AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE REVESTIMENTOS COMERCIAIS ALTERNATIVOS AO CÁDMIO

Luís Alexandre Soares da Silva

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

_____

Prof. Lúcio Sathler, D.Sc.

_____

Prof. Luiz Roberto Martins de Miranda, D.Sc.

_____

Dra. Denise Souza de Freitas, Ph.D.

_____

Dra. Olga Baptista Ferraz, Ph.D.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

DEZEMBRO DE 2001

SILVA, LUIS ALEXANDRE SOARES DA

Avaliação da Resistência à Corrosão de Revestimentos Comerciais Alternativos ao Cádmio [Rio de Janeiro] 2001

X, 81 p. 29.7cm (COPPE/UFRJ,. M.Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2001)

Tese - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1.Revestimentos Metálicos

2.Substitutos do cádmio

3.Eletrodeposição e Deposição Química

4.Medidas Eletroquímicas

5.Névoa Salina

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

A Deus por todas as oportunidades conseguidas até o presente momento e aos meus familiares e amigos que sempre me apoiaram

" A vida é como jogar uma bola na parede:
Se for jogada uma bola azul, ela voltará azul;
Se for jogada uma bola verde, ela voltará verde;
Se a bola for jogada fraca, ela voltará fraca;
Se a bola for jogada com força, ela voltará com força.
Por isso, nunca "jogue uma bola na vida" de forma que você não esteja pronto a recebê-la.
"A vida não dá nem empresta; não se comove nem se apieda. Tudo quanto ela faz é retribuir e transferir aquilo que nós lhe oferecemos"
(Albert Einstein)

AGRADECIMENTOS:

Aos meus pais que sempre me incentivaram e deverei isso a eles durante toda a minha vida;

A todos os meus parentes e amigos que estiveram sempre ao meu lado;

Ao professor ***Lúcio Sathler*** *pela orientação, paciência e pelo seu empenho durante todo o nosso tempo de convivência;*

Ao Engenheiro e grande incentivador e amigo ***Marcelo Torres Piza Paes*** *(CENPES/PETROBRAS) pelo trabalho conjunto e pelas oportunidades que ele me proporcionou;*

Aos professores ***Luiz Roberto Martins de Miranda, José Antônio da Cunha Ponciano Gomes, e à pesquisadora Denise Freitas*** *pela amizade e pelas dúvidas tiradas durante a elaboração deste trabalho;*

Aos técnicos do laboratório Alecir, Flávio e Antônio pela ajuda no preparo dos corpos-de-prova e pelo seus incentivos durante todo o trabalho;

Aos Engenheiros do CENPES José Cláudio e Alexandre Pope e aos técnicos Aílton, Ávila e João Luiz pela ajuda em todo o trabalho de caracterização e análise dos revestimentos;

Aos Engenheiros Hélio Carvalho e Eliete (NIKEM-RJ) e Roberto Perantunes(GP-SP) pelas aplicações dos revestimentos metálicos estudados;

Aos amigos André Luiz, Marcinei, Jeffrey, Rodrigo, Magda, Gabriela, Alysson, Lélia, Dayanne, Dalva, Claúdia, Laisa, Marcelo, Simone, Fabiana, Paulo, Denise Bitencourt, Leila, Flávia Guedes, Ladimir e Leandro e a todos aqui não citados.

À PETROBRAS pela possibilidade de utilização de sua infra-estrutura e livre acesso em suas unidades.

À PETROBRAS, à CAPES e ao CNPq pelo suporte financeiro.

À COPPE e a todo o pessoal do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais por suas ajudas que foram de grande importância.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE REVESTIMENTOS COMERCIAIS ALTERNATIVOS AO CÁDMIO

Luís Alexandre Soares da Silva

Dezembro/2001

Orientador: Lúcio Sathler

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O presente trabalho é uma contribuição ao estudo de revestimentos que apresentam possibilidades de substituir o cádmio para resistência à corrosão. Os depósitos de cádmio têm sido usados por muitos anos por apresentarem boa resistência à corrosão e alta lubricidade. Entretanto, devido a sua elevada toxidez, revestimentos alternativos têm sido propostos, sendo estes geralmente a base de ligas de zinco. Os revestimentos estudados são cádmio, zinco e ligas Zn-Ni e Ni-P/Zn. Os depósitos foram produzidos em instalações industriais a partir de banhos comerciais, aplicados sobre chapas de aço carbono. Os revestimentos foram examinados por microscopia eletrônica e submetidos aos ensaios de névoa salina, imersão total, polarização e impedância eletroquímica em soluções de NaCl 3%. Os depósitos de cádmio com cromato apresentaram grãos finos e excelente resistência à névoa salina e aos ensaios eletroquímicos. Os revestimentos de zinco com cromato apresentaram microtrincas, grãos grosseiros e desempenho inferior ao revestimento de cádmio. Os revestimentos de liga Zn-15,8% Ni sem cromato e Ni-P/Zn tratados termicamente apresentaram grãos grosseiros, microtrincas e baixa resistência à corrosão. Os revestimentos de liga Zn-16,3% Ni com cromato apresentaram grãos finos e desempenho superior ao revestimento de cádmio nos meios estudados.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

EVALUATION OF THE CORROSION RESISTANCE OF ALTERNATIVE COMMERCIAL COATINGS TO CADMIUM PLATE

Luís Alexandre Soares da Silva

December/2001

Advisor: Lúcio Sathler

Department: Metallurgical and Materials Engineering

This work is a contribution to the study of coatings that can replace cadmium deposits which are used to increase the corrosion resistance of metal substrates. Cadmium plate has been employed for years due to its high corrosion resistance and a great lubricity. However, they are too toxic and alternative coatings have been proposed. Among these coatings, zinc alloys are generally indicated and, in this study, cadmium plate, zinc plate, Zn-Ni and Ni-P/Zn alloy deposits were evaluated. The deposits were produced in industries from commercial baths and they were applied over mild steel plates. The coatings were investigated using electronic microscopy and in several tests with NaCl 3% solution. The tests used were salt spray, immersion, polarization, and electrochemical impedance spectroscopy. For comparison purposes, chromate was applied over cadmium plates. This coating showed a fine-grained structure and an excellent resistance to all the tests. When the chromate was applied over zinc coatings they showed microcracks, rough grains and had a lower behaviour than cadmium plates. In the case of Zn-15,8% Ni without chromate and Ni-P/Zn heat treated at 320^{o}C, they revealed rough grains, microcracks and a low corrosion resistance. The Zn-16,3%Ni with chromate coating presented the better behaviuor in respect of cadmium plates in all the tests.

ÍNDICE

Página

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO **1**

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA **3**

II.1 - Principais Processos de Revestimentos Metálicos 3

II.1.1 - Eletrodeposição 3

II.1.2 - Deposição Química 5

II.2 - Algumas Propriedades dos Revestimentos Metálicos 7

II.2.1 - Depósitos de Cádmio 7

II.2.2 - Depósitos de Zinco e suas ligas 11

II.2.3 - Depósitos de Níquel e suas ligas 19

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS **24**

III.1 - Materiais Metálicos 24

III.2 - Ensaios de Corrosão 27

III.2.1 - Ensaio em Câmara de Névoa Salina 27

III.2.2 - Ensaio de Imersão Total 27

III.2.3 - Ensaios de Polarização 28

III.2.4 - Ensaios de Polarização Linear 28

III.2.5 - Ensaios de Impedância Eletroquímica 30

CAPÍTULO IV

RESULTADOS **31**

IV.1 - Análise das Camadas de Revestimento 31

IV.1.1 - Revestimento de Cádmio com Cromato 31

IV.1.2 - Revestimento de Zinco com Cromato 33
IV.1.3 - Revestimento de Zinco-Níquel sem Cromato 34
IV.1.4 - Revestimento de Zinco-Níquel com Cromato 35
IV.1.5 - Revestimento de Níquel-Fósforo/Zinco 36
IV.2 - Ensaios de Corrosão 40
IV.2.1 - Ensaio em Câmara de Névoa Salina 40
IV.2.2 - Ensaio de Imersão Total 48
IV.2.3 - Ensaios de Polarização 51
IV.2.3.1 - Polarização Anódica 51
IV.2.3.2 - Polarização Catódica 54
IV.2.4 - Ensaios de Polarização Linear 56
IV.2.5 - Ensaios de Impedância Eletroquímica 59

CAPÍTULO V
DISCUSSÃO **65**
V.1 - Considerações Sobre as Camadas de Revestimento 65
V.2 - Ensaios de Corrosão 67

CAPÍTULO VI
CONCLUSÕES **74**

CAPÍTULO VII
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS **75**

CAPÍTULO VIII
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS **76**

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Os materiais metálicos usados em Engenharia, notadamente o aço-carbono, de uma maneira geral, são passíveis de sofrer corrosão. Nesse caso, eles necessitam de ser protegidos contra a ação agressiva do meio. Entre as diferentes técnicas de proteção, o revestimento metálico constitui um procedimento que apresenta grande interesse tecnológico para determinadas aplicações.

A principal finalidade de um revestimento metálico de aplicação tecnológica é, indiscutivelmente, a proteção contra a corrosão. Entretanto, outros fatores podem também ser considerados como importantes, entre os quais pode-se citar: conferir à superfície propriedades físicas e mecânicas desejadas, tais como resistência à abrasão, dureza, condutividade elétrica, refletividade, soldabilidade, alterações de dimensões originais de determinadas peças e recuperação de peças que sofreram desgaste.

Os principais metais utilizados como revestimento do aço-carbono são o **zinco, estanho, níquel, cádmio, cobre e alumínio**. Nos últimos anos tem crescido o interesse no desenvolvimento e na aplicação de **ligas metálicas** sobre **substratos de aço**. Estes materiais encontram aplicação em diferentes setores tecnológicos como na indústria de petróleo, química, automobilística, aeronáutica, entre outras.

Na indústria do petróleo, os revestimentos de **cádmio** têm sido utilizados devido a suas propriedades de resistência à corrosão, compatibilidade galvânica com o substrato e lubricidade. Entretanto, devido ao seu alto grau de toxidez o seu uso tem encontrado restrições e, com isso, revestimentos alternativos têm sido propostos.

Entre as alternativas ao cádmio, os revestimentos de **níquel** e **suas ligas** e de **ligas de zinco**, tais como **zinco – níquel, zinco – ferro, zinco – cobalto, zinco – estanho, zinco – manganês** foram propostos. Além disso, esforços têm sido feitos no sentido de melhorar as características do revestimento, por meio de pós-tratamentos mais eficientes **[1,2,3]**.

O presente trabalho é uma contribuição ao estudo da resistência à corrosão de revestimentos de cádmio, zinco, ligas Zn-Ni e Ni-P/Zn em soluções de cloreto de sódio. Primeiramente, será apresentada uma revisão bibliográfica sobre as principais características dos revestimentos de cádmio, zinco e suas ligas, níquel e suas ligas visando as suas aplicações em meios marinhos. Em seguida serão apresentados os materiais e os métodos utilizados no trabalho. No **CAPÍTULO IV** serão apresentados os resultados que serão discutidos no **CAPÍTULO V**. Finalmente, no **CAPÍTULO VI** serão indicadas as principais conclusões do trabalho.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Na presente revisão bibliográfica, será feita, inicialmente, uma breve descrição dos processos de eletrodeposição e deposição química. Em seguida, serão apresentadas algumas propriedades dos revestimentos de cádmio, zinco e suas ligas e níquel e suas ligas, visando sua aplicação na indústria do petróleo.

II.1 – PRINCIPAIS PROCESSOS DE REVESTIMENTOS METÁLICOS

Os revestimentos metálicos podem ser obtidos por diferentes processos de aplicação. Os mais importantes são **eletrodeposição**, imersão em banho fundido ou imersão a quente, cementação ou difusão, **deposição química**, justaposição ou cladização, deposição a vácuo, aspersão térmica, entre outros **[4]**.

Nesta revisão será feito um pequeno comentário sobre os procedimentos de eletrodeposição e deposição química por serem mais importantes à indústria de petróleo, conforme indicado anteriormente.

II.1.1 - ELETRODEPOSIÇÃO

A **eletrodeposição** é o processo pelo qual um metal usado como revestimento é depositado sobre um metal de base pela passagem de corrente elétrica contínua através de uma solução eletrolítica contendo sal do metal que constitui o revestimento. Esta deposição pode ser feita em superfícies condutoras tal como o aço-carbono e não condutoras como plásticos.

