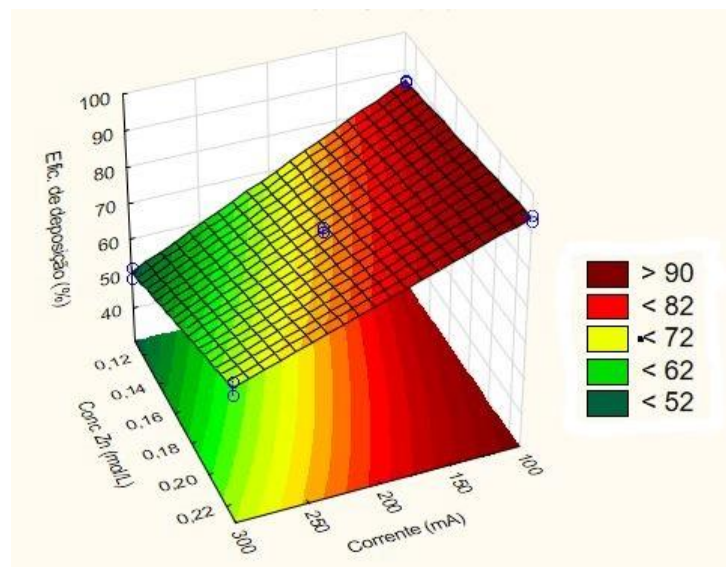


Figura 19: Superfície de resposta da Conc. de Zn *versus* Corrente *versus* Efic. de deposição para o planejamento 2.

Um modelo linear múltiplo foi proposto para descrever o comportamento da eficiência de deposição de acordo com a corrente e as concentrações de sais. O modelo é apresentado na Eq (18) e não leva em consideração os termos que contabilizam a influência de Ni, assim como suas interações com outras variáveis, uma vez que esses fatores não mostraram

significância na variável resposta como apresenta a Figura 16 e por melhorar a explicabilidade dos dados.

$$\varepsilon = 74,8291 - 15,5650 \times i + 6,2350 \times \text{Conc. Zn} + 2,6725 \times i \cdot \text{Conc. Zn} \quad (18)$$

Onde,  $i$  é a corrente elétrica, em mA.

Devido à forte interdependência dos parâmetros e forte influência das condições experimentais empregadas na eficiência de deposição, destaca-se que o modelo empírico deve ser utilizado dentro da faixa testada, ou seja,  $0,11 \leq \text{Conc. Zn} \leq 0,23 \text{ mol/L}$ ,  $0,02 \leq \text{Conc. Ni} \leq 0,04 \text{ mol/L}$  e  $100 \leq i \leq 300 \text{ mA}$ .

Este modelo se mostrou significativo de acordo com teste F, apresentando bons valores de  $R^2$  (0,9886) e  $R^2$  ajustado (0,9838). Isto é, o modelo descreve bem o comportamento da variável resposta em relação aos fatores.

### 5.2.3. Aperfeiçoamento dos parâmetros de eletrodeposição

Como já abordado anteriormente, a partir do planejamento 2 realizou-se um deslocamento em direção à região de ótimo dada pelas superfícies de resposta. Assim, o maior coeficiente do modelo apresentado na Eq. (18) foi selecionado e este, então modificado em uma unidade negativa. Posteriormente, os deslocamentos dos outros fatores foram calculados. Desta forma, em termos de valores reais, a corrente foi diminuída em 30 mA a cada deslocamento, a concentração de zinco foi aumentada em 0,06 mol/L e a concentração de níquel foi aumentada em 0,01 mol/L. A Tabela 7 apresenta os resultados para os deslocamentos efetuados a partir do ponto central do planejamento 3.



Tabela 7: Eficiências de deposição obtidas através do deslocamento.

Deslocamento	Etapa	Codificado			Real			$\varepsilon$ (%)
		$x_1$	$x_2$	$x_3$	$i$ (mA)	Conc. Zn (mol/L)	Conc. Ni (mol/L)	
								76,21
0	Centro	0	0	0	200	0,17	0,03	77,41
								72,56
1	Centro + $\Delta$	-1	0,436	0,115	170	0,196	0,031	82,33
2	Centro + 2 $\Delta$	-2	0,873	0,230	140	0,222	0,032	87,60
3	Centro + 3 $\Delta$	-3	1,309	0,345	110	0,249	0,033	94,96
4	Centro + 4 $\Delta$	-4	1,745	0,460	80	0,275	0,035	96,04
5	Centro + 5 $\Delta$	-5	2,181	0,576	50	0,301	0,036	96,84
6	Centro + 6 $\Delta$	-6	2,618	0,691	20	0,327	0,037	83,47

A Tabela 7 apresenta o crescimento da eficiência de deposição conforme o aumento dos deslocamentos até o experimento 6, no qual a eficiência caiu de 96,84% para 83,47%. Assim, o ponto central escolhido para o Planejamento Composto Central foi entre os experimentos 4 e 5. A Tabela 8 apresenta os resultados para a eficiência de deposição do planejamento 3.

Tabela 8: Eficiências de deposição obtidas para o planejamento 3.

Exp.	Níveis	$i$ (mA)	Conc. Zn (mol/L)	Conc. Ni (mol/L)	$\varepsilon$ (%)
1	+1+1+1	95	0,3478	0,0452	93,23
2	+1-1+1	95	0,2278	0,0452	98,41
3	+1+1-1	95	0,3478	0,0252	95,89
4	+1-1-1	95	0,2278	0,0252	92,26
5	-1+1+1	35	0,3478	0,0452	95,90
6	-1-1+1	35	0,2278	0,0452	91,15
7	-1+1-1	35	0,3478	0,0252	95,02
8	-1-1-1	35	0,2278	0,0252	87,28
9	+1,68 0 0	115	0,2878	0,0352	96,78
10	-1,68 0 0	14	0,2878	0,0352	78,01
11	0 +1,68 0	65	0,3887	0,0352	92,20
12	0 -1,68 0	65	0,1869	0,0352	91,06
13	0 0 +1,68	65	0,2878	0,0520	95,13
14	0 0 -1,68	65	0,2878	0,0184	96,08
15	0 0 0	65	0,2878	0,0352	95,44
16	0 0 0	65	0,2878	0,0352	95,62
17	0 0 0	65	0,2878	0,0352	94,96

Pode-se observar pela Tabela 8, que o deslocamento em busca de regiões de maior eficiência de deposição foi bem sucedido. Foram encontradas altas eficiências para praticamente todos os experimentos, sendo a maior de 98,41% obtida no experimento com 95

mA, 0,2278 mol/L de Zn e 0,0452 mol/L de Ni. Em geral, os autores que estudaram a eficiência de deposição das ligas de Zn-Ni reportam valores que variaram de 40% a no máximo 95% (BELTOWSKA-LEHMAN *et al.*, 2002; BYK *et al.*, 2008; GANESAN *et al.*, 2007; GNANAMUTHU *et al.*, 2012; HEGDE *et al.*, 2010; PEDROZA *et al.*, 2014; PETRAUSKAS *et al.*, 2006). ASHASSI-SORKHABI *et al.* (2001), porém, reportaram uma eficiência de aproximadamente 98% para uma liga obtida com uma densidade de corrente elétrica de 40 mA/cm<sup>2</sup>.

#### 5.2.4. Ajuste de modelo não linear

A fim de fazer uma leitura global do comportamento das variáveis corrente elétrica e concentrações de Zn e Ni em relação à eficiência de deposição, foi realizado um ajuste de um modelo polinomial de grau 2 de múltiplas variáveis a todos os dados anteriormente discutidos, obtidos com temperatura de 20°C. A regressão foi feita com o auxílio do *Statistica* 8.0. O modelo obtido para os intervalos  $1,82 \leq I \leq 37,5$  mA/cm<sup>2</sup>,  $0,11 \leq \text{Conc. Zn} \leq 0,3887$  mol/L,  $0,018 \leq \text{Conc. Ni} \leq 0,052$  mol/L, pH 6 e rotação 45 rpm pode ser observado na Eq. (19).

$$\begin{aligned} \varepsilon = & 85,84 + 0,17 \times I + 76,68 \times \text{Conc. Zn} - 628,96 \times \text{Conc. Ni} \\ & + 3,44 \times I \times \text{Conc. Zn} + 5 \cdot I \times \text{Conc. Ni} - 857,45 \times \text{Conc. Zn} \times \text{Conc. Ni} \\ & - 0,04 \times I^2 - 98,92 \times \text{Conc. Zn}^2 + 12583 \times \text{Conc. Ni}^2 \end{aligned} \quad (19)$$

Onde,  $I$  é a densidade de corrente elétrica impressa dada em mA/cm<sup>2</sup>.

O modelo empírico apresentou  $R^2 = 0,9989$  e  $R^2$  ajustado = 0,9979, o que indica um bom ajuste aos dados. A relação entre os valores observados experimentalmente da eficiência de deposição e os valores preditos pelo modelo proposto é apresentada na Figura 20. Pode-se observar que os dados seguem uma distribuição aleatória ao longo da linha  $y = x$  traçada. A Figura 21 representa o gráfico normal de probabilidades dos resíduos no qual se analisa a hipótese de que os resíduos se distribuem de forma normal. Assim, espera-se uma distribuição linear dos dados. Distribuições com tendências ou pontos muito distantes da reta ajustada podem indicar não normalidade. A Figura 22 demonstra que os resíduos são independentes dos valores preditos, se distribuindo aleatoriamente em relação eixo x. Desta forma, as análises indicam que o modelo se mostrou eficiente na descrição da eficiência de deposição em relação à densidade de corrente impressa e as concentrações de zinco e níquel no

banho. A Figura 23 elucida a eficácia do modelo polinomial em relação aos dados experimentais.

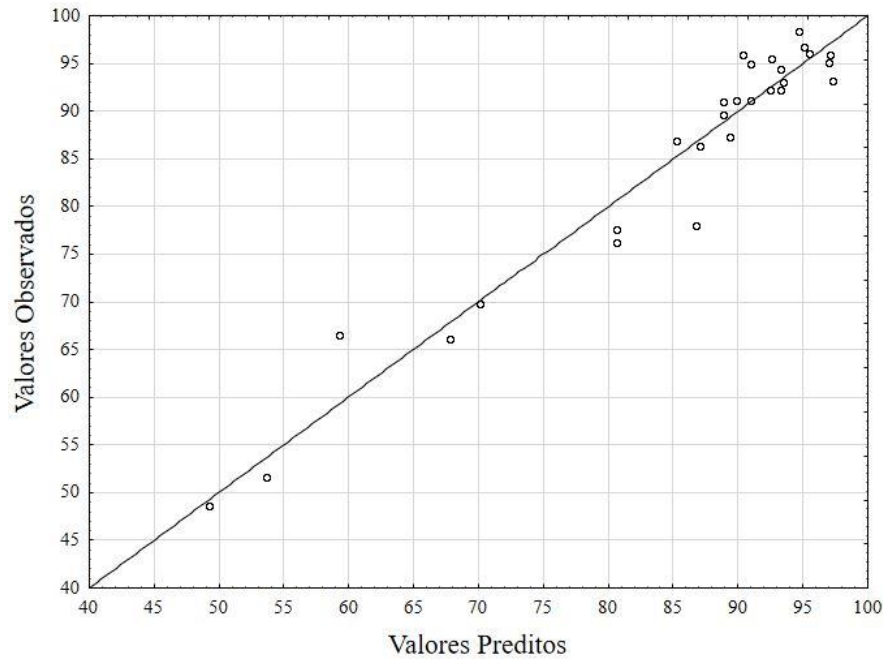


Figura 20: Relação entre valores observados de eficiência de deposição e valores preditos.

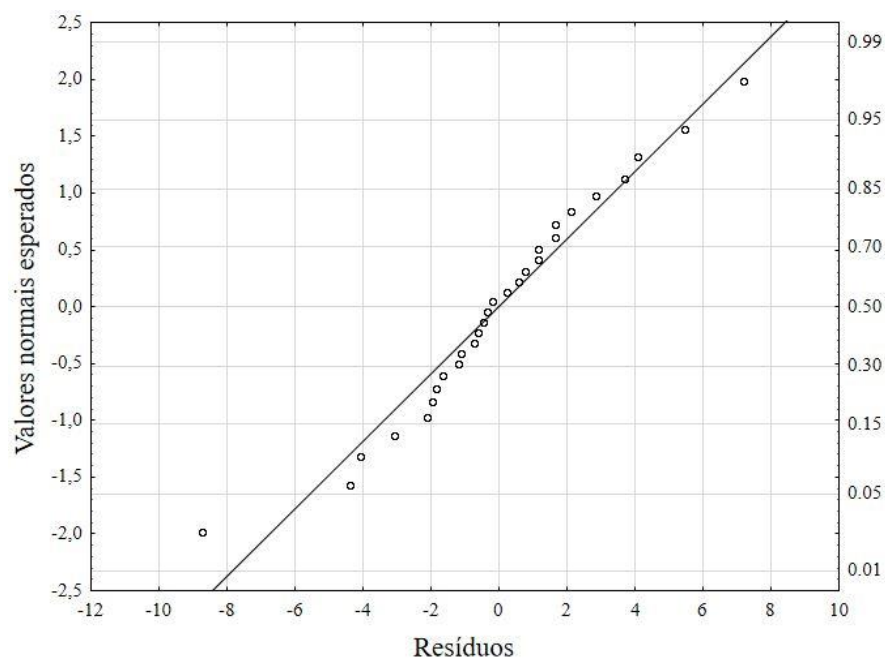


Figura 21: Gráfico de probabilidade normal dos resíduos.