Num dispositivo de eletrodeposição, existem os seguintes componentes:

a) o **catodo**, chamado eletrodo negativo, que é o objeto que será coberto;

b) o **eletrólito** ou banho condutor, que contém sais do metal ou da liga que sofrerá a deposição. Geralmente, o banho contém outros sais e/ou substâncias orgânicas que têm função específica do tipo niveladora, tensoativa, abrilhantadora, tamponante;

c) o **anodo**, chamado eletrodo positivo, que pode ser de natureza solúvel ou insolúvel. No caso dele ser solúvel, ele será constituído do metal ou liga que está sendo depositada com o objetivo de restabelecer continuamente a concentração da solução. Já no caso dele ser insolúvel, ele será constituído de um material inerte, que pode ser um metal ou grafite de boa condutividade e, nesse caso, o banho deve receber adições periódicas de sais do metal. Em outras palavras, quando o anodo é solúvel, ocorre a dissolução do próprio metal, repondo os íons consumidos na deposição, segundo a reação: $\mathbf{Me \rightarrow Me^{Z+} + Ze^-}$ No caso dele ser insolúvel ocorrerá a evolução do oxigênio segundo a reação $\mathbf{4\ OH^- \rightarrow O_2^- + 2H_2O + 4e^-}$ e a reposição dos íons consumidos na deposição é feita com adição direta do próprio metal ao banho;

d) fonte de **corrente contínua** de baixa voltagem ou retificadores secos a base de selênio, silício ou óxido de cobre. Fatores considerados de essencial importância na regulagem de corrente são a voltagem aplicada e a densidade de corrente (relação entre a intensidade em ampères e a superfície do metal em dm^2), A/dm^2. A eletrodeposição pode ser feita, também, com o uso de correntes moduladas como pulsante simples, pulsante reversa e alternada superposta à contínua.

Antes da aplicação da eletrodeposição é importante que as peças que serão destinadas a receber tal tipo de acabamento sejam preparadas com absoluto cuidado. Essa operação é conhecida como pré-tratamento e é constituída, basicamente, de lixamento mecânico com posterior polimento, desengraxamento eletrolítico ou alcalino, decapagem em banho ácido, seguida de lavagem.

Ao término da aplicação da eletrodeposição os eletrodepósitos devem apresentar as seguintes propriedades: aderência ao metal de base, ausência de porosidade, brilho, espessura adequada, aspecto e utilidade compatíveis e, propriedades mecânicas tais como ductilidade, dureza, entre outras.

Alguns tratamentos pós-eletrodeposição incluem **fosfatização**, **cromatização**, **envernizamento** e **pintura**. O **alívio de tensões**, **retirada de hidrogênio** e formação de camada de **difusão** são procedimentos indicados em alguns casos **[5]**.

II.1.2 – DEPOSIÇÃO QUÍMICA

A **deposição química** é um processo pelo qual se obtêm depósitos sem a passagem de corrente elétrica; neste caso, o metal é imerso em uma solução contendo o sal do metal de revestimento e um agente redutor.

Os banhos redutores são constituídos, fundamentalmente, dos seguintes componentes:

a) sais metálicos - são geralmente os mesmos utilizados nos banhos de eletrodeposição, porém, com concentração baixa;

b) redutores - as soluções ácidas contêm, geralmente, hipofosfitos, fosfitos, hidrossulfitos e sulfitos; nas soluções alcalinas têm-se formaldeído, formiato, hidrazina, boranato, tartarato de sódio e de potássio e alguns açúcares;

c) substância tampão e formadora de complexo – importante para manter o pH da solução redutora em valor constante e agir como complexante. São geralmente ácidos de natureza orgânica, entre os quais: glicol, ácido cítrico, acético, propiônico, maléico e tartárico , bem como sais de ácidos ou cloreto de amônio;

d) aceleradores – aumentam a velocidade de deposição. Entre eles têm-se ácido succínico e seus sais, fluoretos alcalinos, tetraboratos e selenatos.

e) estabilizadores – aumentam a estabilidade do banho e evitam as reações espontâneas de decomposição. Compostos de enxofre tais como tiouréia, sulfeto de chumbo e etilxantato de sódio podem ser citados;

f) umectantes e abrilhantadores – utilizam-se, normalmente, os mesmos compostos que se encontram nos eletrólitos galvânicos.

As condições de operação da deposição química são de extrema importância. É fundamental que a **temperatura** e o **pH** da solução redutora sejam bem controlados. As soluções redutoras trabalham de forma mais eficiente quanto maiores forem sua velocidade de deposição e sua temperatura. No caso do pH, corrige-se o seu valor pela adição de um ácido ou de um álcali.

Os principais metais depositados por essa técnica são o níquel e o cobre. A seguir serão apresentadas as principais características de deposição química de níquel.

Os banhos de deposição química de níquel são os mais utilizados e, provavelmente, os de melhor compreensão. A maior aplicação do processo de níquel químico é em peças perfiladas, tais como formas de fundição, finos bicos de pulverização, recipientes de estocagem e de transporte, caldeiras, tubos, contatos, parafusos, peças de bombas, bem como em partes de reatores e equipamentos de irradiação.

Os principais redutores utilizados para a niquelação catalítica em soluções aquosas são o hipofosfito de sódio **($NaH_2PO_2.H_2O$)**, bem como compostos de ácido bórico, tais como boranato de sódio **($NaBH_4$)**, N-dietilborazan **[(C_2H_5) NH.BH_3]** e outros borazanos.

O processo do **hipofosfito** pode ser representado pelas seguintes reações simplificadas:

$$3\ H_2PO_2^- + 3\ H_2O + Ni^{2+} \rightarrow 3\ H_2PO_3^- + 2H^+ + 2H_2 + Ni \quad \textbf{(reação 1)}$$

$$H_2PO_2^- + H + [H] \rightarrow 2\ H_2O + P \quad \textbf{(reação 2)}$$

A redução de hipofosfito (reação 2) resulta na formação de fósforo que fica incorporado à camada de níquel num teor ≤ a 15 %.

A deposição pelo processo de boranato pode ser representada pela seguinte reação:

$$NaBH_4 + 4\ NiCl_2 + 8\ NaOH \rightarrow 4Ni + NaH_2BO_3 + 8\ NaCl + 5\ H_2O$$

Além da reação acima citada, ocorre a redução dos componentes de ácido bórico em parte para boro, que é embutido na camada de níquel na forma de boreto de níquel (Ni_2B ou Ni_3B) cujo teor de boro na camada é de 6,8 a 7,1 % **[6]**.

II.2 – ALGUMAS PROPRIEDADES DOS REVESTIMENTOS METÁLICOS

II.2.1 – DEPÓSITOS DE CÁDMIO

O **cádmio** é um metal macio, de coloração branco-azulada, tendo ampla utilização como revestimento de controle contra a corrosão em substratos de ferro. É comum aplicar-se os revestimentos eletrodepositados de cádmio em espessuras entre 5,1 e 12,7 μm (0,2 e 0,5 mil). Normalmente, aplica-se aos revestimentos de cádmio os tratamentos com cromato como um processo de passivação final, embora estes sejam baseados no perigoso ácido crômico. Historicamente, os revestimentos de cádmio fornecem um desempenho efetivo no controle contra a corrosão do substrato quando aplicados a parafusos, conectores e outros materiais a base de ferro. Os benefícios de desempenho técnico e limitações associadas aos revestimentos de cádmio são bem estabelecidos, segundo Ingle **[7]**. Sabe-se, por exemplo, que os depósitos de cádmio possuem boa soldabilidade, baixa resistência de contato elétrico, influência pouco significativa na resistência à fadiga do aço, boa ductilidade, baixa relação torque/tensão, alta lubricidade tanto do metal como dos produtos de corrosão, baixas propriedades de travamento e bom deslizamento, e possibilidade de repetidas montagens e desmontagens **[3]**.

Entretanto, na última década, normas reguladoras do meio ambiente e relacionadas à saúde dos trabalhadores, no que dizem respeito à manipulação do cádmio, foram promulgadas nos EUA e na Europa Ocidental **[7]** e Japão **[8]**. Esses regulamentos aumentaram os custos associados à aplicação do revestimento de cádmio e à disposição do lixo a base de cádmio, criando incentivos econômicos aos usuários da

indústria a fim de procurarem substitutos para a eletrodeposição de cádmio. Infelizmente, nenhum substituto universal do cádmio foi identificado até então. Desse modo, substitutos viáveis do cádmio devem ser identificados tomando-se como base caso por caso, onde exigências técnicas de desempenho, questões de meio ambiente e custos são imprescindíveis de serem considerados. A identificação de substitutos efetivos ao cádmio pode reduzir os custos do produto e minimizar problemas de submissão regulatória. Substitutos inadequados ao cádmio podem acarretar um péssimo desempenho do componente no que diz respeito ao controle da corrosão e, em casos extremos, levar a falhas catastróficas do próprio componente **[7]**.

Segundo este mesmo autor **[7]**, o efeito do cádmio à saúde do trabalhador exposto a gases e partículas respiráveis constitui um fator de risco mais significativo. O cádmio e seus compostos não são prontamente absorvidos pela pele, mas eles podem ser ingeridos. A inalação de cádmio e de seus compostos pode causar câncer de pulmão e conseqüente entrada do metal tóxico no fluxo sangüíneo. Uma vez no sangue, o cádmio prontamente se acumula nos rins degradando suas funções. Segundo ainda esse autor, entre 1971 e 1992 o limite de exposição máximo permitido durante 8 horas era de 100μg de gases de cádmio por m^3 de ar respirável. Entre 1993/1994 esse valores foram redefinidos para 5μg de gases de cádmio por cada m^3 de ar respirável reduzindo, portanto, as concentrações permissíveis de cádmio no local de trabalho.

Segundo Cole e Roper **[9]**, o cádmio fornece melhor proteção do que o zinco, em alguns meios, embora ele seja considerado mais caro. Ele não compete com o zinco em peças onde um alto grau de proteção é necessário como por exemplo a partir de camadas mais espessas de zinco (› 25μm) depositadas por imersão à quente. Por outro lado, quando apenas finos revestimentos de 25 μm de espessura ou menos são toleráveis, a maior proteção do cádmio é preferida. Neste caso, como revestimentos finos e uniformes são geralmente depositados por processos relativamente caros, tal como a eletrodeposição, o maior custo do cádmio apresenta um pequeno efeito no custo final da peça quando comparado ao zinco eletrodepositado. Entretanto, em virtude da natureza tóxica do metal, e de seus compostos, o uso do cádmio é geralmente limitado às aplicações que exigem a combinação rara das propriedades que o cádmio possui.

Revestimentos de cádmio e de zinco protegem o aço por simples barreira mecânica. Nas falhas do revestimento, entretanto, se elas estão na forma de porosidades, pites ou riscos, a proteção é por sacrifício do revestimento seguido, provavelmente, por tamponamento das falhas com produtos de corrosão fracamente solúveis. A proteção do cádmio por ação galvânica não é clara quando se considera os potenciais padrão dos metais Fe ($-0,44V_{ehs}$), Cd ($-0,40V_{ehs}$) e Zn ($-0,76V_{ehs}$). Entretanto, sabe-se que o cádmio apresenta inversão de polaridade em alguns meios, por exemplo a água do mar, onde os potenciais dos metais indicados acima são –0,36, -0,46, e $–0,76V_{ehs}$, respectivamente **[9]**.

O grau de proteção dado pelo zinco e cádmio, seja por barreira mecânica ou por ação galvânica, nas falhas do revestimento, depende da durabilidade dos próprios revestimentos no meio corrosivo. Sabe-se que para a mesma espessura, o cádmio é mais resistente às atmosferas marinhas e tropicais e o zinco tem melhor desempenho nas atmosferas industriais. Isso foi verificado em ensaios comparativos feitos por Biestek **[10]** em várias condições de laboratório, e por Clarke e Longhurst **[11]** em ensaios de exposição à atmosfera tropical. As taxas de corrosão apresentadas por esses autores são: em atmosfera industrial 5,1 μm /a (Zn) e 10,2 μm /a (Cd); atmosfera urbana 1,8 μm /a (Zn) e 2,3 μm /a (Cd); atmosfera marinha 2,5 μm /a (Zn) e 1,3 μm /a (Cd).

Em atmosfera úmida não poluída, a resistência à corrosão levemente superior do cádmio comparado ao zinco é devida, provavelmente, à maior insolubilidade e maior poder protetor dos primeiros produtos de corrosão. Dados de solubilidade indicados pelo autor **[9]** mostram que o hidróxido de cádmio ($2,6 \times 10^{-4}$ g/100ml) é mais solúvel em água do que o hidróxido de zinco ($2,6 \times 10^{-7}$ g/100ml), mas que o carbonato de cádmio é insolúvel enquanto que o carbonato de zinco tem solubilidade de 10^{-3} g/100ml em água. Assim, os filmes protetores são carbonatos ou, possivelmente, carbonatos básicos. A resistência à corrosão consideravelmente maior do cádmio em atmosfera marinha deve ser postulada como sendo em virtude da maior insolubilidade dos cloretos de cádmio comparados com os de zinco, segundo o mesmo autor.

Da discussão acima, Cole e Roper **[9]** concluem que os fatores custo e desempenho relativos dos revestimentos de cádmio e zinco sugerem o uso do zinco em peças nas quais filmes espessos podem ser tolerados e, do cádmio para aplicações

especiais de baixa tolerância tais como componentes de aeronaves e de instrumentos, requeridos para condições exigentes que incluem atmosferas úmidas e marinhas.

Existem, entretanto, outros fatores que governam a escolha entre o zinco e o cádmio. O cádmio é mais fácil de soldar e possui uma resistência de contato menor do que o zinco e, por tais razões, ele pode ser selecionado para certas aplicações. Entretanto, a natureza tóxica do cádmio, bem como de seus vapores, deve ser levada em consideração **[9]**.

Para aços de alta resistência o cádmio é preferível, porque parece que a eletrodeposição de cádmio a partir de um dado tipo de solução de eletrodeposição causa menor fragilização por hidrogênio do que o zinco obtido por processo equivalente, isto é, também de eletrodeposição **[9]**.

Sharin **[2]** avaliou o desempenho do revestimento de Cd em comparação com materiais alternativos (Sn, Zn, ligas Sn/Zn) através de ensaios de névoa salina e imersão em solução de NaCl 5%. Ele observou que o revestimento de Cd apresenta o melhor desempenho no ensaio de névoa salina. Na solução de 5% de NaCl seu potencial de corrosão foi de $-0,7671V_{ecs}$ e a taxa de corrosão foi de 95,59 mpy, superior aos demais materiais.

De acordo com citações de Badawy e colaboradores **[12,13]** o cádmio, como metal, é usado na fabricação de baterias de Ni-Cd e Ag-Cd bem como em revestimentos protetores do aço e também é aplicado em sistemas de conversão de energia solar na forma de metal e de compostos tais como CdS, CdSe e CdTe. Ao estudar o comportamento do metal cádmio na presença de soluções de diferentes pHs e teores de cloreto, estes autores verificaram que a taxa de corrosão do cádmio em soluções ácidas é relativamente alta. Em soluções neutras ou básicas, um filme de Cd $(OH)_2$ ou $CdO.H_2O$ é formado na superfície. A presença de íons cloreto não produziu efeito na taxa de corrosão do metal em soluções ácidas, mas em soluções neutras ou básicas a presença desses íons faz com que os filmes protetores sejam destruídos localizadamente.

II.2.2 – DEPÓSITOS DE ZINCO E SUAS LIGAS

Existem duas principais razões que explicam porque o zinco é escolhido como revestimento protetor do aço. A primeira é a resistência natural do próprio zinco contra a corrosão em muitas condições atmosféricas e, a segunda é o fato do zinco ser eletronegativo com relação ao ferro podendo protegê-lo por sacrifício. O zinco é protegido contra ataques posteriores por um filme de produtos de corrosão. Ele é notavelmente resistente à corrosão atmosférica exceto talvez em muitas áreas industriais altamente contaminadas, e mesmo assim, o seu uso como revestimento protetor é ainda uma prática comum e uma proposta econômica. O valor dos revestimentos de zinco como uma base para a pintura em condições muito agressivas foi claramente examinado por Chivers e Porter **[14]**.

Como o valor protetor do revestimento de zinco depende amplamente da resistência à corrosão do zinco, a duração de um revestimento é governada quase que completamente por sua espessura e pela severidade das condições corrosivas às quais ele é exposto. Experiências em campo mostraram que a duração de um revestimento de zinco é mais ou menos proporcional à sua espessura em qualquer meio particular e é independente do método de aplicação **[14]**.

A taxa de corrosão e a duração dos revestimentos de zinco nas atmosferas do Reino Unido são apresentadas a seguir: em atmosfera rural, a taxa de corrosão foi de 2 μm/ano e a duração do revestimento aumentou com o aumento da espessura do depósito. Segundo o autor, um revestimento de 5 μm dura de 1 a 3 anos; de 25 μm de 6 a 20 anos; de 100 μm de 25 a 75 anos e de 200 μm de 50 a 150 anos. A taxa de corrosão é maior em atmosferas urbana e marinha (5μm/ano) e atinge até 10 μm/ano em atmosfera industrial. A tendência do aumento da duração do revestimento de Zn com o aumento da espessura é também observada nas atmosferas urbana e marinha, onde o revestimento resiste aproximadamente 1 ano para 5 μm e de 30 a 50 anos para 200 μm por exemplo, e industrial, onde a duração do revestimento é de aproximadamente 0,25 a 1 ano para 5 μm e 10 a 30 anos para 200 μm por exemplo. Esses dados são baseados na experiência prática bem como em avaliações de exposições nas atmosferas citadas. No entanto, esses dados devem ser considerados apenas como um guia porque é difícil de

se definir as atmosferas em uma ou duas palavras em virtude das variações locais imprevisíveis, seja de local para local, ou de tempo para tempo. A tendência moderna dos pesquisadores é definir a corrosividade de uma atmosfera em termos da taxa de corrosão do zinco **[14]**.

As propriedades protetoras dos revestimentos de zinco em água do mar são consideradas boas, e o zinco é amplamente usado como um metal de revestimento na indústria naval e para a proteção de aço estrutural utilizado em piers. Os autores indicam taxa de corrosão na água do mar da ordem de 10 a 25 μm/ano **[14]**.

A cromatização é um dos sistemas protetores aplicados em seqüência aos revestimentos de zinco. O filme de cromatização no zinco é aderente e pode ser verde-oliva, verde-amarelado, ou incolor em aparência. A cor varia consideravelmente com o método de aplicação. Ele retarda a corrosão branca, ou seja, o depósito branco que às vezes se forma nas superfícies frescas de zinco, que são mantidas em condições úmidas. O filme de cromato é danificado pelo aquecimento, e se usado como uma base para adesão de uma tinta, de preferência nem deve ser aquecido acima de 70^{o} C, nem por mais de uma hora **[14]**.

Revestimentos de zinco eletrodepositados são geralmente obtidos a partir de soluções de cianeto, cianeto não alcalino e cloretos, conforme assinala Schneider **[15]**. Devido à natureza ativa do zinco, os revestimentos são geralmente passivados através de tratamento com cromato para torná-los mais resistentes ao meio. Este tratamento é geralmente classificado pela cor, que reflete a espessura do filme e a quantidade de cromato. As cores variam de azul, amarelo, verde-oliva e preto. Variações sutis na espessura do revestimento de filme brilhante criam interferências na cor, fornecendo a iridescência típica desses revestimentos. Uma boa lavagem com água após a eletrodeposição de zinco é importante para se obter uma cor de cromato aceitável, boa adesão e boa resistência à corrosão. Avaliações de diferentes tratamentos de cromo sobre o revestimento de zinco revelaram tempos de 12 a 300 horas de resistência contra a corrosão branca, em ensaios de névoa salina. Após a falha do cromato, o depósito de zinco começa a corroer. Em peças de aço de elevada dureza (35HRC), a eletrodeposição pode causar a fragilização por hidrogênio. Este problema pode ser minimizado por recozimento logo após a operação de deposição.

Sharin **[2]** comparou diversos revestimentos em substituição ao cádmio tais como Sn, Zn e as ligas Sn-Zn e concluiu que um revestimento alternativo ao cádmio pode ser a liga Sn-Zn. O revestimento de liga Sn-Zn apresenta boa proteção contra a corrosão, boa soldabilidade e uma alta lubricidade, que são propriedades similares ao revestimento de cádmio. Os depósitos de Sn-Zn são compactos, de granulação fina e, essencialmente, isentos de poros e com acabamento semi-brilhoso. Amostras de depósitos de liga 80% Sn e 20% Zn com espessura de 8μm em condições passivada e não-passivada foram submetidas a ensaios de névoa salina. Verificou-se que enquanto que as amostras não cromatadas apresentaram corrosão branca em 48 horas, as passivadas resistiram até 1200 horas. Quando essas amostras foram imersas em solução de NaCl 5%, uma taxa de corrosão de 13mpy foi obtida para a liga Sn-Zn 80/20, correspondendo, portanto, à mais baixa, seguida de estanho (17 mpy), Sn-Zn 70/30 (57mpy), Zn (88,3mpy) e Cd (95,59mpy). Quando exposta ao ambiente externo, o desempenho da liga Sn-Zn é dependente do meio. Essa liga tem uma melhor performance do que o zinco em atmosfera não poluída e do que o estanho em orla marinha. No entanto, a liga Sn-Zn foi inferior em atmosfera urbana comparado ao estanho e ao zinco. Segundo esse autor, em ensaios acelerados, diferentes resultados são obtidos quando se compara cádmio com estanho e zinco e com a liga Sn-Zn. Em atmosferas úmidas, o zinco apresenta melhor resultado. Das avaliações obtidas, o autor conclui que dos materiais estudados apenas os depósitos Sn-Zn possuem muitas das propriedades do cádmio.

Ensaios de resistência à corrosão de depósitos de zinco (1 a 20 μm) obtidos num banho de eletrodeposição alcalino de cianeto foram realizados por Rajendran et al. **[16]**. Os ensaios consistiram em: a) exposição à névoa salina; b) polarização de ±250mV em torno do potencial de corrosão em uma solução de NaCl 5%, pH = 7,0 ± 0,2; c) medidas de potencial de eletrodo a circuito aberto com relação a eletrodo de calomelano saturado, na solução indicada em b. As determinações dos potenciais revelaram que enquanto o potencial do aço-carbono permanece entre –600 e –650 mV, a amostra revestida de zinco apresenta potenciais mais baixos de –950 a –1150 mV. Já os ensaios de polarização revelaram maior taxa de corrosão para os depósitos de zinco não-cromatados em relação aos revestimentos de conversão de cromato (para a mesma

espessura, a taxa de corrosão chega a ser 10 vezes inferior para o depósito cromatado dependendo do tipo de tratamento). Os depósitos obtidos no banho isento de cianeto apresentaram maior resistência à corrosão. Quanto à espessura, os autores observaram uma redução da taxa de corrosão à medida que aumenta a espessura do depósito conforme esperado. A taxa de corrosão é diretamente dependente dos revestimentos de conversão de cromatos. No presente trabalho, os autores observaram menor proteção no tratamento de cromato azul e a maior proteção pelo cromato verde-oliva. Assim, os revestimentos de conversão de cromatos apresentaram um forte efeito protetor do revestimento de zinco. Em aproximadamente todos os casos, os resultados dos ensaios eletroquímicos estão em concordância com os resultados de exposição à névoa salina.

O comportamento frente à corrosão atmosférica de eletrodepósitos de zinco cromatado (15 μm) a partir de banhos alcalinos isentos de cianeto e fracamente ácidos e a correlação entre as taxas de corrosão, parâmetros atmosféricos e a microestrutura dos depósitos foram estudados por Ramanauskas et al. **[17]**. Os ensaios consistiram na exposição dos corpos-de-prova por 4 anos em 3 estações de corrosão atmosférica: marinha, industrial-urbana e rural, no clima tropical úmido de Cuba, ao ar livre e em laboratório. Esses autores observaram que para o ensaio ao ar livre na estação marinha, a taxa de corrosão foi mais baixa para os revestimentos depositados a partir de banhos alcalinos (15 g/m^2 após 1 ano de exposição) do que os depositados em banhos fracamente ácidos (68 g/m^2). As manchas de corrosão de corpos-de-prova obtidos de soluções fracamente ácidas apareceram após 9 meses de exposição enquanto que para revestimentos depositados a partir de banhos alcalinos as manchas surgiram após 2 anos. Nenhuma diferença significativa dos produtos de corrosão do substrato ou no comportamento frente à corrosão foi observada em todas as amostras nas demais condições de exposição. Após 4 dias de exposição ao ar livre numa estação industrial-marinha, a perda de massa foi de aproximadamente 40 g/m^2 para todos os revestimentos. Em ambiente rural ao ar livre a corrosão é de 6-8 g/m^2. No ensaio de laboratório da estação marinha (8-11 g/m^2) e para o ensaio de laboratório para a área rural, aproximadamente 2 g/m^2. Esses autores observaram também que a principal diferença estrutural que pode explicar o comportamento frente à corrosão dos revestimentos de zinco, consiste de inclusões de ZnO encontrados apenas nos revestimentos obtidos a partir de banhos alcalinos que pode afetar a composição e a

solubilidade dos produtos de corrosão, ocasionando uma taxa de corrosão mais baixa nos revestimentos.