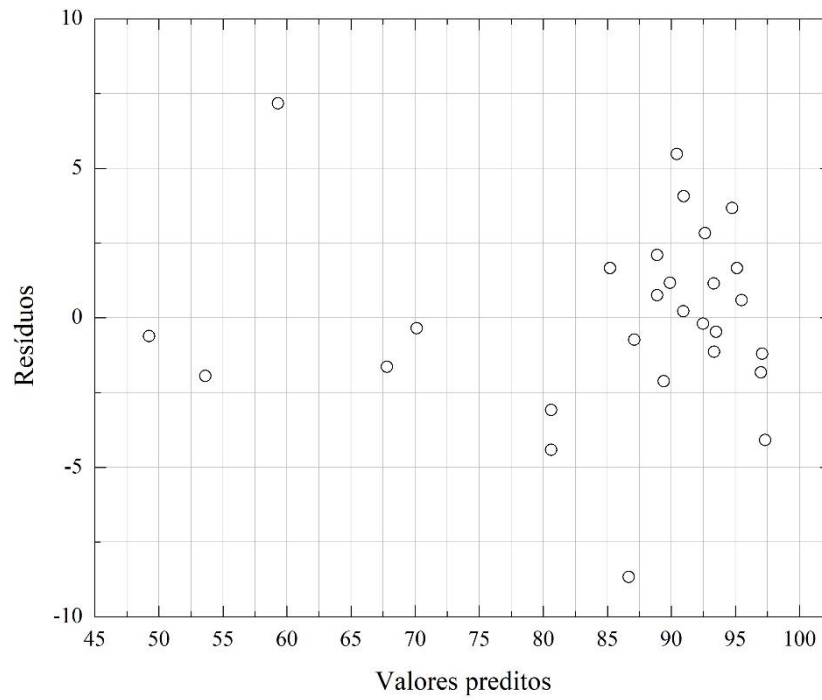


Figura 22: Relação entre valores preditos pelo modelo e os resíduos.

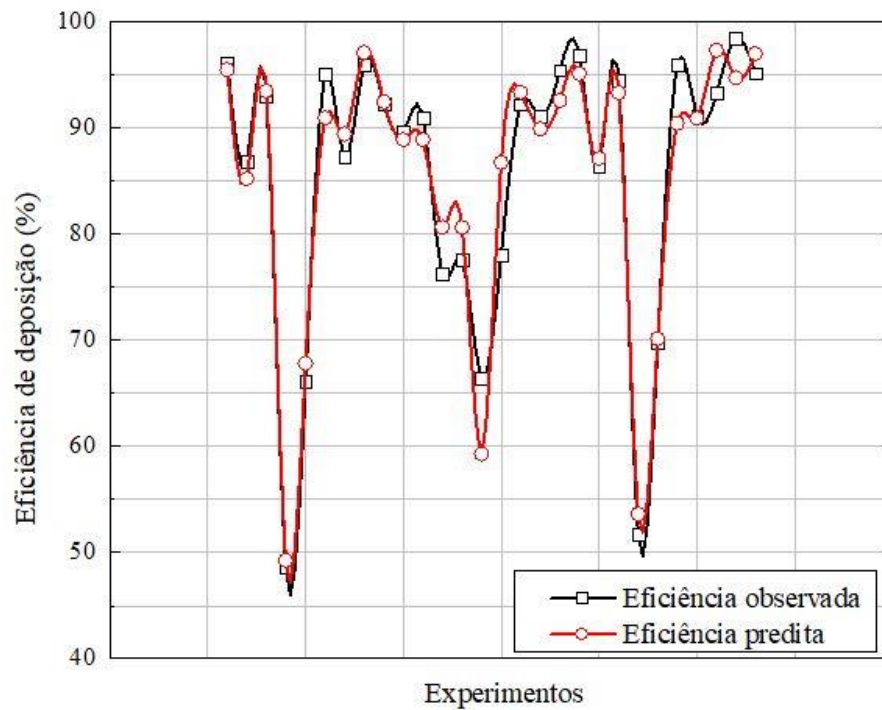


Figura 23: Eficiência de deposição observada (□) e predita (○).

### 5.3. Características da liga de Zn-Ni

#### 5.3.1. Espessura e aderência

O gráfico apresentado na Figura 24 ilustra o comportamento da liga quando um ensaio de eletrodeposição é continuado além dos 80 minutos. Este experimento foi realizado utilizando uma corrente elétrica de 80 mA, uma concentração de 0,17 mol/L de Zn, 0,03 mol/L de Ni e temperatura ambiente. No total foram 250 minutos de eletrodeposição, sendo o ensaio interrompido inicialmente com 60 minutos e em seguida, em intervalos de 20 minutos, para que a massa e a espessura do cátodo fossem medidas e o pH do banho corrigido.

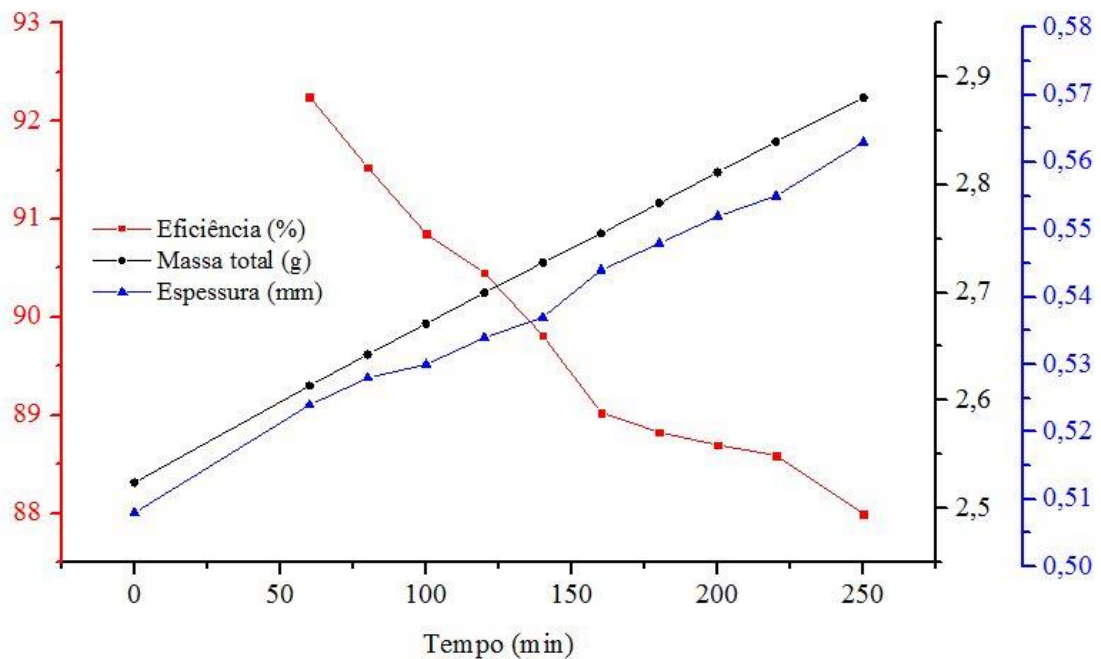


Figura 24: Relação entre a eficiência de deposição, ganho de massa e espessura para ensaio de eletrodeposição de liga de Zn-Ni.

De acordo com a Figura 24, tanto a massa total do cátodo quanto a sua espessura aumentaram linearmente com o tempo de experimento, enquanto a eficiência de deposição apresentou comportamento oposto. Todavia, é válido destacar que, mesmo realizando aproximadamente 4 horas de eletrodeposição, a eficiência decresceu cerca de 4%, sendo seu valor inicial de 92,25%. A liga obteve ganho de massa e espessura crescente e durante todo o teste apresentou coloração cinza claro, aspecto brilhante e boa aderência. Isto indica que sua espessura depende do tempo de ensaio empregado. É importante destacar que este é um

parâmetro relevante na especificação de um revestimento para determinado substrato, aumentando a proteção anticorrosiva oferecida de acordo com o meio.

A aderência das ligas foi testada de acordo com a norma NBR 11003. Uma vez que todas as amostras não apresentaram destacamento de liga do substrato, ou seja, todas as amostras poderiam ser classificadas por Gr<sub>0</sub>, optou-se por uma classificação de aderência alternativa. Isto é, durante os testes, observou-se que, apesar de não haver destacamento da liga, em alguns ensaios a fita adesiva ficava escurecida devido à perda de massa do depósito. Desta forma, as ligas foram classificadas por aderentes se a fita adesiva não apresentasse qualquer vestígio de liga e não aderente caso fosse observada massa da liga presa à fita. As Tabelas 9, 10 e 11 mostram os resultados do teste para cada planejamento estatístico apresentado, onde as ligas consideradas aderentes estão destacadas em cinza. Cada conjunto de pontos centrais apresentou o mesmo comportamento em relação ao teste.

Tabela 9: Resultado do teste de aderência para as ligas do planejamento 1 (corrente elétrica *versus* temperatura). Ligas aderentes com destaque em cinza.

<i>Exp.</i>	<i>Temperatura</i> (°C)	<i>Corrente</i> (mA)	<i>Conc. Zn</i> (mol/L)	<i>Conc. Ni</i> (mol/L)
-1-1	20	100	0,17	0,03
+1-1	20	300	0,17	0,03
-1+1	60	100	0,17	0,03
+1+1	60	300	0,17	0,03
0-0	40	200	0,17	0,03
0-0	40	200	0,17	0,03
0-0	40	200	0,17	0,03

Tabela 10: Resultado do teste de aderência para as ligas do planejamento 2 (corrente elétrica *versus* concentração de Zn e Ni). Ligas aderentes com destaque em cinza.

<i>Exp.</i>	<i>Temperatura</i> (°C)	<i>Corrente</i> (mA)	<i>Conc. Zn</i> (mol/L)	<i>Conc. Ni</i> (mol/L)
-1-1-1	20	100	0,11	0,02
-1+1-1	20	100	0,23	0,02
-1-1+1	20	100	0,11	0,04
-1+1+1	20	100	0,23	0,04
+1-1-1	20	300	0,11	0,02
+1-1+1	20	300	0,11	0,04
+1+1-1	20	300	0,23	0,02
+1+1+1	20	300	0,23	0,04
0-0-0	20	200	0,17	0,03
0-0-0	20	200	0,17	0,03
0-0-0	20	200	0,17	0,03

Tabela 11: Resultado do teste de aderência para as ligas do planejamento de otimização (corrente elétrica *versus* concentração de Zn e Ni). Ligas aderentes com destaque em cinza.

<i>Exp.</i>	<i>Temperatura</i> (°C)	<i>Corrente</i> (mA)	<i>Conc. Zn</i> (mol/L)	<i>Conc. Ni</i> (mol/L)
+1+1+1	20	95	0,348	0,045
+1-1+1	20	95	0,228	0,045
+1+1-1	20	95	0,348	0,025
+1-1-1	20	95	0,228	0,025
-1+1+1	20	35	0,348	0,045
-1-1+1	20	35	0,228	0,045
-1+1-1	20	35	0,348	0,025
-1-1-1	20	35	0,228	0,025
+1,7-0-0	20	115,5	0,288	0,035
-1,7-0-0	20	14,5	0,288	0,035
0+1,7-0	20	65	0,389	0,035
0-1,7-0	20	65	0,187	0,035
0-0+1,7	20	65	0,288	0,052
0-0-1,7	20	65	0,288	0,018
0-0-0	20	65	0,288	0,035

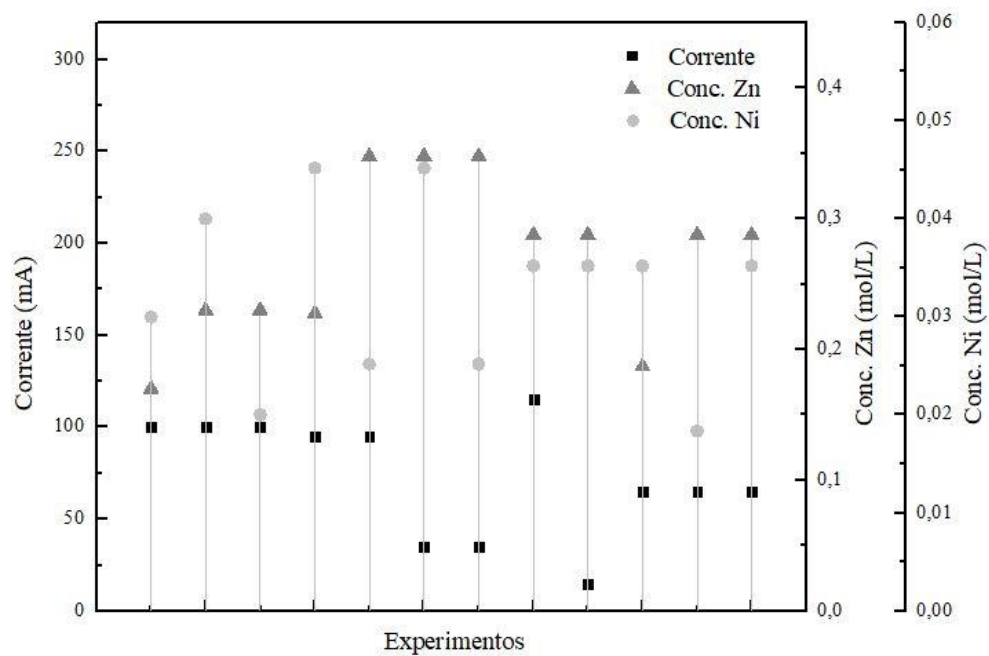
O planejamento 1 (Tabela 9) foi o que apresentou menor número de ligas aderentes. Nesse caso, a temperatura apresentou forte influência nos resultados. Para temperaturas acima de 20°C todas as ligas não foram aderentes ao substrato. Na Tabela 10 pode-se observar duas ligas aderentes no conjunto do planejamento 2, as quais foram obtidas para os menores valores de corrente elétrica (100 mA) e maiores valores de concentração de Zn no banho (0,23 mol/L).