A resistência à corrosão de revestimentos de Zn (10 μm) e de liga Zn-Ni (5μm; 13% Ni) expostos em atmosferas industrial e marinha foi avaliada por Miranda e colaboradores **[18]**. Após a exposição, as amostras foram submetidas a ensaios de impedância eletroquímica, medida de potencial, perda de massa e análise química e morfológica da superfície. As determinações de perda de massa revelaram que o revestimento de liga Zn-Ni apresenta um desempenho sensivelmente superior ao de zinco em atmosfera marinha. Na atmosfera industrial, a diferença entre os dois revestimentos é pequena. Com relação aos ensaios de impedância, foi verificado que o revestimento de liga Zn-Ni apresenta o melhor desempenho do que o zinco puro tanto em meio contendo sulfato quanto em meio contendo cloreto. No que diz respeito à morfologia, foi observada a formação de trincas no revestimento de liga Zn-Ni, sendo que essas trincas aumentavam com o tempo de exposição. Por outro lado, o revestimento de zinco não apresentou trinca em momento algum.

Alfantazi e Erb **[19]** estudaram o comportamento à corrosão de revestimentos de liga Zn-Ni obtidos por corrente pulsante, em comparação com depósitos de zinco puro e de aço galvanizado. Os depósitos tinham espessura de 10 μm e a composição da liga variou de 8 a 62% de Ni, segundo a temperatura de eletrodeposição (25 a 80^{o} C). Os autores verificaram um desempenho sensivelmente superior dos depósitos de liga Zn-Ni, em relação aos outros materiais, tanto nos ensaios de névoa salina como de polarização em solução de 5% de NaCl desaerada. Das composições de Ni estudadas as concentrações de 14 e 20% apresentaram os melhores resultados.

Wang et al **[20]** estudaram diferentes propriedades de depósitos de 5 ligas de Zn-Ni (8,9 a 22,5%) em substratos de alumínio e verificaram que a concentração de níquel no depósito aumenta diretamente com a concentração de íon níquel em solução. Dados de perda de massa de ensaio de desgaste a seco mostraram uma relação direta com a dureza, isto é, quanto maior a concentração de níquel no depósito, maior a dureza. Ensaios de corrosão indicaram valores mais elevados de resistência de polarização na solução de cloreto de pH = 6,8, em relação às soluções ácidas (pH = 3,0) e alcalina (pH = 11,0). Entre as diferentes ligas, a que contém 16,8% é a que apresenta melhor

desempenho em soluções de NaCl. Os depósitos com maiores concentrações de Ni têm um potencial mais nobre do que o substrato. A inversão de polaridade depende também do pH e ocorre para a concentração de 16,8% no meio 3% de NaCl de pH = 6,8. Na solução de pH=3,0 o revestimento de liga Zn-Ni 12,7% já apresenta potencial de corrosão mais nobre que o revestimento.

Segundo citações de Krishniyer et al. **[21]** as ligas tais como Zn-Ni, Zn-Co, Zn-Fe e Zn-Cd encontram ampla aplicação na indústria como substitutos para a eletrodeposição de zinco puro. Entre estas, as ligas Zn-Ni, especialmente com revestimento de conversão de cromato, são muito usadas na prevenção contra a corrosão na indústria automobilística. Liga Zn-Ni com 8 a 20% de níquel apresenta melhor resistência à corrosão comparada com zinco puro. Entretanto, esta liga não protege por muito tempo o substrato porque ela se torna mais nobre do que ele e perde suas propriedades de proteção por sacrifício. Além disso, como a liga Zn-Ni corrói, a dissolução de zinco ou de uma fase rica em zinco acontece com a mudança do caráter de sacrifício, inicialmente menos nobre da liga em um caráter mais nobre que a do metal de base. Assim, o substrato de aço começa a proteger, por sacrifício, a liga Zn-Ni.

Ainda segundo citações desses autores **[21]**, muitos métodos foram propostos com o objetivo de melhorar as propriedades de resistência à corrosão das ligas de Zn-Ni sem o aumento do teor de níquel. Inclusões de elementos não metálicos e compostos tais como P, Al_2O_3 e SiO_2, melhoraram a resistência à corrosão de inúmeros sistemas de liga. Dentre estas, as ligas de fósforo eletrodepositadas mostraram possuir várias propriedades benéficas incluindo boas características magnéticas e de resistência à corrosão e uma maior dureza. Depósito de filme fino de ligas de Ni-Zn-P tem uma taxa de corrosão menor que a liga Zn-Ni. As ligas estudadas contêm mais que 15% de níquel em peso e, desta forma, não podem ser usadas para proteger o aço diretamente por sacrifício frente à corrosão. Alguns autores sugeriram que camadas múltiplas de ligas de Zn-Ni e Ni-P podem reduzir as taxas de corrosão drasticamente comparados a um revestimento puro de zinco ou de liga Zn-Ni. Depósitos de múltiplas camadas protegem o aço por um período de tempo mais longo e possuem taxas de corrosão muito baixas. Isto envolve passos de deposição múltipla e diferentes banhos de forma a se obter uma liga Zn-Ni-P resistente à corrosão.

De acordo com Krishniyer et al **[21]** ligas de Zn (90%) – Ni (9,4%) – P (0,5%) apresentam maior resistência à corrosão do que a liga Zn-Ni. As ligas Zn-Ni-P possuem tamanho de grão muito menor do que a liga Zn-Ni. Além disso, o fósforo aumenta a característica amorfa da liga que pode ser o maior fator para o aumento de sua resistência à corrosão.

Kalantary **[22]** avaliou a resistência à corrosão de diferentes ligas de zinco (Zn-Ni, Zn-Co, Zn-Fe, Zn-Mn) através de técnicas diversas como névoa salina, perda de massa, medidas de potencial a circuito aberto e corrosão atmosférica. O autor verificou que para concentrações de 11 a 13 % de níquel, à temperatura de operação entre 25 e 30^{o} C e pH entre 5 e 5,5 a espessura recomendada seria de 5 a 8 μm. A liga Zn-Co contendo 1% de cobalto apresenta resultados de corrosão similares aos obtidos com a liga Zn-Ni. Para uma liga Zn-Fe, segundo esse autor, é recomendada uma camada (de $20g/m^2$) de um depósito contendo entre 15 a 25% de ferro em meios brandos de corrosão. Mas para que se assegure uma boa adesão e uma boa resistência à corrosão, uma segunda camada ($3g/m^2$) contendo 50% de ferro deve ser depositada. Numa liga Zn-Mn, a resistência máxima à corrosão do revestimento é obtida para um teor de 40% de manganês e, acima de uma densidade de corrente de 1,5 A/dm^2 na eletrodeposição, à temperatura de 30^{o} C. Teores maiores de manganês na liga (60-70%) e temperaturas mais elevadas (40-50^{o}C), para uma mesma densidade de corrente ($1,5mA/dm^2$), fornecem resultados de resistência à corrosão melhores.

Ensaios de resistência à corrosão de depósitos de liga Zn-Co (0,3-1,0%) obtidos num banho de eletrodeposição alcalino isento de cianeto em comparação com depósitos de zinco puro foram realizados por Rajendran et al. **[23]**. Os ensaios consistiram de exposição à névoa salina das amostras com espessuras de depósito entre 1 a 20 μm e polarização em torno do potencial de corrosão. Os autores verificaram que a corrosão branca surge após 2000 horas e a corrosão vermelha após 5000 horas para as ligas Zn-Co cromatadas, enquanto que o zinco puro apresentou tempos de apenas 200 horas para a corrosão branca. Foi verificado ainda que propriedades físicas tais como adesão e ductilidade dos depósitos de liga são similares aos depósitos de zinco alcalino convencionais. Todos os revestimentos de conversão de cromatos convencionais

podem ser aplicados a essa liga Zn-Co com alteração na composição e no pH, o que proporciona resistência à corrosão mais elevada.

Gigandet et al. **[24]** avaliaram a influência da variação de parâmetros físico-químicos (pH, temperatura, tempo, composição) de um eletrólito de cromatização nas propriedades das camadas cromatadas sobre revestimentos de Zn, Zn-Co e Zn-Fe, utilizando análises estatísticas. A exposição à névoa salina consistiu de análise visual da superfície a cada 24 h até 216 horas de exposição. Por exemplo, no caso do processo de cromatização sobre Zn-Fe, o efeito da temperatura do banho mostrou que acima de 27^{o} C manchas muito intensas são formadas com aspecto de deterioração e com trincamento, onde a corrosão surge muito rapidamente nessas áreas. O tempo de imersão influencia na coloração do filme cromatizante. Acima de 40 segundos, obtém-se uma camada preta e homogênea. Fazendo uma comparação entre as condições de cromatização indicadas pelo ensaio de névoa salina e as respostas da coloração, os autores encontram níveis de temperatura do eletrólito de 20^{o} C e de secagem de 50^{o} C. Verificaram ainda que o tempo de imersão tem pouca influência na resposta à névoa salina, porém um baixo nível desse parâmetro conduz a aspectos iridescentes. Assim, é imprescindível a manutenção do alto nível do tempo de imersão.

As ligas de Zn-Al são extremamente importantes. A liga de Zn-55%Al –1,5%Si, revestida por imersão a quente, foi iniciada a cerca de 20 anos atrás pela indústria do aço e, recentemente, tornou-se de grande importância no cenário mundial sendo conhecida como Galvalume. O revestimento normalmente possui de 100 a 400% maior resistência à corrosão do que o galvanizado na atmosfera, mas menor proteção catódica e também possui o problema próprio das ligas de alumínio quando em contato com álcalis, isto é, sofrem corrosão em meio alcalino. **[14]**.

Desde 1980, as ligas de Zn-5%Al, que são essencialmente baseadas na estrutura eutética, foram desenvolvidas comercialmente. Elas fornecem um aumento de 30 a 200% na resistência à corrosão na atmosfera e são extremamente flexíveis. Elas podem ser usadas em chapas, fios e alguns tipos de tubos galvanizados, enquanto que a liga Zn-55%Al é aplicada unicamente a chapas **[14]**.

Outras ligas foram produzidas usando-se Ni. A liga de 13% de Ni foi adotada comercialmente nos EUA para a eletrodeposição de chapas destinadas à indústria automobilística. Outros desenvolvimentos abrangem de 5 a 14% de Ni **[14]**.

II.2.3 – DEPÓSITOS DE NÍQUEL E SUAS LIGAS

De acordo com Di Bari **[25]** revestimentos de níquel usados em engenharia são depósitos uniformes, escuros, que são muito freqüentemente aplicados para melhorar o desempenho frente à corrosão de equipamentos industriais. Os depósitos de níquel puro são usados para controlar desgaste, erosão, dureza da superfície e lubricidade, para atribuir características magnéticas e eletromagnéticas e para propriedades óticas tais como refletividade, emissividade e absortividade. Em aplicações de eletrônica, revestimentos de níquel são amplamente usados como subcamadas por baixo de depósitos metálicos preciosos onde o níquel atua como uma barreira de forma a prevenir a interdifusão do substrato e do revestimento e, adicionalmente, melhorar a confiabilidade dos componentes eletrônicos. Resistência à corrosão em aplicações de engenharia, quando o níquel é utilizado sozinho, é controlada pela espessura de níquel otimizada. Quanto mais corrosivas as condições de operação maior a espessura de níquel requerida.

Cheng et al. **[26]** estudaram depósitos eletrolíticos de ligas de Ni-P contendo partículas de SiC (15 a 25 μm). Esses autores verificaram que para teores de fósforo superiores a 9% em peso a estrutura muda de cristalina para amorfa. A porcentagem em peso das partículas de SiC incorporadas aumenta com o aumento da quantidade de SiC no banho tendendo a um valor de saturação. A quantidade de SiC na camada aumenta também com a densidade de corrente. Existe, portanto, uma densidade de corrente adequada (15 A/dm^2) para a obtenção de um revestimento composto simultaneamente com teor elevado de fósforo e alta concentração de partículas de SiC, preservando suas estruturas originais. Os autores encontraram valores máximos de dureza dos materiais estudados para tratamento térmico a 400^o C. Ensaios de resistência ao desgaste indicaram valores mínimos de perda de massa para concentração de SiC de aproximadamente 19%.

De acordo com Baudrand **[27]** as propriedades dos depósitos de liga de níquel químico os tornam possíveis em numerosas aplicações. Estes depósitos, especialmente

as ligas Ni-P exibem excelente resistência à corrosão. Visto que a espessura do depósito é uniforme em toda a superfície, peças irregulares podem ser protegidas da corrosão em áreas onde os depósitos obtidos por eletrodeposição seriam mais finos ou totalmente ausentes, devido às limitações da distribuição de corrente. Suas características de dureza e baixa resistência ao atrito tornam os depósitos de níquel-fósforo indicados para superfícies de rolamento, torneiras, engrenagens, dentes de roda, e dispositivos similares onde esforços de deslizamento e de rolamento podem causar desgaste. São também usados para reposição de espessura de partes de máquinas gastas por atrito. Devido às suas propriedades elétricas e magnéticas, as ligas de Ni-P e Ni-B são bastante usadas na indústria eletrônica para uma variedade de funções, entre as quais resistores, condutores, funções magnéticas e não magnéticas, e metalização de plásticos e de outros materiais não condutores após tratamento catalítico apropriado. Os depósitos de liga de níquel podem ser tratados termicamente para aumentar sua dureza. O aquecimento a aproximadamente 400^{o} C por 1 hora aumentará a dureza significativamente. Dependendo da quantidade de fósforo, a dureza pode variar de 500Knoop para 950Knoop e, em alguns casos, para 1000Knoop (carregamento de 100g). Tratamentos com cromato após a deposição química podem aumentar a resistência do material no ensaio de névoa salina.

L.Das et al. **[28]** determinaram a porosidade de revestimentos de níquel químico (89,5% Ni; 10,5%P – espessura de 0,4 a 64 μm e 90,3% Ni; 9,7%P – espessura de 2 a 35 μm) por meio de técnicas eletroquímicas e exposição à névoa salina, que foram comparados com determinações feitas a partir de soluções de ferroxil. O método eletroquímico consistiu na medida de potencial a circuito aberto numa solução de 3% de NaCl + 1,5% de H_2O_2 , a 23^{o} C. Este método é baseado na variação do potencial de corrosão do par galvânico – revestimento de níquel (grande área catódica) e substrato de ferro (pequena área anódica). O valor de potencial é então introduzido na Equação de Mansfeld **[28]** que relaciona o potencial com a fração da área anódica θ_A ($E_{corr} = k - [b_a.b_c/(b_a + b_c)]\ \log(\theta_A)$). Este procedimento requer uma calibração prévia do potencial do par galvânico de frações de áreas conhecidas. Testes de ferroxil (25 g de ferrocianeto de potássio + 15 g de NaCl por litro de água destilada durante 30 segundos a 25^{o} C) mostraram a presença de manchas azuis nos locais de poros para amostras com espessuras inferiores a 2,1 μm; para espessuras superiores não foi possível detectar a

presença de poros por esse método. No ensaio de exposição à névoa salina, os poros foram detectados em todas as amostras ensaiadas que apresentam manchas de ferrugem em suas superfícies. O número de poros decai com o aumento da espessura do revestimento de níquel químico. Os resultados obtidos nos ensaios de névoa salina concordaram com os resultados da medidas eletroquímicas de porosidade. Os autores observaram que a porosidade diminuiu com o a redução da rugosidade do substrato.

Segundo Bates **[29]** a estrutura dos depósitos de níquel químico varia de cristalina fina para amorfa à medida que o teor de fósforo aumenta de 2 a 13%. A estrutura também muda com tratamento térmico ou por co-deposição com partículas tais como PTFE, partículas de carbono fluoretadas, carbeto de silício ou diamante. A natureza amorfa do níquel químico de alto fósforo minimiza ou elimina a corrosão intergranular que ocorre com o níquel eletrolítico (que é de aproximadamente 99% de níquel em peso e altamente cristalino) tornando-o uma barreira efetiva de proteção contra a corrosão em meios neutros ou ácidos. Tratamento térmico aumenta a dureza e a resistência ao desgaste, mas também aumenta a cristalinidade reduzindo, assim, a resistência à corrosão. A diversidade das propriedades do níquel químico é a principal razão para que seu uso seja tão difundido.

Feldstein **[30]** estudou o efeito da incorporação de partículas nos depósitos de níquel químico sobre as diversas propriedades da camada. Com relação à lubricidade, o autor encontrou coeficiente de atrito de 0,13 para o revestimento contendo PTFE e 0,09 para o revestimento contendo nitreto de boro, para uma carga de 0,3 Kg/cm^2. Estes coeficientes são inferiores ao valor encontrado para o revestimento isento de partículas com características lubrificantes (0,16). O autor cita, ainda, outras partículas que produzem propriedades auto-lubrificantes quando co-depositadas com níquel químico. Além do PTFE e nitreto de boro, indicados acima, têm-se também dissulfeto de molibdênio e grafite.

Li **[31]** fez um estudo comparativo de algumas propriedades de revestimentos químicos de Ni-P e Ni-P-SiC, para uma espessura de 30 μm. O autor observou que, de um modo geral, o revestimento de Ni-P-SiC apresenta maior dureza, maior resistência ao desgaste e maior porosidade, porém menor aderência e menor resistência à corrosão do que o depósito de Ni-P. Amostras de ambos materiais quando tratados termicamente a 400^o C e 650^o C apresentaram maior porosidade e menor resistência à corrosão em

relação ao material não tratado devido à formação de precipitados de fosfeto de níquel e de trincas no depósito.

Beer et al. **[32]** estudaram o efeito da temperatura de tratamento térmico sobre os depósitos químicos de Ni-P. Esses autores encontraram que tratamento térmico a temperatura de 200^{o} C, para a desidrogenação, acarreta um acréscimo na resistência à corrosão do revestimento. Já para o intervalo de 250^{o} C a 450^{o} C, a resistência à corrosão é significativamente reduzida em virtude da precipitação de Ni_3P que provoca trincas expondo o substrato ao meio corrosivo. Testes com ferroxil mostraram aumento da porosidade do revestimento tratado nas temperaturas entre 300 e 450^{o} C. Além disso, nesse mesmo intervalo de temperatura, ocorre uma expansão diferencial térmica entre o revestimento e o substrato, danificando a integridade do mesmo. A habilidade do níquel químico formar filmes passivos protetores e logo, resistir à corrosão, é adversamente afetada pela precipitação dos fosfetos. Tratamentos térmicos acima de 450^{o} C , normalmente entre 500 e 650^{o} C, resultam em um aumento da resistência à corrosão em relação ao revestimento tal como produzido. Segundo os autores, isso é decorrente do fato de que um filme de óxido espesso, altamente protetor e tenaz, é formado na superfície, protegendo o depósito e o substrato. Além disso, os precipitados de fosfeto no interior do depósito aumentam em tamanho e a tensão no revestimento é aliviada, reduzindo sua susceptibilidade à trinca. Por fim, uma zona de difusão Ni/Fe contínua, dúctil e resistente à corrosão é formada entre o níquel e o substrato, a espessura da qual aumenta com o tempo e com a temperatura de tratamento.

Duncan **[33]** avaliou o efeito da estrutura de revestimentos de níquel-químico nas propriedades fisico-químicas tais como tensão interna, momento magnético, ductilidade, resistência à corrosão, passivação, porosidade, dureza, resistência ao desgaste e resistência à tração do revestimento. Um diagrama de fases Ni-P incluindo as fases metaestáveis presentes nos revestimentos foi utilizado pelo autor para análise de resultados. Foi verificado que os limites entre as regiões de fase β (fase cristalina contendo até 4,5% de P), $\beta + \gamma$ e γ (fase amorfa contendo de 11 a 15% de P) produzem duas transições em muitas das propriedades dos revestimentos. Com relação às propriedades tais como tensões internas, momento magnético, elongamento e corrosão, têm-se as seguintes observações. Abaixo e acima das concentrações de transição, a

tensão interna dos revestimentos é de compressão, enquanto que ligas com composições entre esses valores (4,5 e 11% de P) são trativas. Para um teor de 11% de P, o revestimento se torna completamente amorfo e seu momento magnético se aproxima de zero, tornando-se ele não-magnético. A ductilidade e as tensões internas estão correlacionadas entre si. Altas tensões de tração conduzem à formação de trincas enquanto que tensões de compressão tornam os revestimentos mais flexíveis. Os depósitos altamente tensionados (quando $\beta + \gamma$ estão presentes) têm a menor ductilidade, enquanto que os revestimentos de alto fósforo (fase γ) e baixo fósforo (fase β) têm a maior ductilidade. O comportamento frente à corrosão do níquel químico em ácido clorídrico e sua passivação em ácido nítrico dependem das fases presentes. Com as ligas contendo a fase β, a corrosão ácida decai com o aumento da quantidade de fósforo, atingindo um mínimo de 1250 μm/a (em aproximadamente 3,5% de P) até que forma-se γ em 4,5%. A partir daí a corrosão começa a aumentar e atinge um máximo de aproximadamente 2500 μm/a (em 5% de P). Quanto mais fósforo é adicionado, entretanto, mais γ é formado e a corrosão novamente começa a decair até atingir um valor mínimo de 50 μm/a para teores de fósforo acima de 10,5%.

Pelo próprio desenvolvimento tecnológico, a tendência de utilização dos processos de alto fósforo (10 a 12%) vem se consolidando, especialmente por suas superiores características de resistência à corrosão, abrasão, baixíssima porosidade e isenção de tensões residuais de deposição. Segundo Carvalho et al. **[34]**, em ensaios de névoa salina, as ligas com os mais altos teores de fósforo (10 a 12%) resistem a tempos de exposição consideravelmente superiores aos observados para as ligas de médio fósforo (7 a 9%) e baixo fósforo (2 a 4%). Na indústria de petróleo, os revestimentos de alto fósforo têm apresentado bom desempenho especialmente em ambientes ricos em H_2S, sulfatos e cloretos. A deposição de níquel químico vem sendo estudada em processos de co-deposição com grafite, carbeto de tungstênio e bissulfeto de molibdênio, entre outros. A adição de teflon ao depósito confere características de extrema lubricidade e elevada resistência à corrosão. Depósitos combinados de níquel químico com cádmio seguido de tratamento de interdifusão a 300^{o} C por 1 hora apresentam resultados bastante expressivos. A proteção promovida pelo níquel químico e a excelente resistência à corrosão do cádmio fazem com que esse conjunto tenha ampla aplicação industrial.

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

III.1 – MATERIAIS METÁLICOS

Os materiais metálicos estudados foram revestimentos metálicos comerciais* produzidos sobre chapas de aço-carbono AISI 1010 de dimensões 70x50x2mm. A **tabela 3.1** indica a composição química do aço de substrato.

Tabela 3.1- Análise Química (% m/m) do aço-carbono AISI 1010 utilizado como substrato.

ELEMENTOS	% m/m
C	**0,11**
S	**0,009**
P	**0,013**
Mn	**0,50**
Si	**0,01**
Fe	**balanço**

Obs: Os elementos C e S foram obtidos pelo método de combustão direta (gasometria) ao passo que o P, Mn e Si foram obtidos por espectroscopia de plasma.

*Os revestimentos foram produzidos pelas indústrias NIKEM COMÉRCIO E INDÚSTIRIA DE PRODUTOS QUÍMICOS LTDA - RIO DE JANEIRO e GP ISOLAMENTOS MECÂNICOS LTDA - SÃO PAULO.