No planejamento de otimização (Tabela 11), de um total de 15 experimentos, 9 se mostraram aderentes. É válido ressaltar que a otimização das variáveis operacionais pelo método de superfície de resposta, além de evidenciar resultado com maiores valores de eficiência de deposição, também conduziu à produção de ligas mais aderentes.

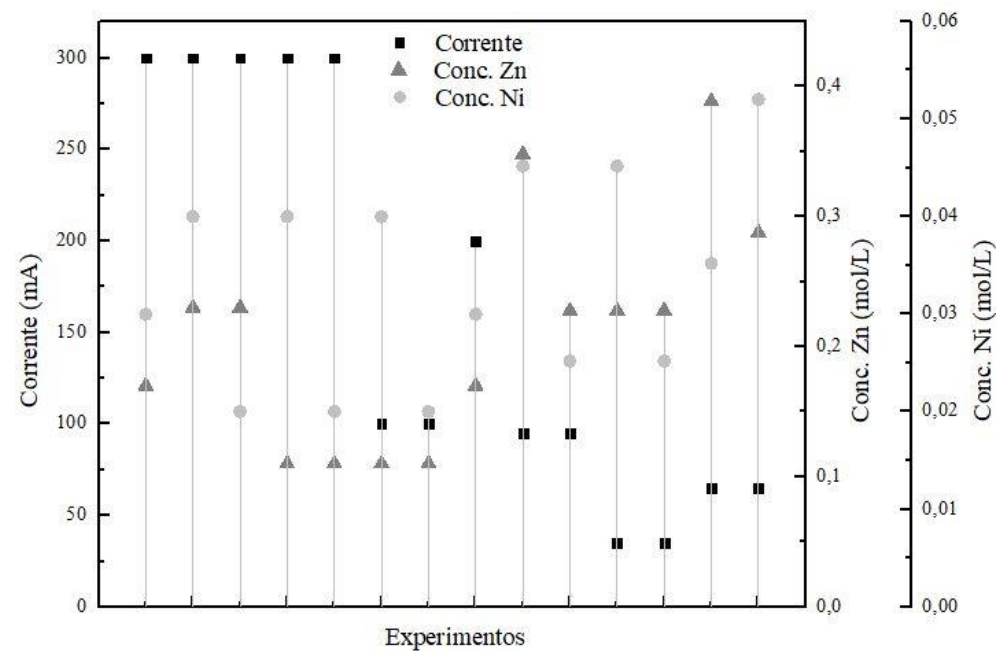
A Figura 25 compara as condições de obtenção das ligas considerando as ligas aderentes (Figura 25a) e das ligas não aderentes (Figura 25b). Nas imagens, cada linha vertical representa um experimento e contém os valores de corrente elétrica, mA (■), concentração de Zn, mol/L (▲) e Ni, mol/L (●) empregados. Todos os experimentos representados foram obtidos para a temperatura de 20°C, uma vez que para todas as temperaturas superiores foram produzidas ligas não aderentes.

A Figura 25 sugere que ligas aderentes foram obtidas para baixos valores de corrente elétrica. Além disso, altos valores de concentração de zinco no banho demonstraram o mesmo efeito. Percebeu-se também uma forte interdependência entre os parâmetros.





(a)



(b)

Figura 25: Comparação dos parâmetros experimentais para obtenção de (a) ligas aderentes e, (b) ligas não aderentes, onde (■) corrente elétrica, (▲) concentração de zinco e (●) concentração de níquel. Todos os experimentos foram realizados à temperatura ambiente.

### 5.3.2. Cristalinidade

O DRX foi realizado em todas as amostras resultantes dos testes dos planejamentos 1 e 2 e seus resultados foram empregados na investigação da cristalinidade das ligas de Zn-Ni. As Figuras 26 e 27 apresentam os resultados obtidos pelo DRX para essas amostras. Todas as ligas se mostraram cristalinas, uma vez que picos bem definidos em determinados ângulos de difração podem ser observados. Destaca-se que as ligas obtidas para temperaturas altas no planejamento 1 (+1+1 e -1+1) apresentaram cobre em sua composição, como havia sido observado anteriormente. Os picos de maior destaque, de forma geral, foram obtidos entre os ângulos de difração 40 e 45° que equivalem ao Ni(111) e Zn(101), que podem ter se sobreposto. Além disso, por meio da observação das Figuras 27A e B pode-se sugerir que a corrente elétrica influencia nas formações de diferentes fases da liga, sendo que para correntes altas parece haver uma inibição do número de fases.

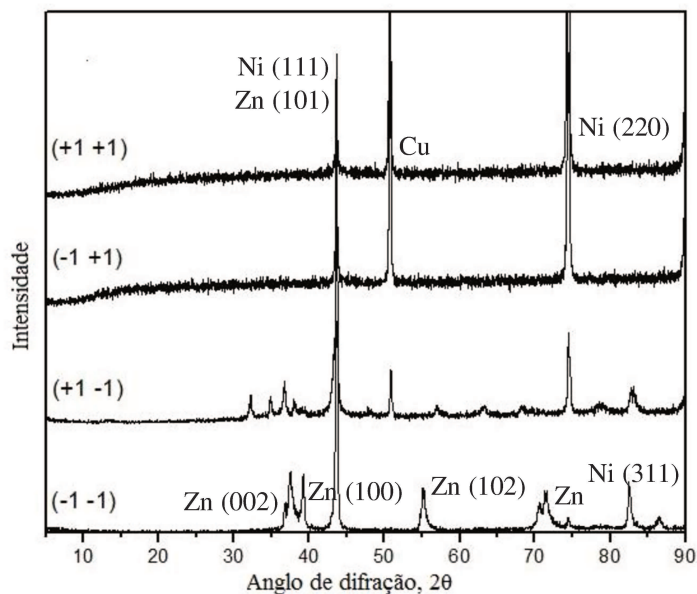


Figura 26: DRX para as amostras do planejamento 1.

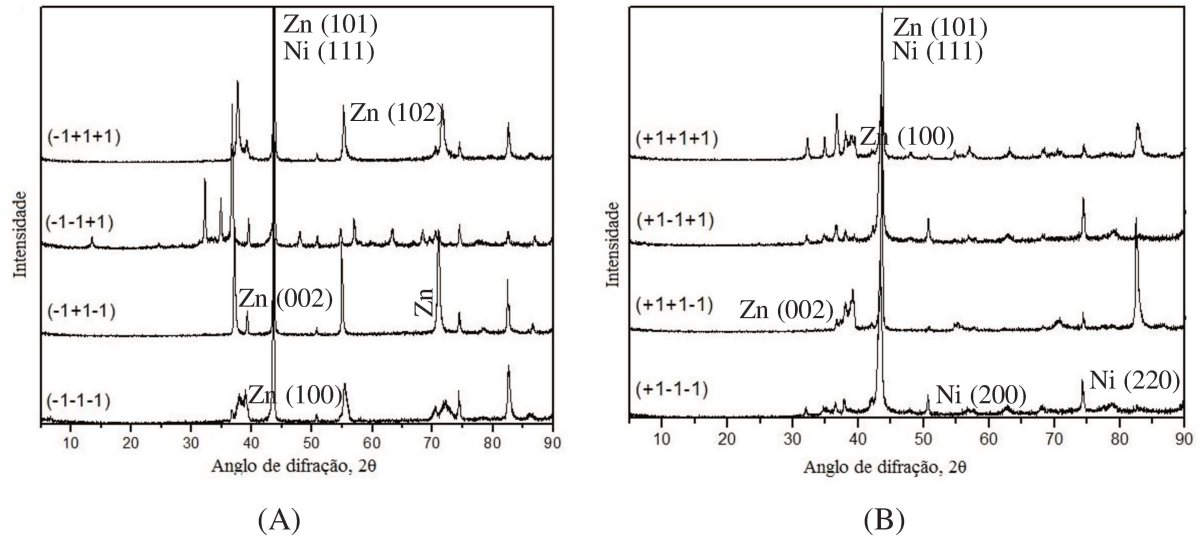


Figura 27: DRX para as amostras do planeamento 2. (A) Corrente de 100 mA e (B) Corrente de 300 mA.

### 5.3.3. Morfologia

Além da temperatura e da corrente elétrica influenciarem no conteúdo de níquel e na eficiência de deposição dos metais, observou-se que estes parâmetros também influenciaram na morfologia da superfície dos revestimentos. As Figuras 28 e 29 evidenciam a diferença causada pela mudança destas variáveis. A liga apresentada na Figura 28 foi obtida a 40°C e 200 mA e a liga apresentada na Figura 29 foi obtida a 20°C e 100 mA.

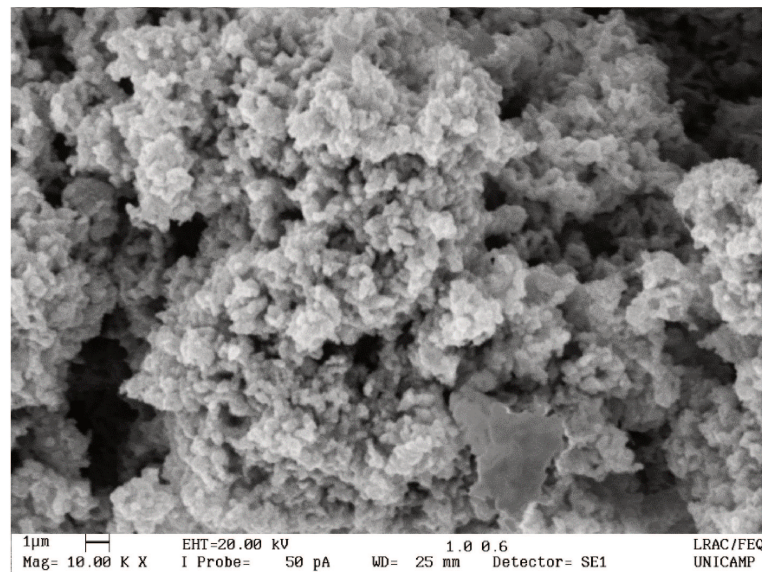


Figura 28: Micrografia da superfície da liga obtida a 40°C e 200 mA aumentada 10000 vezes

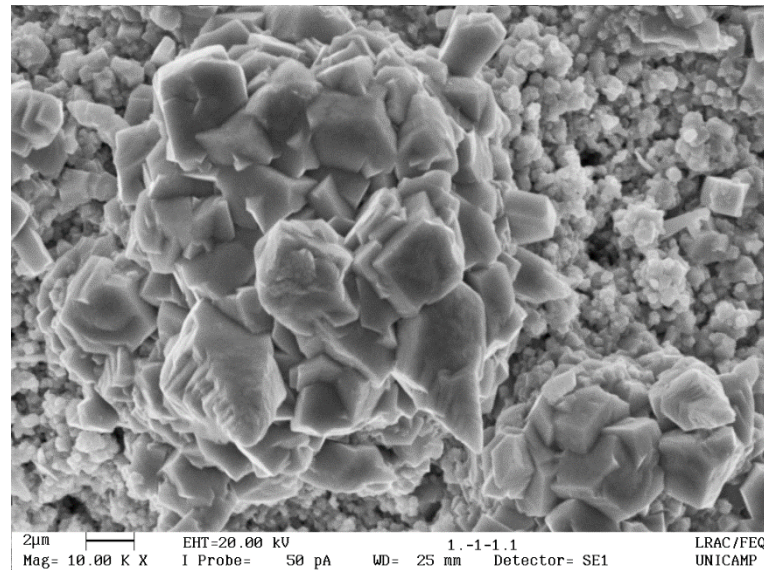


Figura 29: Micrografia da superfície da liga obtida a 20°C e 100 mA aumentada 10000 vezes

A Figura 28 apresenta uma formação significativamente diferente da morfologia apresentada na Figura 29. Enquanto na primeira verificaram-se grãos pequenos em formato arredondado, a segunda apresentou grãos maiores, com bordas definidas, características de estruturas cristalinas. Além disso, a liga formada na Figura 29 parece menos porosa do que a liga formada na Figura 28, o que pode proporcionar maior proteção ao substrato.