Os revestimentos estudados são os seguintes:

1. **Cádmio** eletrodepositado, seguido de tratamento de **cromatização** verde-oliva (Cd c/ cr);
2. **Zinco** eletrodepositado, seguido de tratamento de **cromatização** verde-oliva (Zn c/ cr);
3. **Zn- 15,8%Ni**, codepositado, produzido por eletrodeposição (Zn-Ni s/ cr);
4. **Zn-16,3%Ni**, codepositado, produzido por eletrodeposição, seguido de tratamento de **cromatização** amarelo iridescente (Zn-Ni c/ cr);
5. **Ni-P** depositado quimicamente, seguido de eletrodeposição de zinco, com posterior tratamento térmico de **difusão** de **1 hora**, **5 horas** e **10 horas** (Ni-P/Zn 1hTT, Ni-P/Zn 5hTT e Ni-P/Zn 10hTT).

Antes da produção dos revestimentos as chapas de aço foram pré desengraxadas em toluol e, posteriormente, desengraxadas numa solução alcalina a 70^{o} C. A seguir, foram feitas lavagem, decapagem ácida, lavagem, neutralização e nova lavagem. Finalmente as chapas foram encaminhadas para as operações de deposição.

O cádmio foi depositado a partir de eletrólito cianídrico à temperatura de 25-45^{o} C. A densidade de corrente de deposição foi de 5 A/cm^{2}. O zinco foi depositado também a partir de eletrólito cianídrico à temperatura de 25-45^{o} C. A densidade de corrente de deposição foi de 2-3 A/cm^{2}.

A codeposição de Zn-Ni foi feita em eletrólito ácido a temperatura de 25-45^{o} C com densidade de corrente de aproximadamente 7 A/cm^{2}.

A deposição química de Ni-P foi feita em eletrólito de hipofosfito ácido a temperatura entre 80-90^{o} C. As chapas revestidas de Ni-P foram, em seguida, revestidas de zinco em eletrólito cianídrico nas mesmas condições de deposição de zinco indicadas acima.

Todos os materiais depositados, conforme citado acima, foram desidrogenados à temperatura de 190^{o} C durante 3 horas. Além da desidrogenação, as chapas revestidas de Ni-P/Zn foram também tratadas termicamente com o objetivo de promover a

interdifusão entre as camadas depositadas. Os tratamentos térmicos consistiram no aquecimento das chapas a temperatura de 320^{o} C, por tempos de 1 hora, 5 horas e 10 horas, respectivamente, resultando em três novos materiais que se diferenciaram pelo tempo de tratamento térmico. Parte das chapas revestidas de Zn-Ni e todas as chapas revestidas de cádmio e de zinco foram submetidas a tratamento de cromatização.

As espessuras dos revestimentos foram medidas com o auxílio de um aparelho medidor de espessura FISHER modelo DUAL SCOPE que indica o valor de espessura total. Para tais medidas foram selecionadas 5 chapas em um lote de 50 de cada material. Para cada chapa, foram feitas 5 medidas em cada face num total de 10 medidas por chapa. A **tabela 3.2** indica os resultados obtidos para cada revestimento.

Tabela 3.2 – Espessura dos revestimentos metálicos.

Revestimento	**Espessuras (μm)**			**Desvio padrão (μm)**
	mínima	**máxima**	**média**	
1.Cádmio c/ cromato	**2,7**	**18,5**	**10,4**	**3,1**
2.Zinco c/ cromato	**12,7**	**37,7**	**26,8**	**5,0**
3. Zn-Ni s/ cromato	**2,3**	**27,1**	**13,7**	**4,8**
4. Zn-Ni c/ cromato	**3,2**	**19,5**	**12,0**	**3,8**
5. Ni-P/Zn 1h TT	**2,9**	**19,8**	**11,0**	**2,6**
6. Ni-P/Zn 5h TT	**3,5**	**17,1**	**10,0**	**2,4**
7. Ni-P/Zn 10h TT	**3,6**	**17,3**	**8,3**	**2,5**

Conforme pode ser observado na tabela acima, as espessuras variaram muito para um mesmo material como, por exemplo, para o Zn-Ni sem cromato onde a espessura mínima foi de 2,3 μm e a máxima de 27,1 μm. Observa-se ainda que o revestimento de zinco com cromato apresenta espessura média sensivelmente superior aos demais revestimentos.

III.2 – ENSAIOS DE CORROSÃO

A seguir será feita uma breve descrição dos métodos de ensaio de corrosão para avaliação da resistência à corrosão dos materiais estudados.

III.2.1 – ENSAIO EM CÂMARA DE NÉVOA SALINA

Para os ensaios em câmara de névoa salina foram utilizados 12 corpos-de-prova de cada revestimento sendo que 1 dos corpos-de-prova foi riscado com o objetivo de expor o substrato. Na preparação dos mesmos tomou-se o cuidado de isolar as bordas com uma tinta a base de resina epoxi resistente ao meio. Em seguida os corpos-de-prova foram expostos à névoa salina com a câmara operando segundo as condições estabelecidas nas normas ASTM B 117 **[35]** e NBR 8094 **[36]**, ou seja, névoa produzida pela passagem de ar comprimido numa solução de NaCl 5% (pH entre 6,5 e 7,2), à temperatura de 35 ± 2^{o} C. Inicialmente foram feitas avaliações dos corpos-de-prova em intervalos de 24horas e, posteriormente, para tempos mais longos. À medida que se observava corrosão no corpo-de-prova, o mesmo era retirado do ensaio. Alguns materiais foram retirados com 138 horas e outros permaneceram tempos mais longos, num total de 950 horas.

III.2.2 – ENSAIO DE IMERSÃO TOTAL

O ensaio consistiu na imersão de 4 corpos-de-prova de cada material em 3 litros de solução de NaCl 3%, pH = 5,4. A seguir foram feitas medidas de potencial de eletrodo com relação a um eletrodo de referência de calomelano saturado durante aproximadamente 50 dias. Os corpos-de-prova que apresentavam corrosão eram

retirados da solução. Três amostras de metal de base (chapa não revestida) foram expostas ao meio com o objetivo de determinar seu potencial de eletrodo.

III.2.3 – ENSAIOS DE POLARIZAÇÃO

Os ensaios de polarização foram realizados em uma célula a 3 eletrodos com capacidade de 400ml. Foram polarizados três corpos de prova de cada material no caso da polarização anódica e utilizou-se apenas um no caso da polarização catódica. A solução de ensaio foi NaCl 3%, aerada, sem agitação e de pH=7. Cada corpo-de-prova apresentava uma área exposta média de 54cm^2 e o contra-eletrodo foi uma chapa de aço-inoxidável AISI 316 com área de 203 cm^2. Usou-se a técnica potenciostática utilizando-se um equipamento Potenciostato-Galvanostato Omnimetra Modelo PG-05. A polarização teve início no potencial de corrosão.

III.2.4 – ENSAIOS DE POLARIZAÇÃO LINEAR

À semelhança do ensaio anterior, o ensaio de polarização linear foi feito numa célula a três eletrodos com corpos-de-prova de 54cm^2 de área e na solução de NaCl 3% de pH = 7,0. A polarização foi em torno do potencial de corrosão, numa faixa de ± 15mV.

A técnica de resistência de polarização consiste em polarizar o corpo-de-prova numa pequena faixa de potencial em torno do potencial de corrosão, ou seja, catódica e anodicamente **[37,38]**. A polarização geralmente é feita até ± 20mV e tem como objetivo determinar a corrente de corrosão ($\mathbf{I_{corr}}$). Portanto, a medida da resistência de polarização ($\mathbf{R_p}$) pode ser definida como a inclinação da curva de polarização no ponto correspondente ao potencial de corrosão onde I=0. Logo, tem-se a seguinte relação:

$$R_p = \left(\frac{\partial E}{\partial I} \right)_{I=0} \qquad \textbf{(1)}$$

As bases teóricas do método foram estabelecidas por Stern e Geary **[39]**. Esses autores mostraram que a relação entre a corrente de corrosão e a resistência de polarização pode ser expressa pela relação:

$$I_{corr} = \frac{b_a \cdot b_c}{2{,}3(b_a + b_c)} \times \frac{1}{\left(\frac{\partial E}{\partial I}\right)_{I=0}} \qquad \textbf{(2)}$$

onde b_a a b_c são as constantes de Tafel anódica e catódica.

Nota-se, portanto, a partir da equação acima, que $\mathbf{R_p}$ e $\mathbf{I_{corr}}$ são inversamente proporcionais.

Seja a seguinte relação:

$$B = \frac{b_a \cdot b_c}{2{,}3(b_a + b_c)} \qquad \textbf{(3)}$$

Substituindo **(3)** em **(2)** resulta:

$$I_{corr} = \frac{B}{R_p} \qquad \textbf{(4)}$$

Pela expressão **(4)** pode se obter $\mathbf{I_{corr}}$ se o valor de **B** for conhecido.

Alguns valores de **B** são indicados por A.Pourbaix **[38]**, que fez uma revisão bibliográfica sobre o assunto. Para o níquel foram encontrados valores de **B** de 36,5mV; 16,5mV e 21mV em meios de HCl. Para o zinco, B=43mV em meios de ácido sulfúrico e amoníaco. Nenhum resultado foi indicado para o cádmio e para a liga de Zn-Ni. Por outro lado, B pode ser determinado pela relação **(3)**. No entanto, conforme

assinala L.Clerbois **[37]**, a determinação de **B** por essa relação implica no traçado completo das curvas de polarização anódica e catódica, o que já permitiria determinar $\mathbf{I_{corr}}$ pela extrapolação das retas de Tafel dispensando o emprego da técnica de polarização linear.

III.2.5 – ENSAIOS DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

As medidas de impedância eletroquímca foram realizadas na mesma célula utilizada nos ensaios de polarização, isto é, uma célula a 3 eletrodos com capacidade de 400ml. Os corpos-de-prova apresentavam área de 54cm^2 e o contra-eletrodo de aço inoxidável possuiu área de 203cm^2. As medidas foram efetuadas após 5 e 29horas de imersão na solução de NaCl 3%, pH=7,0. As medidas de impedância foram feitas num aparelho Solartron modelo SI 1280 e a freqüência de trabalho foi de 10KHz a 5mHz.

A técnica de impedância eletroquímica é bastante utilizada nos estudos de corrosão. Ela é baseada na aplicação de um sinal de potencial alternado de baixa amplitude, tendo como resposta uma corrente alternada também de baixa amplitude **[51]**. A perturbação de potencial $\mathbf{(E_t)}$ em função de tempo **(t)** e a resposta de corrente $\mathbf{(I_t)}$ em função do tempo **(t)** podem ser expressas pelas relações indicadas a seguir:

$$\mathbf{E_t = E_o \exp(jwt)} \quad \mathbf{(5)}$$

$$\mathbf{I_t = I_o \exp(jwt - f)} \quad \mathbf{(6)}$$

onde $\mathbf{E_o}$ é a amplitude de potencial, $\mathbf{I_o}$ a amplitude de corrente, $\mathbf{w}$ a freqüência angular e $\mathbf{f}$ o ângulo de fase entre a perturbação e a resposta. A impedância $\mathbf{Z(w)}$ é definida como a razão entre o potencial $\mathbf{E_t}$ e a corrente $\mathbf{I_t}$:

$$\mathbf{Z(w) = E_o/I_o \exp(jf) = |Z| \exp(jf) = |Z| (\cos f + j \operatorname{sen} f) = Z' + j\,Z''} \quad \mathbf{(7)}$$

A impedância de um sistema pode ser representada pelo diagrama de Nyquist (plano complexo) conforme resultados do presente trabalho indicados nas páginas 60 e 61. Outra forma de representar a impedância é através do diagrama de Bode mostrado na página 63.

CAPÍTULO IV

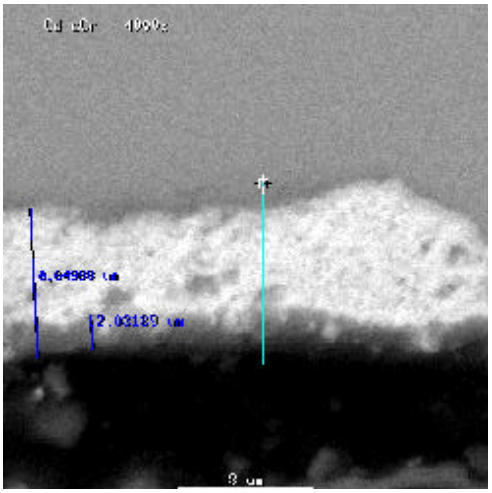
RESULTADOS

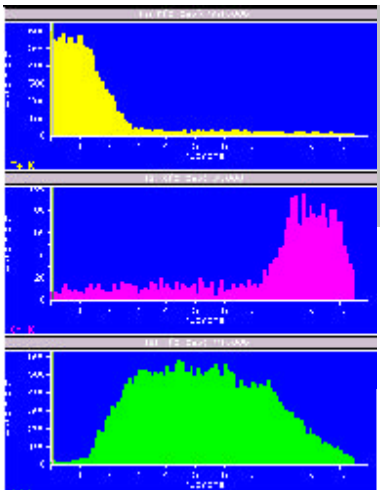
IV.1 – ANÁLISES DAS CAMADAS DE REVESTIMENTO

Os revestimentos estudados foram examinados por microscopia eletrônica de varredura para observação da morfologia e verificação da distribuição linear dos elementos que compõem os depósitos. A superfície observada não foi atacada quimicamente e a imagem foi produzida por elétrons secundários e retroespalhados BSE (back scattered eletrons). As análise dos elementos foram feitas por EDS (eletronic dispersion spectroscopy). A seguir serão apresentados os principais resultados encontrados.

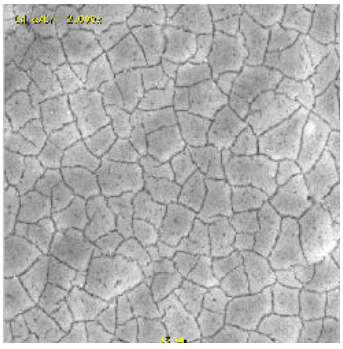
IV.1.1 - REVESTIMENTO DE CÁDMIO COM CROMATO

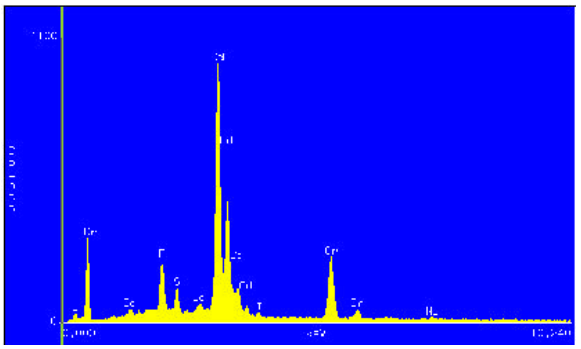
A **figura 4.1a** mostra uma imagem da seção de corte de uma amostra de revestimento de **cádmio** com cromato, tendo ao lado os perfis de concentração (contagem) de cada elemento analisado. O revestimento apresentou-se contínuo e sem defeito. O aspecto da superfície quando vista de cima **(figura 4.1b)** indica um depósito liso, de grãos finos, recoberto de cromato.





a) seção de corte



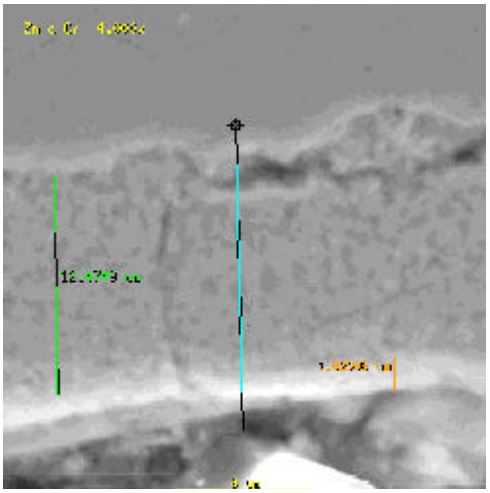


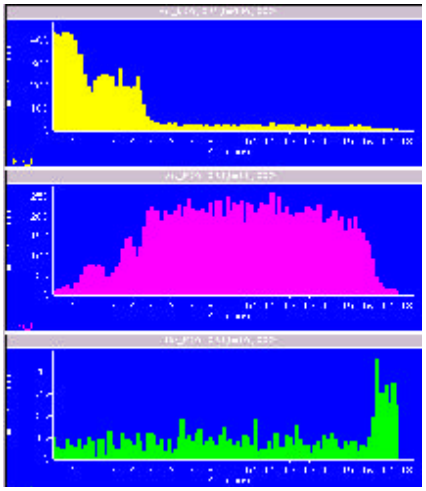
b) vista de cima

Figura 4.1 – Morfologia e análise do revestimento de cádmio com cromato.

IV.1.2 - REVESTIMENTO DE ZINCO COM CROMATO

A **figura 4.2a** mostra o aspecto da seção de corte do revestimento de **zinco** com cromato e as análises dos elementos ferro, zinco e cromo determinadas ao longo da linha de varredura EDS. Observou-se alguns defeitos na interface substrato/zinco e microtrincas no sentido da espessura do revestimento. A **figura 4.2b** mostra o aspecto da superfície vista de cima onde se observa depósito liso, de grãos grosseiros, recoberto de cromato.



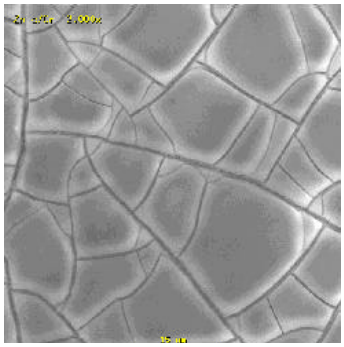


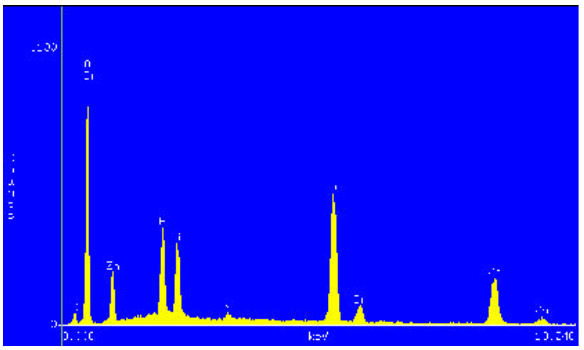
Fe

Zn

Cr

a) seção de corte



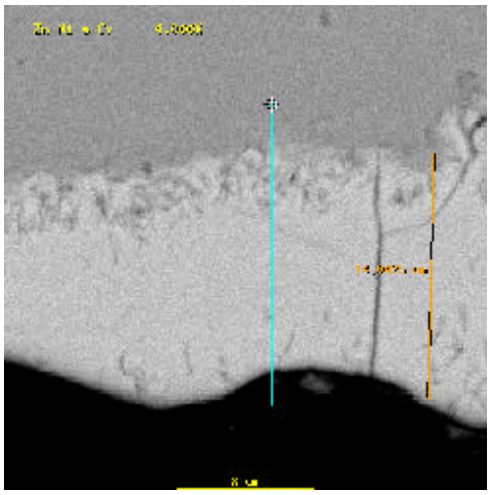


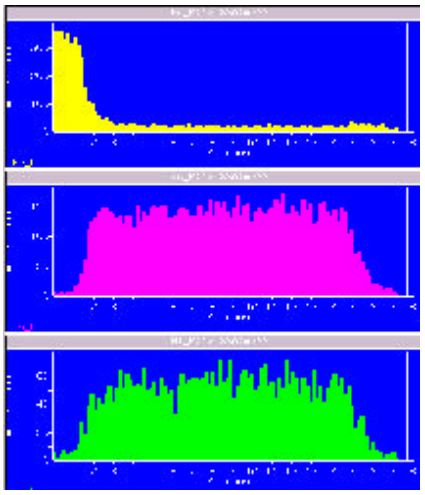
b) vista de cima

Figura 4.2 – Morfologia e análise do revestimento de zinco com cromato.

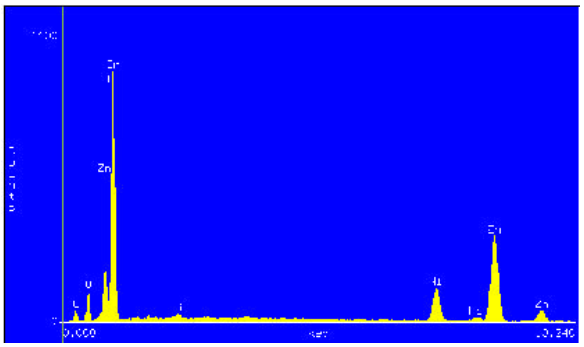
IV.1.3 - REVESTIMENTO DE ZINCO-NÍQUEL SEM CROMATO

O aspecto da superfície de corte do revestimento de **Zn-Ni** sem cromato pode ser visto na **figura 4.3a**. A observação do depósito revelou algumas microtrincas ao longo da espessura da camada de liga de **Zn-Ni**. A **figura 4.3b** mostra o aspecto da superfície vista de cima. O depósito apresentou-se irregular, de grãos grosseiros e com trincas. As análises de superfície indicaram a presença de 15,8% de Ni.





a) seção de corte

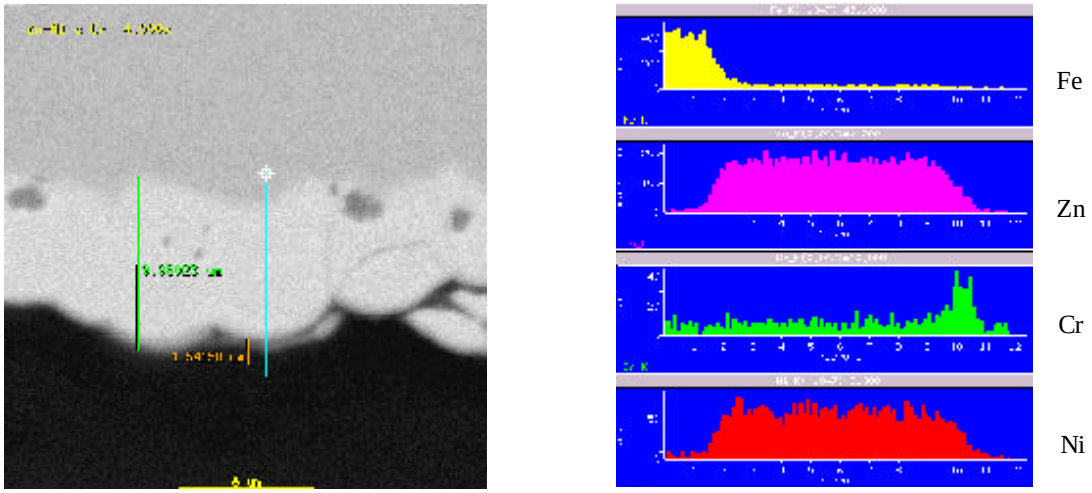


b) vista de cima

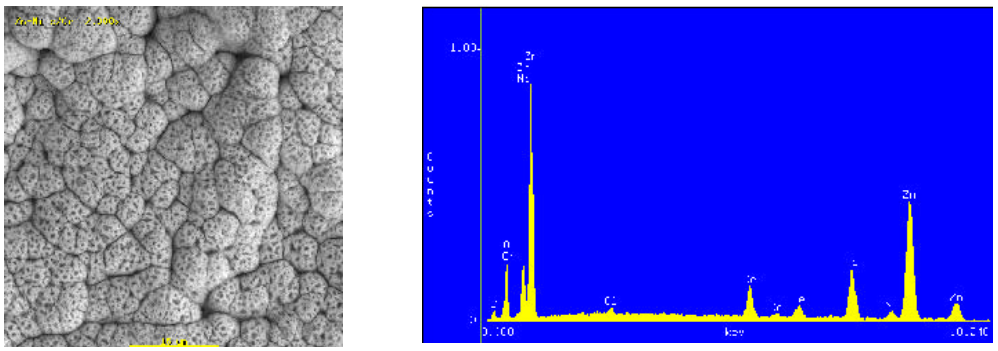
Figura 4.3 – Morfologia e análise do revestimento de zinco-níquel sem cromato.