A temperatura, por si só, tem efeito diferenciado na organização e forma dos grãos. A Figura 30 ilustra uma micrografia de uma liga obtida sob a temperatura de 60°C. Com base nesta imagem e em outras obtidas do mesmo planejamento, pode-se observar que formações retorcidas e de aparência esponjosa, diferente dos formatos vistos anteriormente, se apresentaram em todo o substrato.

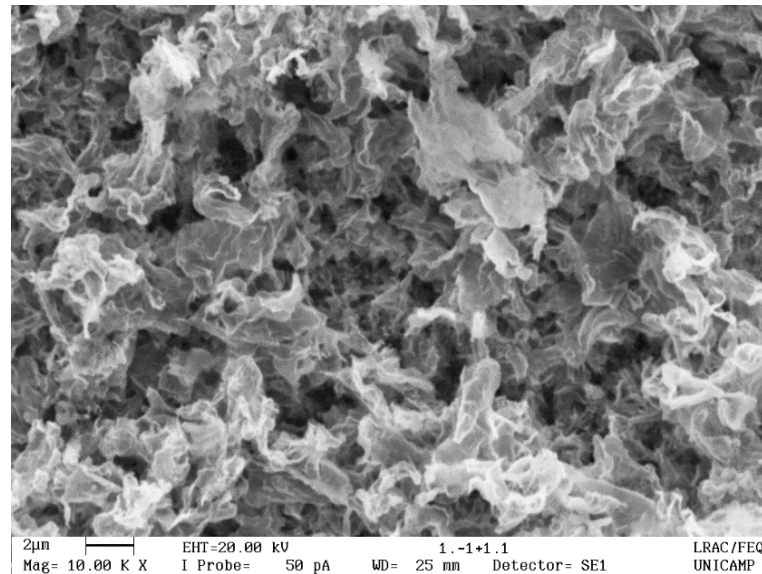


Figura 30: Micrografia da superfície da liga obtida a 100 mA e 60°C aumentada 10000 vezes.

A corrente elétrica apresentou influência na formação de diferentes fases da liga, como mostra a Figura 31. As análises de MEV mostraram que todas as ligas obtidas com correntes de 200 e 300 mA (para ensaios com temperatura ambiente) apresentaram recobrimento heterogêneo, em que em algumas partes da liga identificou-se fases com cristais mais aglomerados e em outras partes com cristais mais finamente divididos, como pode ser observado na Figura 32. O material formado é poroso intercalando duas fases, uma com estrutura arredondada e a outra em formato de folha como demonstrado na Figura 33. Todas as ligas apresentaram aderência comprometida e coloração escura.

PLETCHER e WALSH (1990) explicam que a densidade de corrente é um fator chave durante o estágio de espessamento da camada metálica. Quando a corrente é muito alta, os processos de transferência de elétrons no eletrodo passam a ser uma etapa muito rápida em comparação à difusão dos íons em solução, fazendo com que o transporte de massa passe a ser um problema crescente. Formações dendríticas são exemplos destes problemas, quando a deposição de átomos nas pontas das estruturas apresenta melhor taxa de transporte de massa, além do que as pontas ainda apresentam menor queda ôhmica, pois são mais próximas do ânodo. Estas formações podem apresentar textura de pó e baixa aderência. Principalmente a Figura 33 demonstra tais formações na liga.



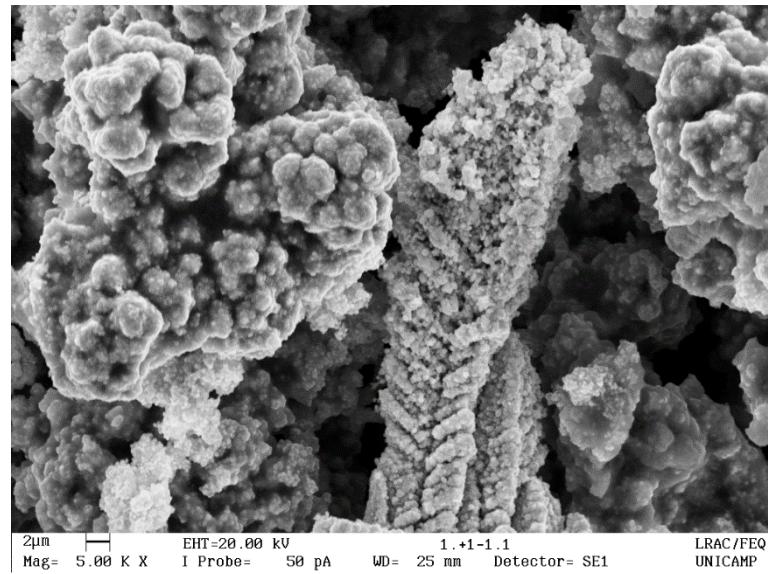


Figura 31: Micrografia da superfície da liga obtida a 300 mA e 20°C aumentada 5000 vezes.

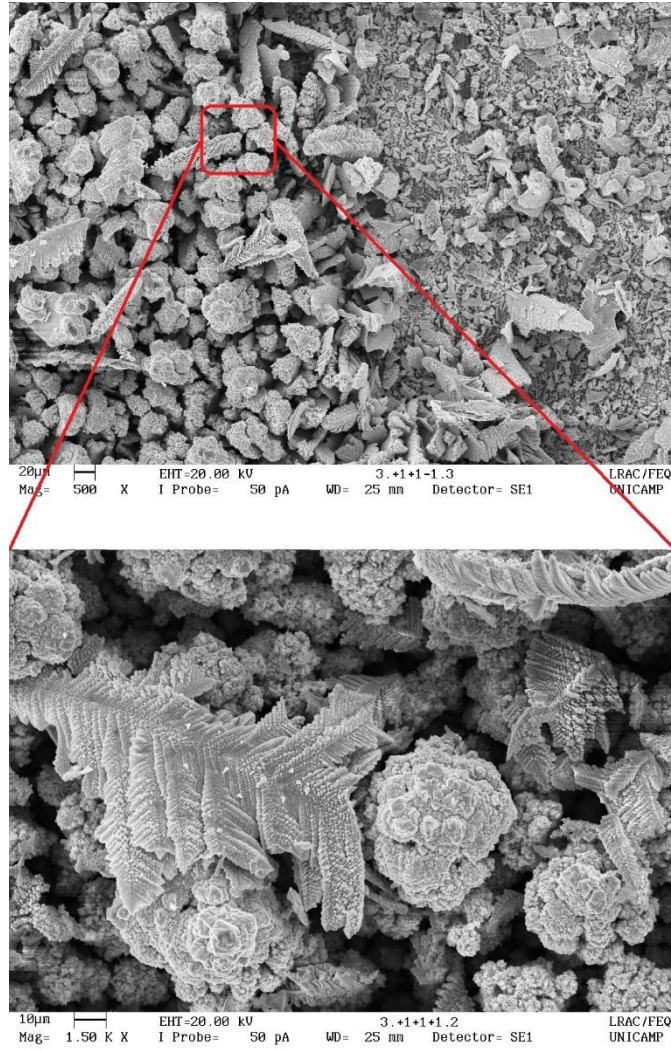


Figura 32: Micrografias da superfície da liga obtida a 300 mA, 0,23 mol/L de Zn e 0,04 mol/L de Ni aumentadas 500 e 1500 vezes.

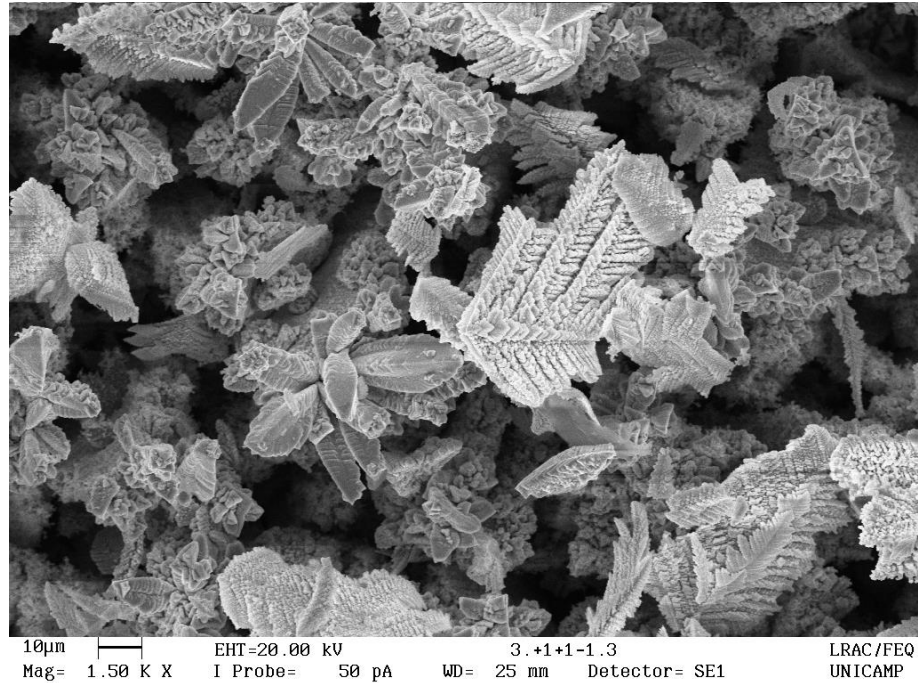


Figura 33: Micrografia da superfície da liga obtida a 300 mA, 0,23 mol/L de Zn e 0,02 mol/L de Ni aumentada 1500 vezes.

De uma forma geral, as morfologias das superfícies das ligas obtidas com baixas correntes elétricas e temperaturas tiveram características semelhantes entre si, apresentando formações cristalinas, grãos bem definidos e sem aspecto poroso como demonstrado pela Figura 34. Estas características foram observadas em todas as ligas classificadas como aderentes de acordo com o teste realizado.



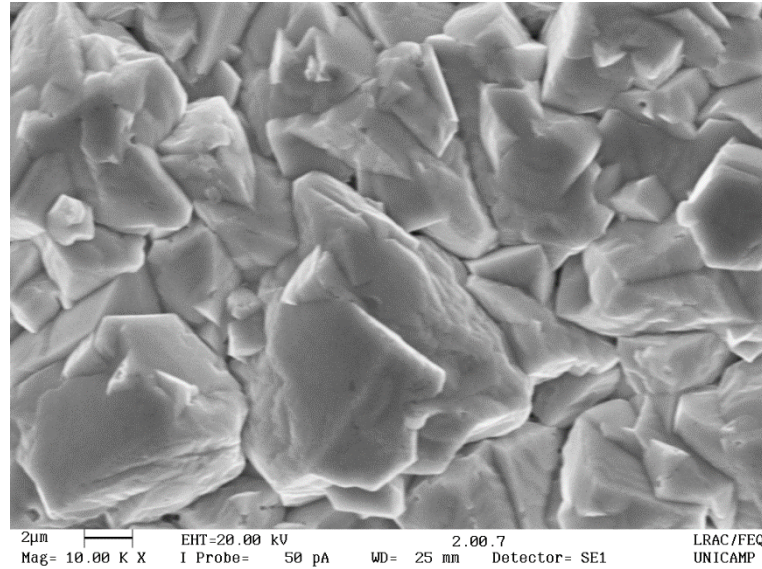


Figura 34: Micrografia da superfície da liga obtida a 100 mA, 20°C, 0,17 mol/L ZnSO<sub>4</sub> e 0,03 mol/L NiSO<sub>4</sub> aumentada 10000 vezes.

Para baixos teores de Zn no banho, os revestimentos apresentaram coloração escura, aderência ao substrato comprometida e formação de material com grandes aberturas no contorno dos grãos, como pode ser visto nas Figuras 35 e 36.

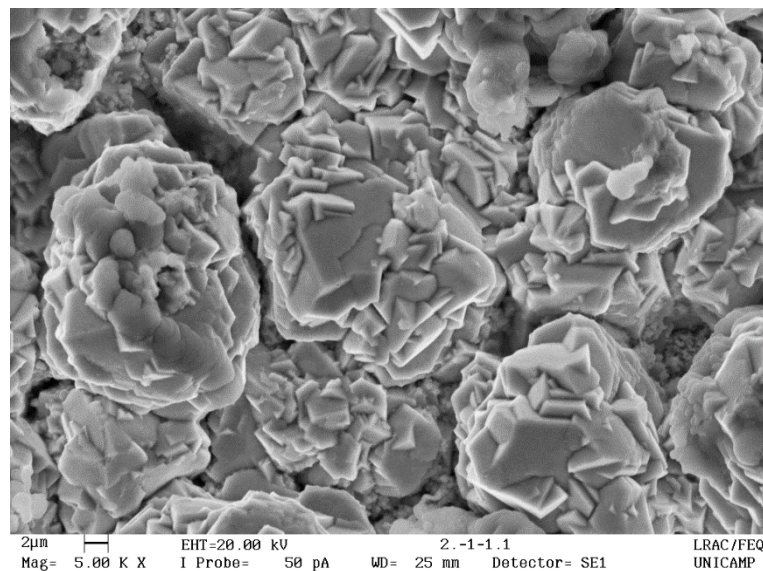


Figura 35: Micrografia da superfície da liga obtida a 100 mA, 20°C, 0,11 mol/L ZnSO<sub>4</sub> e 0,02 mol/L NiSO<sub>4</sub> aumentada 5000 vezes.

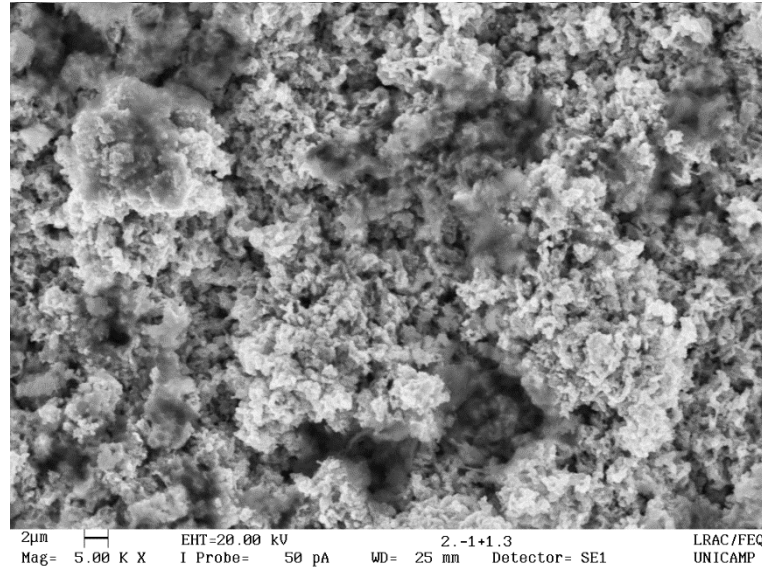


Figura 36: Micrografia da superfície da liga obtida a 100 mA, 20°C, 0,11 mol/L ZnSO<sub>4</sub> e 0,04 mol/L NiSO<sub>4</sub> aumentada 5000 vezes.

Para todas as ligas houve distribuição homogênea de Ni e de Zn nas superfícies analisadas por EDS, conforme pode ser observado na Figura 37.

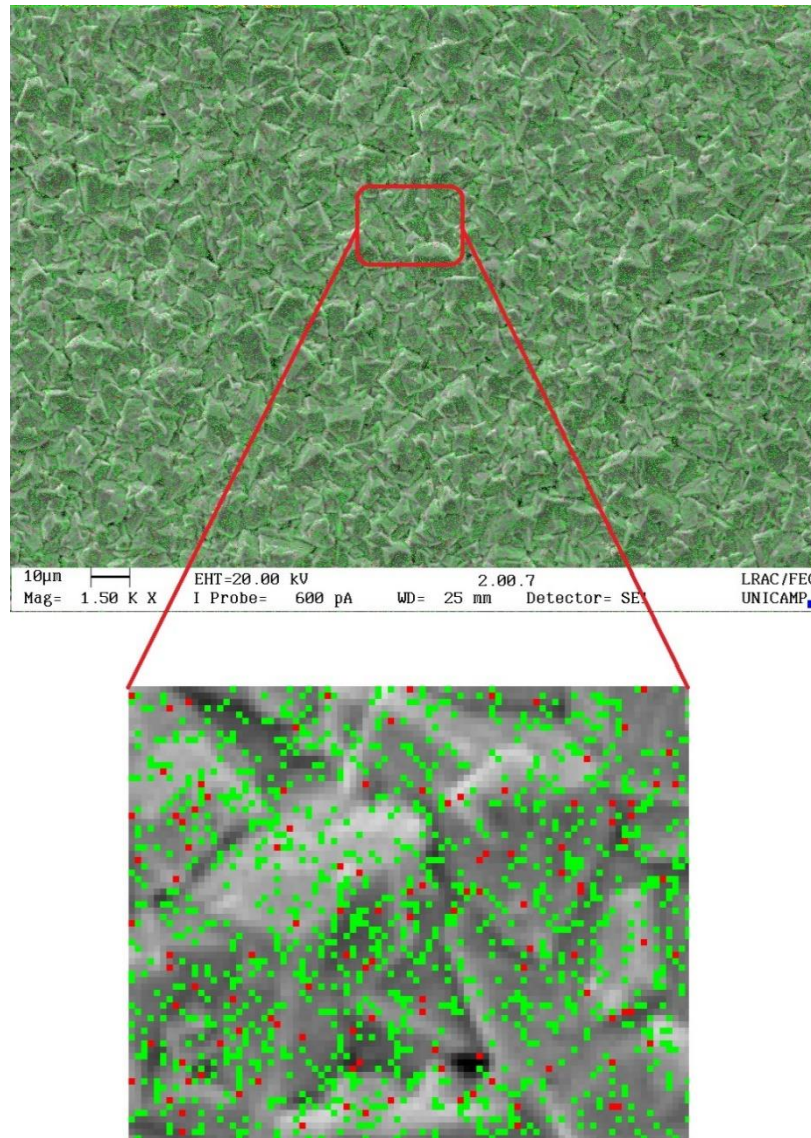


Figura 37: Mapeamento dos possíveis elementos químicos na amostra obtida a 100 mA, 20°C, 0,17 mol/L ZnSO<sub>4</sub> e 0,03 mol/L NiSO<sub>4</sub>. Em verde: zinco e vermelho: níquel.

As micrografias da liga de Zn-Ni obtida com corrente elétrica de 65 mA, 0,2878 mol/L de Zn e 0,0352 mol/L de Ni estão dispostas nas Figuras 38 e 39. Em toda a extensão analisada, não foram encontrados poros grandes ou pequenos, sendo uma única fase da liga formada, sem trincas, com bordas bem definidas, grãos próximos uns dos outros e de coloração cinza claro brilhante. A Figura 40 apresenta a disposição uniforme de átomos de Ni em relação aos átomos de Zn.



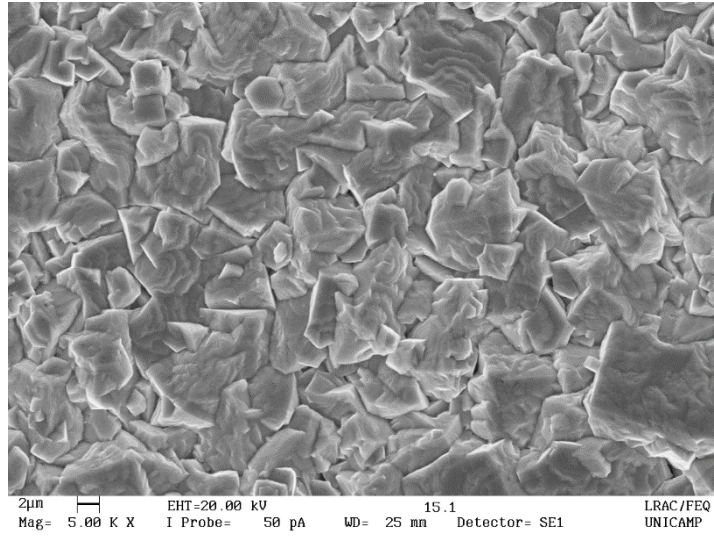


Figura 38: Micrografia da superfície da liga obtida a 65 mA, 0,2878 mol/L de Zn e 0,0352 mol/L de Ni aumentada 5000 vezes.

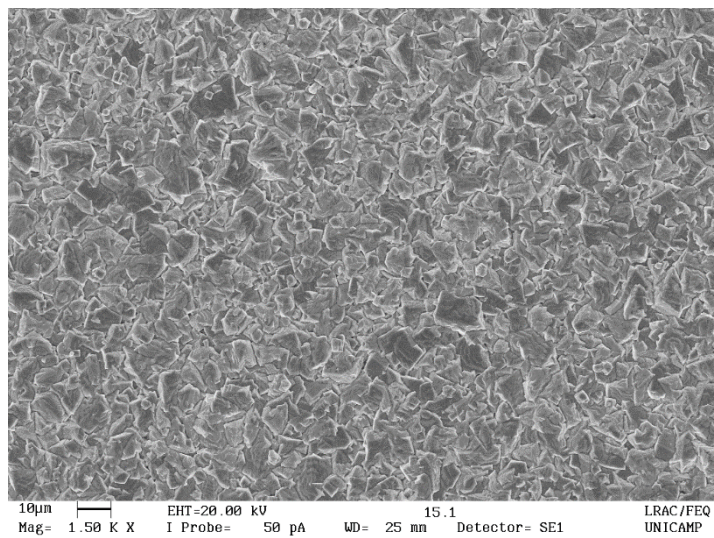


Figura 39: Micrografia da superfície da liga obtida a 65 mA, 0,2878 mol/L de Zn e 0,0352 mol/L de Ni aumentada 1500 vezes.

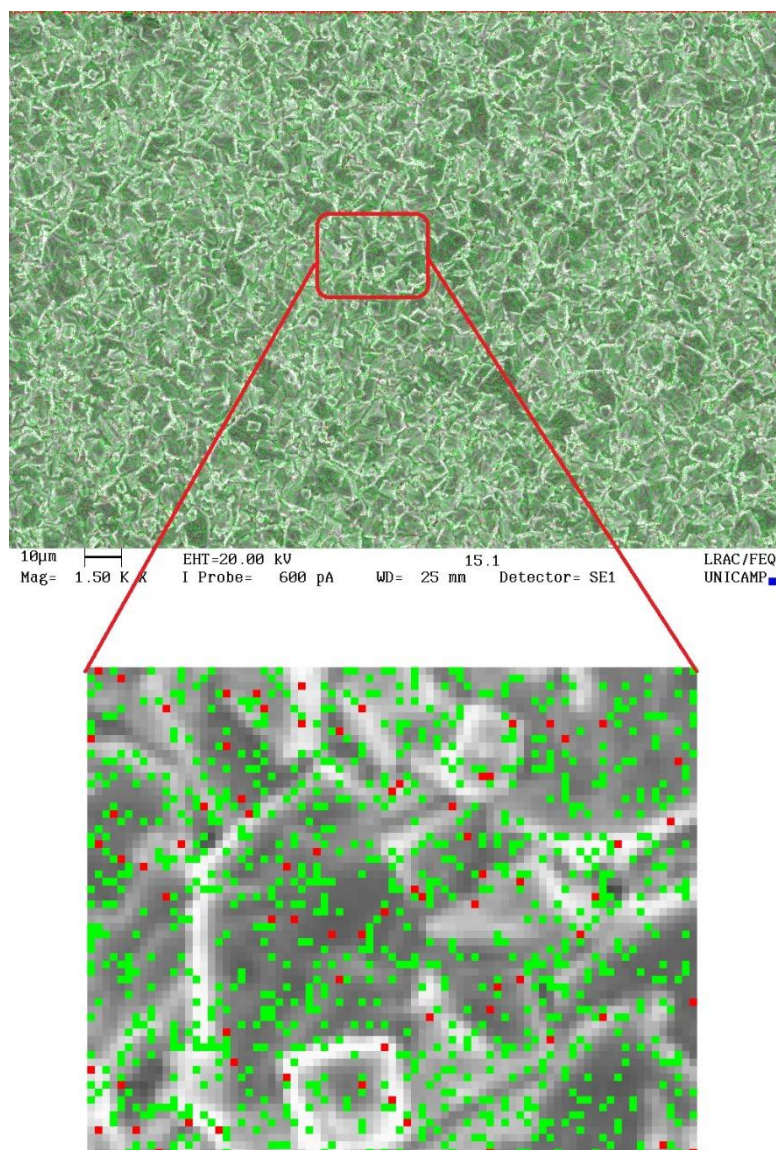


Figura 40: Mapeamento dos possíveis elementos químicos na amostra obtida a 65 mA, 0,2878 mol/L ZnSO<sub>4</sub> e 0,0352 mol/L NiSO<sub>4</sub>. Em verde: zinco e vermelho: níquel.

#### 5.4. Análise dos ensaios de corrosão

As Tabelas 12-14 apresentam os resultados dos testes de corrosão. Para fins de comparação, um experimento com solução de 3,5% NaCl foi realizado utilizando substrato de cobre sem revestimento, com superfície tratada mecanicamente e quimicamente. Sendo encontrados  $E_{\text{corr}} = -0,24 \text{ V}$ ,  $I_{\text{corr}} = 0,096 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  e  $R_p = 56517,5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ .

A Tabela 12 fornece valores de potenciais de corrosão,  $E_{\text{corr}}$ , densidades de corrente de corrosão,  $I_{\text{corr}}$ , e resistência à polarização,  $R_p$ , para as ligas obtidas sob diferentes valores de

corrente elétrica e temperatura do banho, mantendo constante a concentração de 0,17 mol/L e 0,03 mol/L para os sais de Zn e Ni, respectivamente. Pode-se observar que os menores valores de  $I_{corr}$  foram de ligas obtidas nos níveis de temperatura mais altos (60°C). Todavia, especificamente essas duas ligas não recobriram totalmente o substrato e o cobre pode ter influência sob esses resultados de corrosão. As ligas de Zn-Ni ganharam destaque na aplicação industrial uma vez que apresenta comportamento anódico em relação aos metais revestidos, se corroendo preferencialmente se houver infiltração de eletrólito. Porém, altas quantidades de Ni podem enobrecer o potencial de corrosão da liga eliminando essa possibilidade. Assim, pode-se observar pela Tabela 12, que a quantidade de Ni nesses experimentos foi elevada e isto pode ter promovido a corrosão do próprio cobre, além disso, os valores de  $I_{corr}$  medidos podem ter sido do cobre ou da interação liga-substrato. Desconsiderando os resultados desses experimentos devido às suas incertezas, o experimento -1-1 apresentou o menor valor de  $I_{corr}$  e boa aderência.

Tabela 12: Resultados dos testes de corrosão para o planejamento 1, obtido para solução de NaCl 0,58%.

<i>Exp.</i>	<i>% Ni</i>	<i>% Zn</i>	$E_{corr}$ (V)	$I_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$R_p$ ( $\Omega.cm^2$ )
-1-1	2,4	97,6	-0,9	13,2	2204,5
+1-1	7,8	92,2	-0,95	31,6	2424,1
-1+1	37,2	62,8	-0,13	0,24	314826,9
+1+1	43,2	56,8	-0,26	0,36	281070,6
0-0	2,2	97,8	-0,73	25,8	1210,4
0-0	2,2	97,8	-1,1	28,5	991,1
0-0	2,2	97,8	-0,95	25,9	978,6

A Tabela 13 apresenta os resultados dos ensaios de corrosão para o planejamento 2, que avaliou a uma temperatura constante, as variações de corrente elétrica e concentração de Zn e Ni. Nesse caso, os parâmetros de maior resistência à corrosão encontrados foram para a liga -1+1+1, que apresentou  $I_{corr}$  igual a 6,9  $\mu A/cm^2$  e  $R_p$  igual a 10989,4  $\Omega.cm^2$ . Os potenciais de corrosão se mantiveram relativamente baixos.

Tabela 13: Resultados dos testes de corrosão para o planejamento 2, obtidos para solução de NaCl 3,5%.

<i>Exp.</i>	<i>% Ni</i>	<i>% Zn</i>	<i>E<sub>corr</sub></i> (V)	<i>I<sub>corr</sub></i> ( $\mu A/cm^2$ )	<i>R<sub>p</sub></i> ( $\Omega.cm^2$ )
-1-1-1	4,3	95,7	-1,08	9,6	8404,2
-1+1-1	1,2	98,8	-1,03	45,9	1800,6
-1-1+1	1,2	98,8	-1,15	30,3	2786,4
-1+1+1	2,1	97,9	-1,1	6,9	10989,4
+1-1-1	13,3	86,7	-0,82	32,5	2612,0
+1-1+1	16,0	84,0	-0,76	18,9	4504,9
+1+1-1	6,6	93,4	-1,17	19,6	2493,3
+1+1+1	6,9	93,1	-1,10	23,3	2404,6
0-0-0	5,0	95,0	-1,06	29,9	1772,3
0-0-0	5,0	95,0	-1,09	20,0	3067,2
0-0-0	5,0	95,0	-1,20	32,3	1517,9

A Tabela 14 fornece os resultados dos testes de corrosão para o planejamento 3, em que os parâmetros corrente elétrica, concentração de Zn e Ni foram otimizados em relação à eficiência de deposição pela MSR. Testes de corrosão também foram realizados para as ligas obtidas na etapa de deslocamento empregada na MSR e os resultados estão apresentados na Tabela 15. Esses resultados demonstraram que a resistência à corrosão das ligas obtidas nos deslocamentos aumentou conforme se caminhava em direção ao ótimo da eficiência de deposição, sendo que os melhores valores de corrosão foram alcançados nos deslocamentos 4 e 5, de forma similar à eficiência, que também teve os maiores índices nas direções 4 e 5.

De acordo com a Tabela 14, pode-se destacar um conjunto de ligas que obtiveram parâmetros relevantes de resistência à corrosão e se mostraram aderentes, são elas (+1,7-0-0), (0-0-0), (-1+1+1) e (+1-1+1). Destaca-se ainda que a liga (+1-1+1), que apresentou a maior eficiência de deposição encontrada (98,41%).

Tabela 14: Resultados dos testes de corrosão para o planejamento 3 de otimização dos parâmetros, obtidos para solução de NaCl 3,5%.

<i>Exp.</i>	$E_{corr}$ (V)	$I_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$Rp$ ( $\Omega.cm^2$ )
+1+1+1	-1,19	45,3	1040,4
+1-1+1	-1,12	5,5	12961,7
+1+1-1	-1,25	46,3	723,4
+1-1-1	-1,21	48,5	1089,2
-1+1+1	-1,08	5,1	9860,0
-1-1+1	-1,09	7,7	7646,9
-1+1-1	-1,25	52,2	597,4
-1-1-1	-1,28	95,1	194,1
+1,7-0-0	-1,03	3,7	18547,9
-1,7-0-0	-1,25	30,9	1076,9
0+1,7-0	-1,22	83,7	562,9
0-1,7-0	-1,06	7,9	8174,0
0-0+1,7	-1,13	5,0	12033,0
0-0-1,7	-1,04	10,5	6408,3
0-0-0	-1,02	5,1	10664,5
0-0-0	-1,07	5,4	13035,5
0-0-0	-1,10	5,1	10402,6

Tabela 15: Resultados dos testes de corrosão para os deslocamentos da MSR, obtidos para solução de NaCl 3,5%.

<i>Deslocamento</i>	$E_{corr}$ (V)	$I_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$Rp$ ( $\Omega.cm^2$ )
1	-1,06	33,0	1825,4
2	-1,05	17,3	3318,9
3	-1,03	8,8	7204,5
4	-1,04	6,2	8626,2
5	-1,04	6,0	9835,0
6	-1,07	8,5	9747,2

Analisando as curvas de polarização do planejamento 3, observou-se indícios de passivação de algumas ligas (Figura 41). A passivação é um fenômeno que pode acontecer a partir da interação do metal com o meio agressivo, onde a formação de uma película protetora eleva o potencial do revestimento, tornando-o mais nobre e menos reativo (BRETT e BRETT, 1993 e GENTIL, 2007). Nas curvas de polarização, este fenômeno pode ser observado na mudança do comportamento da corrente na curva anódica, que inicialmente aumenta com o aumento do potencial impresso, porém, começa a diminuir bruscamente.



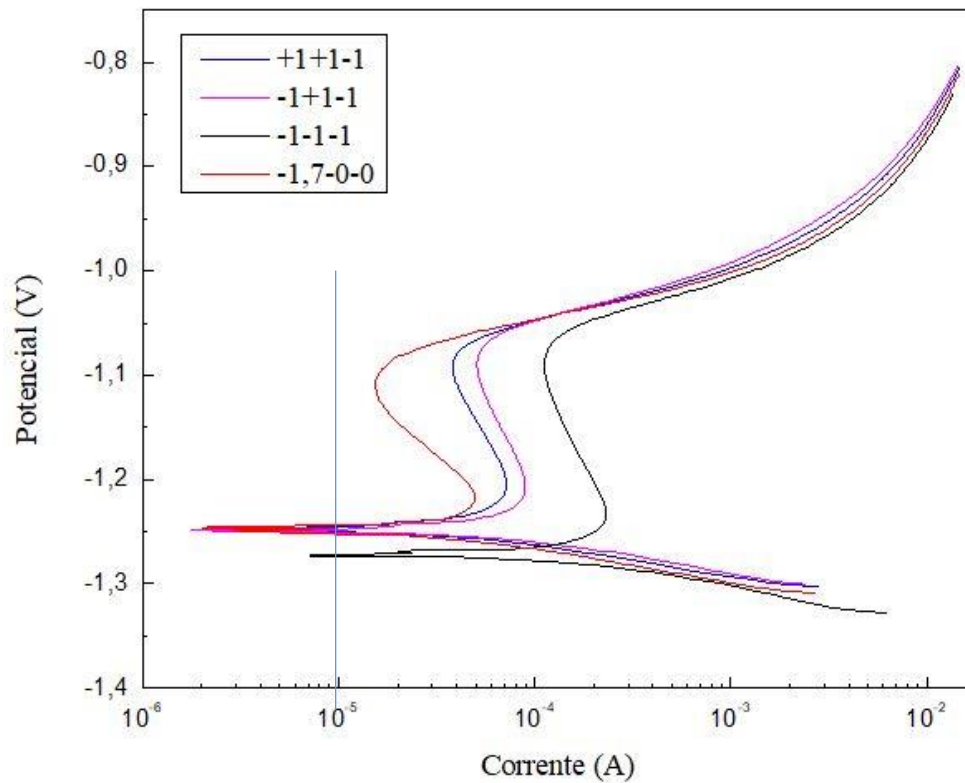


Figura 41: Curvas de polarização para as ligas (+1+1-1), (-1+1-1), (-1-1-1) e (-1,7-0-0) que podem sofrer passivação.

Ainda foram feitos experimentos que testaram as ligas em relação à sua resistência em meios ácidos e básicos. Na Tabela 16 encontram-se os resultados dos testes de corrosão obtidos para solução de 0,01 mol/L de HNO<sub>3</sub>. Pode-se observar que os valores de  $I_{corr}$  se mostram dez vezes maiores quando comparados aos resultados do planejamento 3 para solução salina.

Tabela 16: Resultados dos testes de corrosão para novo planejamento, obtidos para solução de 0,01 mol/L HNO<sub>3</sub>.

<i>Exp.</i>	$E_{corr}$ (V)	$I_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$R_p$ ( $\Omega.cm^2$ )
+1+1	-0,46	146,8	756,1
+1-1	-0,84	100,0	868,5
-1+1	-0,79	188,3	574,8
-1-1	-0,43	311,3	601,3
0-0	-0,9	81,12	770,2
0-0	-0,45	179,3	442,1
0-0	-0,8	114,4	636,1

A Tabela 17 fornece os resultados dos ensaios de corrosão utilizando solução de 0,01 mol/L de NaOH e 3,5% NaCl, como eletrólito. Pode-se observar que algumas ligas tiveram bom desempenho nesse meio sendo a melhor obtida com 100 mA, 0,11 mol/L de ZnSO<sub>4</sub> e 0,02 mol/L de NiSO<sub>4</sub> (Exp. -1-1).

Tabela 17: Resultados dos testes de corrosão para novo planejamento, obtidos para solução de 0,01 mol/L NaOH e 3,5% NaCl.

<i>Exp.</i>	$E_{corr}$ (V)	$I_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$R_p$ ( $\Omega.cm^2$ )
+1+1	-1,00	10	9302,4
+1-1	-1,20	5,2	12769,2
-1+1	-1,30	672,3	134,9
-1-1	-1,08	1,45	50497,1
0-0	-1,17	3,5	16172,5
0-0	-1,01	22,4	4493,0
0-0	-1,25	286,3	121,9

Comparando-se os melhores resultados de corrosão obtidos nesta dissertação de Mestrado com os fornecidos na literatura (Tabela 1) para solução salina de 3,5% NaCl, pode-se verificar que as ligas obtidas nessa pesquisa se mostraram igualmente resistentes à corrosão ou até melhores, apresentando baixos valores de  $I_{corr}$  e altos  $R_p$ . Outra característica que deve ser destacada é a diferença na porcentagem de Ni. Os outros autores (BALDWIN *et al.*, 1994; BYK *et al.*, 2008; CHANG *et al.*, 2009; CONDE *et al.*, 2011; ELIAZ *et al.*, 2010; FRATESI e ROVENTI, 1996; GIRIDHAR e OOIJ, 1992; GNANAMUTHU *et al.*, 2012; SHORT *et al.*, 1996; SOLMAZ e KARDAŞ, 2007) reportaram ligas com quantidades elevadas de Ni, enquanto os revestimentos sintetizados nesse trabalho com os melhores desempenhos anticorrosivo apresentaram baixa quantidade de Ni (aproximadamente 2%). Desta forma, compreende-se que outros parâmetros como a densidade de corrente, temperatura e concentração dos reagentes no banho são igualmente importantes na determinação das características da liga Zn-Ni.

### 5.5. Análise dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica

Os ensaios de EIS foram realizados para as ligas obtidas nos planejamentos 2 e 3, a fim de estudar os aspectos da corrosão em solução de NaCl 3,5% e obter dados referente à

resistência elétrica do filme. Para as medidas, uma área de  $1 \text{ cm}^2$  das ligas de Zn-Ni foi exposta ao interior de uma célula de três eletrodos contendo a solução de NaCl. A amplitude de frequência medida foi de 100 kHz a 0,01 Hz sendo a amplitude da onda aplicada de  $\pm 10 \text{ mV}$  em relação ao potencial de circuito aberto.

Segundo CHANG *et al.* (2009) e TOZAR e KARAHAN (2014), em uma análise qualitativa dos diagramas de Nyquist, os maiores arcos capacitivos, ou seja, os arcos com o maior diâmetro, sugerem ligas com maior resistência à corrosão. Assim, de acordo com as Figuras 42A e 43C, pode-se observar que as ligas mais resistivas obtidas no planejamento 2 e 3 foram (+1-1+1) e (+1-1+1), respectivamente.

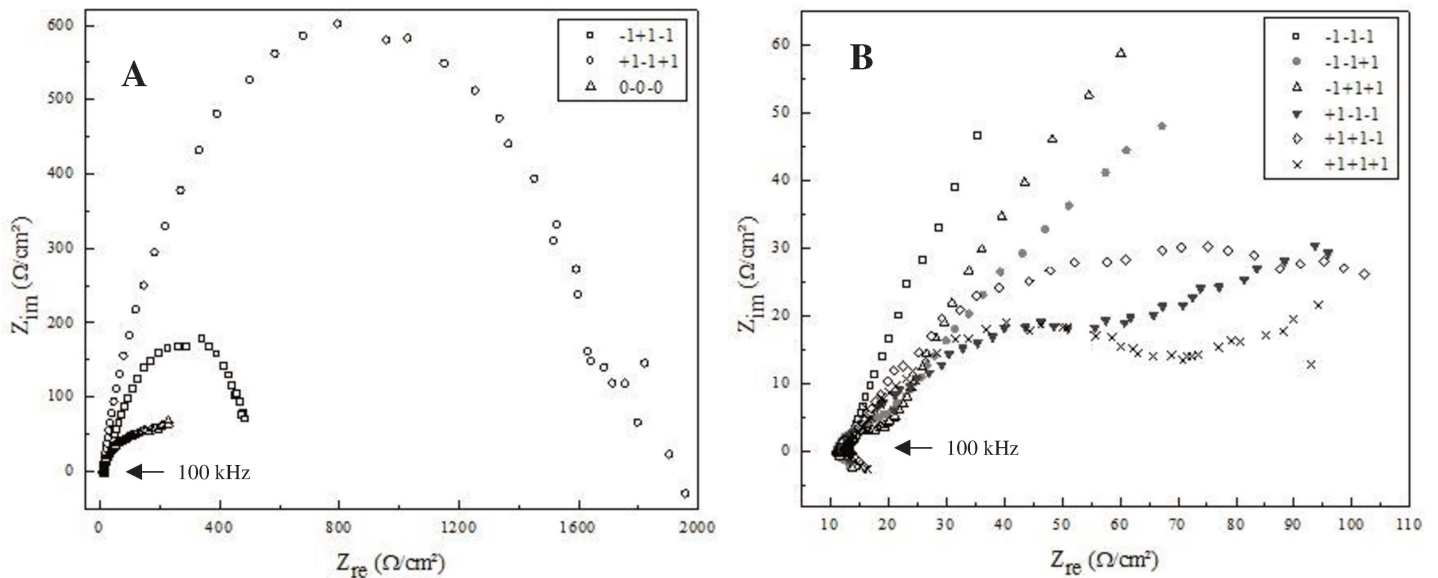


Figura 42: Diagramas de Nyquist para ligas Zn-Ni obtidas no planejamento 2, imersas em solução de 3,5% NaCl.

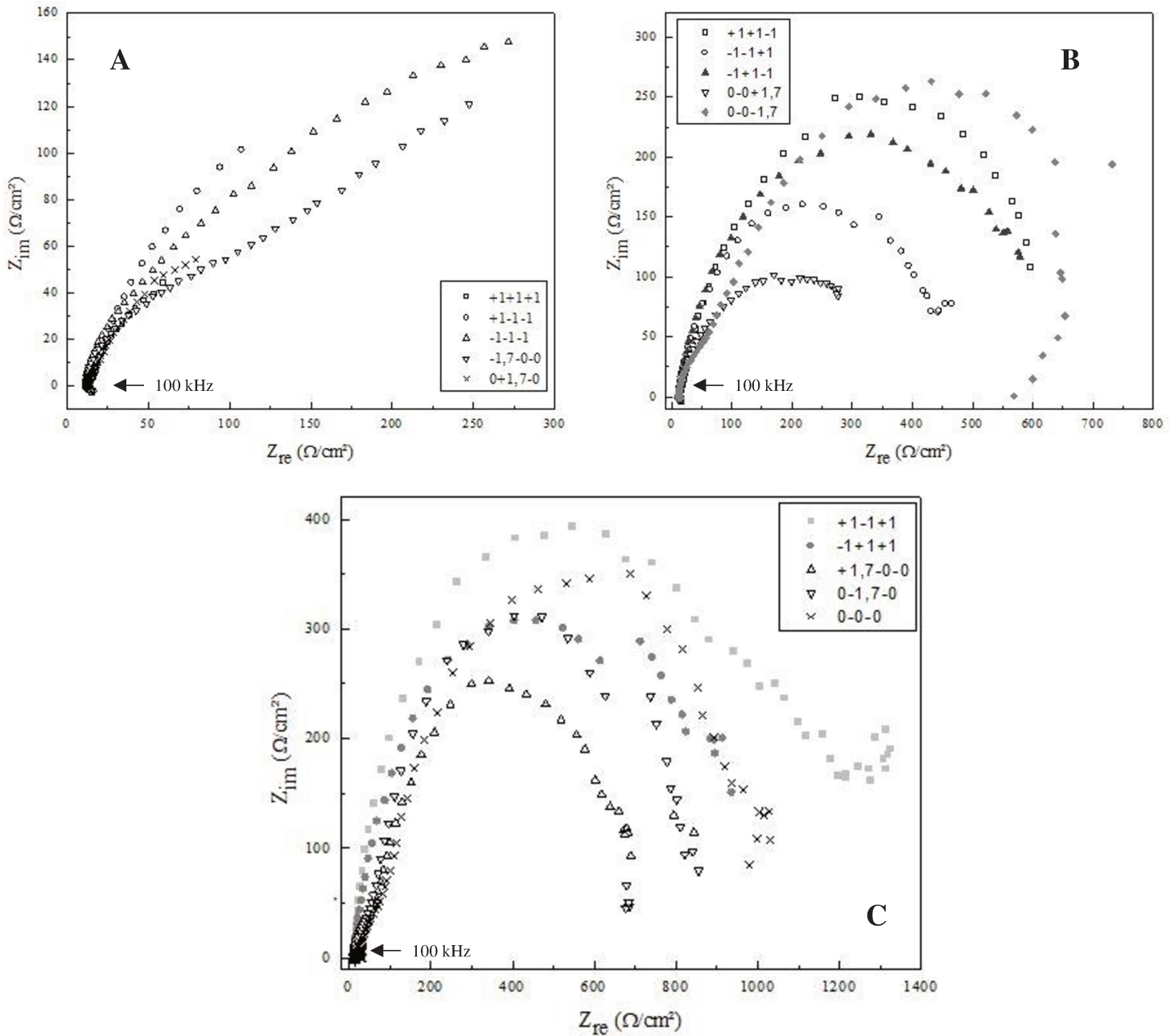
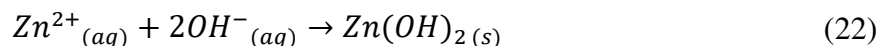
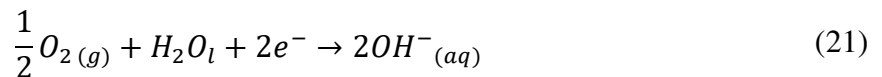
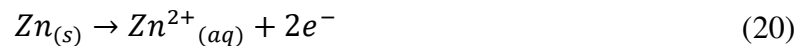


Figura 43: Diagramas de Nyquist para ligas Zn-Ni obtidas no planejamento 3, imersas em solução de 3,5% NaCl.

O número de arcos formados em um experimento pode indicar quantos processos de transferência de carga acontecem, porém, se estes processos se caracterizarem por impedâncias semelhantes, os arcos podem se sobrepor, tornando-os indistinguíveis (LIMA NETO *et al.*, 2002). A maioria das ligas de Zn-Ni avaliadas apresentou um único arco capacitivo. As ligas (-1+1+1) e (-1+1-1) do planejamento 2 (Figura 42) e (+1+1+1), (+1-1-1), (+1,7-0-0), (0+1,7-0), (0-1,7-0), (0-0-1,7) e (0-0-0) do planejamento 3 (Figura 43) apresentaram formação de dois arcos, sendo um deles construção discreta na região de alta frequência.

Segundo ELIAZ *et al.* (2010), a capacitância das camadas de óxido são, geralmente, pequenas e sua medida de impedância aparece em altas frequências. Assim, esses primeiros semicírculos podem ser devidos à formação de uma camada porosa de óxido (produtos de corrosão). SHIBUYA *et al.* (1983) reportaram que quando ligas de Zn-Ni são expostas a um meio agressivo, o zinco se dissolve preferencialmente (dezincificação). De acordo com as Equações (20), (21) e (22), uma das reações catódicas na superfície do zinco em ambiente contendo íons cloretos para potenciais acima de -1,3 V é a redução do oxigênio dissolvido. Essa reação resulta em um aumento do pH local e na formação de uma fina camada de hidróxido sobre a superfície. O filme de hidróxido é a base para a formação de outros produtos de corrosão, que dependerão dos componentes do eletrólito. Eles podem ser ZnO, Zn(OH)<sub>2</sub>, ZnCO<sub>3</sub>, Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>6</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O ou uma mistura desses componentes.



A dependência linear entre a impedância imaginária ( $Z_{im}$ ) e a real ( $Z_{re}$ ) é relativa ao processo difusional de espécies solúveis (íons de Zn ou Ni), que partem do eletrodo para a solução, e é chamada de impedância de Warburg (ABD EL-LATEEF *et al.*, 2015). Desta forma, as medidas de impedância demonstraram que o processo corrosivo é controlado não só por transferências de cargas, mas também por processos difusivos. Este comportamento linear pode ser observado para algumas ligas nas Figuras 42B e 43A.

## 6. CONCLUSÃO

A temperatura foi um fator que influenciou as características das ligas de forma acentuada. Pode-se dizer que, para o sistema analisado, dentro da faixa de cada variável, temperaturas de 40 a 60°C produziram ligas não aderentes, porosas, de cor escura e com baixa eficiência de deposição. Todavia, esse fator também apresentou forte influência na deposição de Ni em detrimento a do Zn. Isto pode ser um indicativo de que íons de Ni podem apresentar baixa difusividade no eletrólito. Em 80 minutos de eletrodeposição as ligas formadas com alta temperatura (60°C) não recobriram o substrato por completo, criando finas camadas de depósito com perda de massa, indicando que a temperatura influencia em um dos processos da formação da estrutura metálica, como na adsorção de novos íons metálicos ou no crescimento de cristais.

A concentração dos íons de Zn no banho mostrou influência estatisticamente significativa na eficiência de deposição. A tendência verificada foi que com o aumento da concentração desses íons ocorre um aumento na eficiência de deposição. Observou-se também que para os experimentos com concentrações de Zn igual a 0,11 mol/L e para corrente elétrica igual a 100 mA do planejamento 2 (ligas -1-1-1 e -1-1+1), as microestruturas das ligas apresentavam cânions entre os grãos. Esses cânions podem representar uma menor proteção ao substrato contra o meio corrosivo. Todavia, os testes de corrosão indicaram que a liga -1-1-1 apresentou  $I_{\text{corr}}$  (9,6 mA/cm<sup>2</sup>) menor quando comparada à liga -1-1+1 ( $I_{\text{corr}} = 30,3$  mA/cm<sup>2</sup>). Apesar das mesmas características morfológicas, essa diferença pode ter sido causada pela quantidade de Ni presente em cada liga, sendo que para a liga -1-1+1 o total de Ni foi de 1,2% e para -1-1-1 foi de 4,3%.

Os planejamentos 1 e 2 indicaram que a aplicação de altas densidades de corrente elétrica (200 mA e 300 mA) para eletrodeposição resultou em baixas eficiências de deposição, além de formarem ligas com baixa aderência.

Pode-se concluir também que faixas ótimas de corrente elétrica, concentração de íons de Zn e Ni no banho foram determinadas no planejamento 3. Assim, sugere-se uma faixa de trabalho para corrente elétrica de 35 a 95 mA, para concentração de Zn de 0,1869 a 0,3887 mol/L e para a concentração de Ni de 0,0184 a 0,0520 mol/L, excluindo a combinação 35 mA, 0,1869 mol/L de Zn e 0,0184 mol/L de Ni.

Relacionando as informações de  $I_{\text{corr}}$  e os testes de impedância do planejamento 3, pode-se verificar que os resultados se reforçaram e indicaram que as ligas que apresentaram maior desempenho anticorrosivo foram (+1,7-0-0), (0-0-0), (-1+1+1) e (+1-1+1). É válido

destacar que essas ligas apresentaram eficiência de deposição de no mínimo 95,6%, chegando a 98,41% para a liga (+1-1+1). Além disso, esses revestimentos apresentaram forte aderência ao substrato e coloração cinza claro. A liga (+1-1+1) pode ser indicada como a liga com as melhores características de forma geral.

Por fim, conclui-se que a revisão bibliográfica foi importante para determinação de faixas coerentes dos parâmetros a serem estudados, resultando em ligas aderentes e resistentes à corrosão. Os planejamentos estatísticos foram essenciais para a discussão dos resultados obtidos e direcionamento preciso da pesquisa. As características das ligas sintetizadas se mostraram sensíveis às mudanças dos parâmetros operacionais, assumindo diferentes valores de composição química, morfológica, de corrosão e de eficiência de deposição. Também pode-se concluir que o método da superfície de resposta foi eficiente na busca de pontos ótimos considerando simultaneamente parâmetros operacionais importantes para a síntese da liga, demonstrando que pode ser aplicado com segurança em próximas pesquisas.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Considerando o grande número de combinações possíveis dos parâmetros operacionais para a síntese de ligas de Zn-Ni por processo de eletrodeposição, sugere-se para trabalhos futuros:

- 1- aplicar o método de otimização por superfície de resposta para obter conjuntos de parâmetros operacionais para eletrodeposição de ligas ainda mais resistentes à corrosão;
- 2- explorar a formação dos possíveis filmes passivadores realizando análises de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica utilizando a faixa de potenciais em que os filmes se formam;
- 3- procurar formas de aumentar a deposição de Ni na liga mantendo uma morfologia de superfície interessante do ponto de vista anticorrosivo afim de aumentar a resistência da liga e
- 4- explorar as estruturas porosas das ligas formadas para possíveis aplicações como catalisadores.



## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABD EL-LATEEF, H. M.; EL-SAYED, A.-R.; MOHRAN, H. S. Role of Ni content in improvement of corrosion resistance of Zn–Ni alloy in 3.5% NaCl solution. Part I: Polarization and impedance studies. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 25, n. 8, p. 2807–2816, ago. 2015.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11003: Tintas: Determinação da Aderência**. Brasil, 2009.
- AILOR, W. H. **Handbook on corrosion testing and evaluation**. USA: John Wiley and Sons, Inc., 1971.
- ALFANTAZI, A. M.; BREHAUT, G.; ERB, U. The effects of substrate material on the microstructure of pulse-plated Zn-Ni alloys. **Surface and Coatings Technology**, v. 89, p. 239–244, 1997.
- ASHASSI-SORKHABI, H. et al. Zinc-nickel alloy coatings electrodeposited from a chloride bath using direct and pulse current. **Surface and Coatings Technology**, v. 140, n. 3, p. 278–283, 2001.
- ASTM. ASTM G102 - Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements. **ASTM International**, v. 89, p. 1–7, 2010.
- ASTM. ASTM G5 - Standard Reference Test Method for Making Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements. **ASTM International**, 2014.
- BALDWIN, K. R.; ROBINSON, M. J.; SMITH, C. J. E. The Corrosion Resistance of Electrodeposited Zinc - Nickel Alloy Coatings. **Corrosion Science**, v. 35, p. 1267–1272, 1993.
- BALDWIN, K. R.; ROBINSON, M. J.; SMITH, C. J. E. Corrosion rate measurements of electrodeposited zinc-nickel alloy coatings. **Corrosion Science**, v. 36, n. 7, p. 1115–1131, 1994.
- BARCELÓ, G. et al. Properties of Zn-Ni alloy deposits from ammonium baths. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 24, p. 1249–1255, 1994.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 2ª ed. ed. Campinas: Editora Unicamp, 2001.
- BELTOWSKA-LEHMAN, E. et al. Influence of structural factor on corrosion rate of functional

- Zn – Ni coatings. **Crustal Engineering**2, v. 5, p. 335–345, 2002.
- BRENNER, A. **Electrodeposition of Alloys: Principles and Practice**. New York: Academic Press Inc., 1963.
- BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O. **Electrochemistry - Principles, methods and applications**. New York: Oxford Science Publications, 1993.
- BROOKS, I.; ERB, U. Hardness of electrodeposited microcrystalline and nanocrystalline  $\gamma$ -phase zn-ni alloys. **Scripta Materialia**, v. 44, p. 853–858, 2001.
- BYK, T. V; GAEVSKAYA, T. V; TSYBULSKAYA, L. S. Effect of electrodeposition conditions on the composition , microstructure , and corrosion resistance of Zn-Ni alloy coatings. **Surface & Coatings Technology**, v. 202, p. 5817–5823, 2008.
- CALLISTER JR., W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais**. 8<sup>a</sup> ed. Rio de Janeiro - RJ: LTC, 2012.
- CHANG, L. M. et al. Effects of different plating modes on microstructure and corrosion resistance of Zn – Ni alloy coatings. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 479, p. 489–493, 2009.
- CHASSAING, E.; WIART, R. Electrocrystallization mechanism of Zn-Ni alloys in chloride electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 37, n. 3, 1992.
- CONDE, A.; ARENAS, M. A.; DE DAMBORENEA, J. J. Electrodeposition of Zn-Ni coatings as Cd replacement for corrosion protection of high strength steel. **Corrosion Science**, v. 53, n. 4, p. 1489–1497, 2011.
- CONRAD, H. A. et al. Improved corrosion resistant properties of electrochemically deposited zinc-nickel alloys utilizing a borate electrolytic alkaline solution. **Surface & Coatings Technology**, v. 272, p. 50–57, 2015.
- CROTTY, D. Zinc Alloy Plating for the Automotive Industry. **Metal Finishing**, n. September, 1996.
- ELIAZ, N.; VENKATAKRISHNA, K.; HEGDE, A. C. Electroplating and characterization of Zn – Ni , Zn – Co and Zn – Ni – Co alloys. **Surface & Coatings Technology**, v. 205, n. 7, p. 1969–1978, 2010.
- ELKHATABI, F. et al. Dependence of coating characteristics on deposition potential for electrodeposited Zn-Ni alloys. **Electrochimica Acta**, v. 44, p. 1645–1653, 1999.
- ERIKSSON, G. An algorithm for the computation of aqueous multi-component, multiphase equilibria. **Analytica Chimica Acta**, v. 112, n. 4, p. 375–383, 1979.
- FASHU, S. et al. Influence of electrodeposition conditions on the microstructure and corrosion

- resistance of Zn – Ni alloy coatings from a deep eutectic solvent. **Surface & Coatings Technology**, v. 242, p. 34–41, 2014.
- FONTANA, M. G. **Corrosion Engineering**. 3<sup>a</sup> ed. New York: McGraw-Hill, 1986.
- FRATESI, R.; ROVENTI, G. Corrosion resistance of Zn-Ni alloy coatings in industrial production. **Surface and Coatings Technology**, v. 82, p. 158–164, 1996.
- GAILER, J. W.; VAUGHAN, E. J. **Protective coatings for metals**. London: Charles Griffin & Company Limited, 1950.
- GANESAN, P.; KUMARAGURU, S. P.; POPOV, B. N. Development of compositionally modulated multilayer Zn-Ni deposits as replacement for cadmium. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 18, p. 7896–7904, 2007.
- GENTIL, V. **Corrosão**. 5<sup>a</sup> ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.
- GIRIDHAR, J.; OOIJ, W. J. VAN. Study of Zn-Ni and Zn-Co alloy coatings electrodeposited on steel strips II : Corrosion , dezincification and sulfidation of the alloy coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 53, p. 35–47, 1992.
- GIZ, M. J. et al. High Area Ni-zn and Ni-co-zn Codeposits As Hydrogen Electrodes In Alkaline-solutions. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 22, n. 10, p. 973–977, 1992.
- GNANAMUTHU, R. M. et al. Comparative study on structure , corrosion and hardness of Zn – Ni alloy deposition on AISI 347 steel aircraft material. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 513, p. 449–454, 2012.
- GREEF, R. et al. **Instrumental methods in electrochemistry**. Chichester - Inglaterra: Ellis Horwood Limited, 1990.
- HAMMAMI, O. et al. Effect of phosphorus doping on some properties of electroplated Zn – Ni alloy coatings. **Surface & Coatings Technology**, v. 219, p. 119–125, 2013.
- HANSEN, P. L.; JESSEN, C. Q. The microstructure of electrodeposited Zn-Ni coatings. **Scripta Metallurgica**, v. 23, p. 1387–1390, 1989.
- HE, Z.; ZHANG, X.; XIE, G. **Product quality improvement through response surface methodology: A case study**. International Conference on Technology Innovation and Industrial Management. **Anais...Phuket, Thailand**: 2013
- HEGDE, A. C.; VENKATAKRISHNA, K.; ELIAZ, N. Electrodeposition of Zn – Ni , Zn – Fe and Zn – Ni – Fe alloys. **Surface & Coatings Technology**, v. 205, n. 7, p. 2031–2041, 2010.
- INGRI, N. et al. High-speed computers as a supplement to graphical methods - V.

- HALTAFALL, a general program for calculating the composition of equilibrium mixtures. **Talanta**, v. 15, p. 1261–1286, 1968.
- JING-YIN, F. E. I. et al. Surface Modification With Zinc and Zn-Ni Alloy Compositionally Modulated Multilayer Coatings. **Journal of Iron and Steel Research**, v. 13, n. 4, p. 61–67, 2006.
- LEE, H. Y.; KIM, S. G. Characteristics of Ni deposition in an alkaline bath for Zn-Ni alloy deposition on steel plates. **Surface and Coatings Technology**, v. 135, n. 1, p. 69–74, 2000.
- LIMA NETO, P. et al. **Estudos da corrosão de eletrodepósitos de Zn-Ni, Zn-Fe e Zn-Co em meio de cloreto e de sulfato**. 22º CONBRASCOR - Congresso Brasileiro de Corrosão. **Anais...**Salvador, BA.: 2002
- MARINHO, F. A. et al. Optimization of operational parameters and bath control for electrodeposition of Ni-Mo-B amorphous alloys. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 13, n. 4, p. 522–528, 2002.
- MIRANDA, F. J. F.; BARCIA, O. E.; MATTOS, O. R. Electrodeposition of Zn-Ni alloys in sulfate electrolytes: Experimental approach – I e II”,. **Journal of The Electrochemical Society**1, v. 144, 997.
- MORTON, A. J. The gamma phase regions of the Cu-Zn, Ni-Zn and Pd-Zn binary systems. **Acta Metallurgica**, v. 27, n. 5, p. 863–867, 1979.
- PEDROZA, G. A. G. et al. Influence of formic acid on the microstructure and corrosion resistance of Zn-Ni alloy coatings by electrodeposition. **Surface and Coatings Technology**, v. 258, p. 232–239, 2014.
- PETRAUSKAS, A. et al. Study of phase composition of Zn-Ni alloy electrodeposited in acetate-chloride electrolyte at a temperature of 50°C. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 20, p. 4204–4209, 2006.
- PLETCHER, D. **A first course in electrode processes**. New York: The Electrochemical Consultancy, 1991.
- PLETCHER, D.; WALSH, F. C. **Industrial Electrochemistry**. 2ª ed. Cambridge: Blackie Academic & Professional, 1990.
- PUIGDOMENECH, I. **Hydra/Medusa**, 2017. Disponível em: <<https://www.kth.se/en/che/medusa/downloads-1.386254>>
- QIAO, X. et al. Effects of deposition temperature on electrodeposition of zinc-nickel alloy coatings. **Electrochimica Acta**, v. 89, p. 771–777, 2013.

- RUNGER, G. C.; MONTGOMERY, D. C. **Applied statistics and probability for engineers**. 3<sup>a</sup> ed. ed. USA: John Wiley and Sons, Inc., 2002.
- SHIBUYA, A. et al. Development of Ni-Zn Alloy Plated Steel Sheet. **Transactions The Iron and Steel Institute of Japan**, v. 23, p. 923–929, 1983.
- SHORT, N. R.; ZHOU, S.; DENNIS, J. K. Electrochemical studies on the corrosion of a range of zinc alloy coated steel in alkaline solutions. **Surface and Coatings Technology**, v. 79, p. 218–224, 1996.
- SOLMAZ, R.; KARDAŞ, G. Hydrogen evolution and corrosion performance of NiZn coatings. **Energy Conversion and Management**, v. 48, n. 2, p. 583–591, 2007.
- STEVANOVIC, J. et al. Hydrogen evolution at Zn – Ni alloys \*. **Electrochimica Acta**, v. 43, n. 7, p. 705–711, 1998.
- UHLIG, H. H. **Corrosion and corrosion control**. 2<sup>a</sup> ed. USA: John Wiley and Sons, Inc., 1971.
- VASSILEV, G. P. Thermodynamic evaluation of the Ni-Zn system. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 190, p. 107–112, 1992.
- WILCOX, G. D.; GABE, D. R. Electrodeposited zinc alloy coatings. **Corrosion Science**, v. 35, n. 5–8, p. 1251–1258, 1993.
- WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. 1<sup>a</sup> ed. São Paulo: Edusp, 2003.