IV.1.4 - REVESTIMENTO DE ZINCO-NÍQUEL COM CROMATO

A **figura 4.4a** mostra o aspecto da superfície de corte do revestimento de **Zn-Ni** com cromato e a análise dos elementos Fe, Zn, Cr e Ni ao longo da linha EDS. Foram observadas algumas microporosidades próximas à interface substrato/revestimento. A observação da superfície vista de cima **(figura 4.4b)** revela irregularidades, grãos finos e a presença de uma camada de cromato. A concentração de níquel é de 16,3%.



a) seção de corte

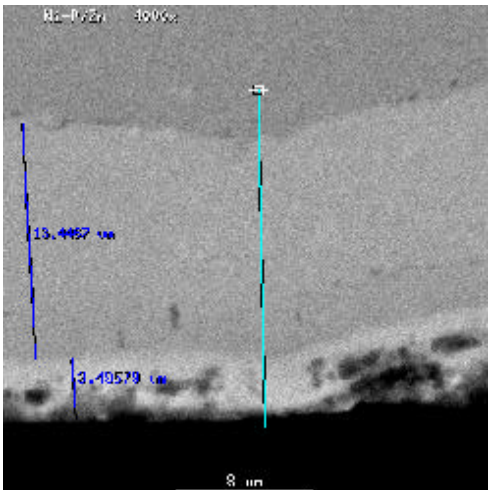


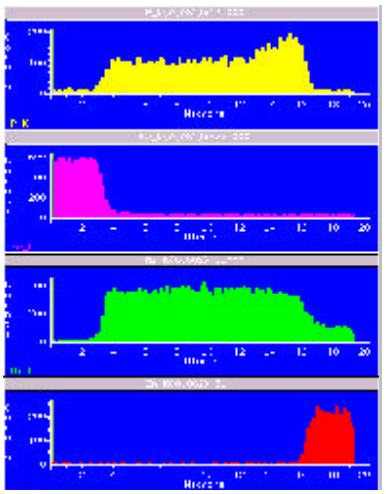
b) vista de cima

Figura 4.4 – Morfologia e análise do revestimento de zinco-níquel com cromato.

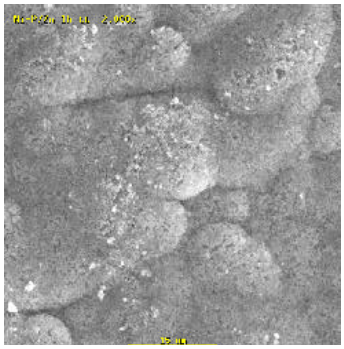
IV.1.5 - REVESTIMENTO DE NÍQUEL-FÓSFORO/ZINCO

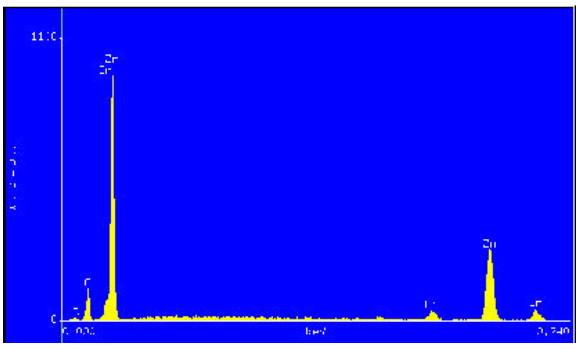
As amostras revestidas de **Ni-P/Zn** foram tratadas termicamente para produzir interdifusão entre os elementos das camadas depositadas separadamente. Os tempos de tratamento térmico foram 1, 5 e 10 horas, sendo a temperatura de 320^{o} C. As **figuras 4.5a a 4.7b** mostram os aspectos morfológicos dos depósitos e os espectros de análise dos elementos constituintes das camadas de revestimento. Para as três condições de tratamento térmico, os depósitos apresentaram microporos na interface substrato/revestimento e ao longo de sua espessura. Observou-se, ainda, que a porosidade aumenta com o acréscimo do tempo de tratamento térmico. Além disso, todos os depósitos apresentaram superfície irregular e de grãos grosseiros. Quanto às analises dos elementos que compõem as camadas, verificou-se pouca difusão do níquel na camada externa de zinco e praticamente nenhuma difusão do zinco na camada de níquel, no caso de 1 hora de tratamento térmico. Para 5 e 10 horas, houve mais interdifusão **Ni/Zn** entre as camadas de revestimento. Na superfície, as análises indicaram as seguintes concentrações de níquel: 6,0% para 1 hora de tratamento térmico; 8,0% para 5 horas de tratamento térmico; 7,0% para 10 horas de tratamento térmico.





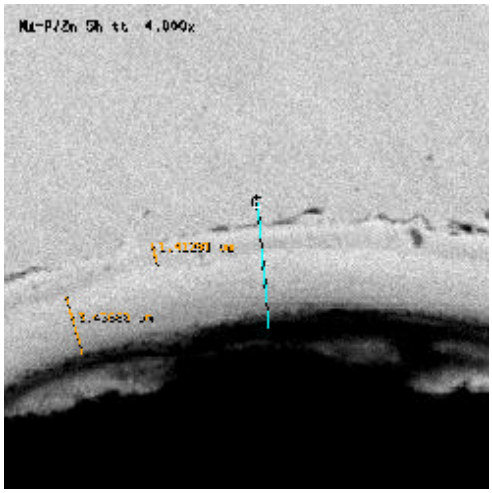
a) seção de corte

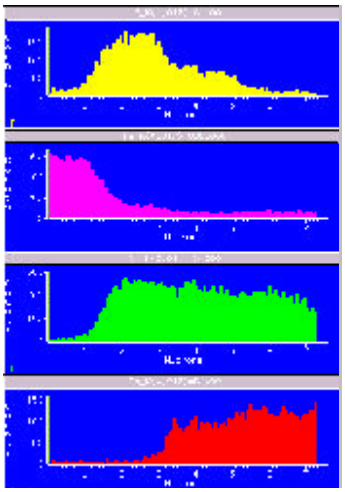




b) vista de cima

Figura 4.5 – Morfologia e análise do revestimento de Ni-P/Zn com 1 hora de tratamento térmico.





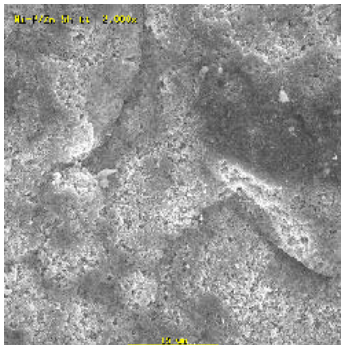
P

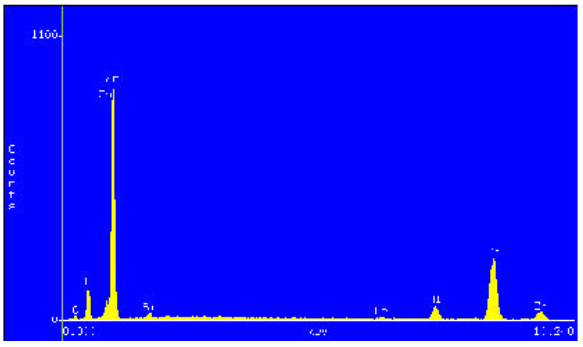
Fe

Ni

Zn

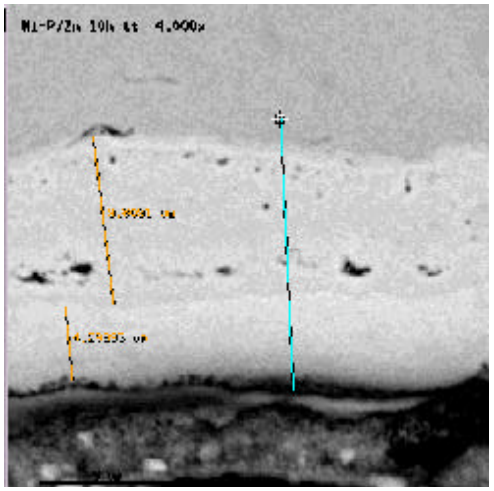
a) seção de corte

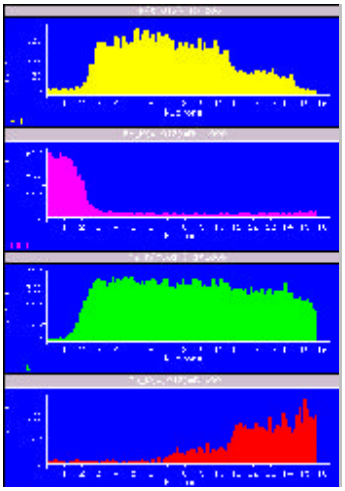




b) vista de cima

Figura 4.6 – Morfologia e análise do revestimento de Ni-P/Zn com 5 horas de tratamento térmico.





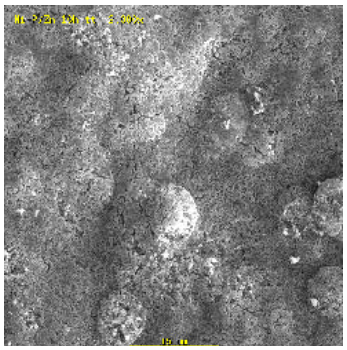
P

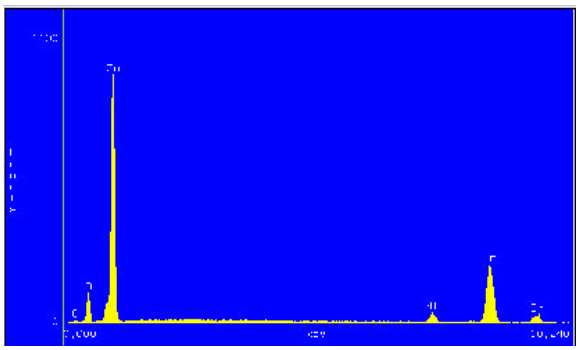
Fe

Ni

Zn

a) seção de corte





b) vista de cima

Figura 4.7 – Morfologia e análise do revestimento de Ni-P/Zn com 10 horas de tratamento térmico.

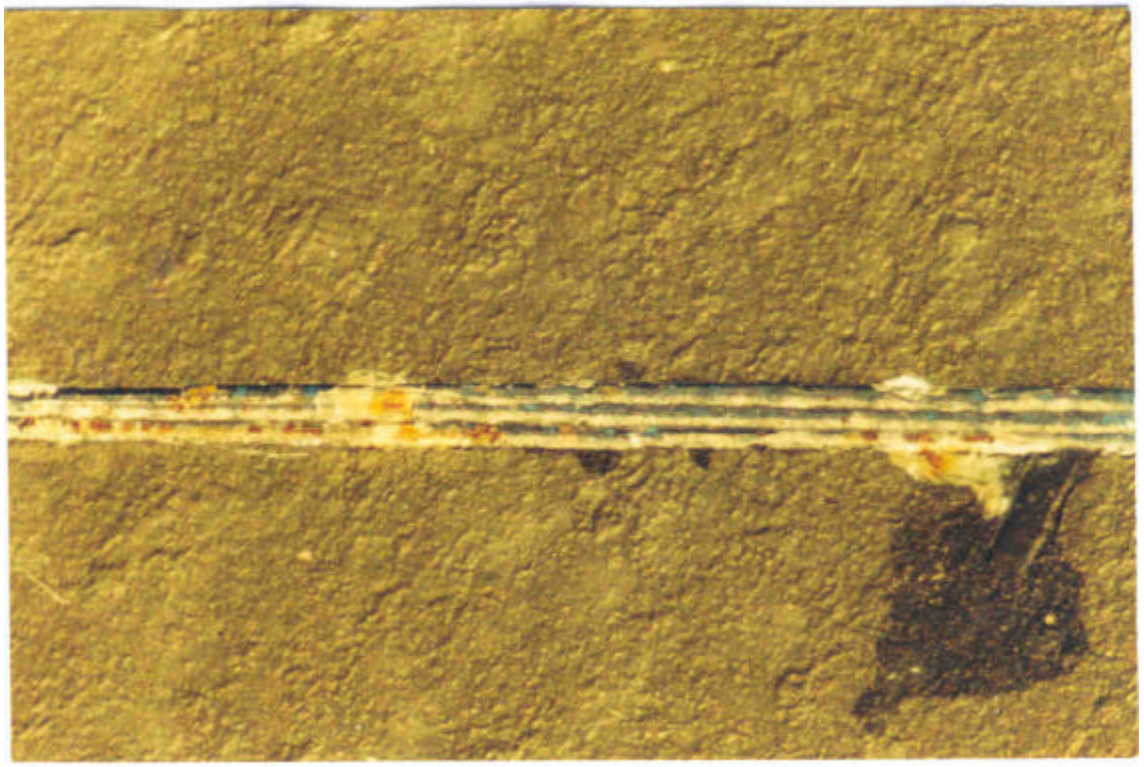
IV.2 - ENSAIOS DE CORROSÃO

IV.2.1 - ENSAIO EM CÂMARA DE NÉVOA SALINA

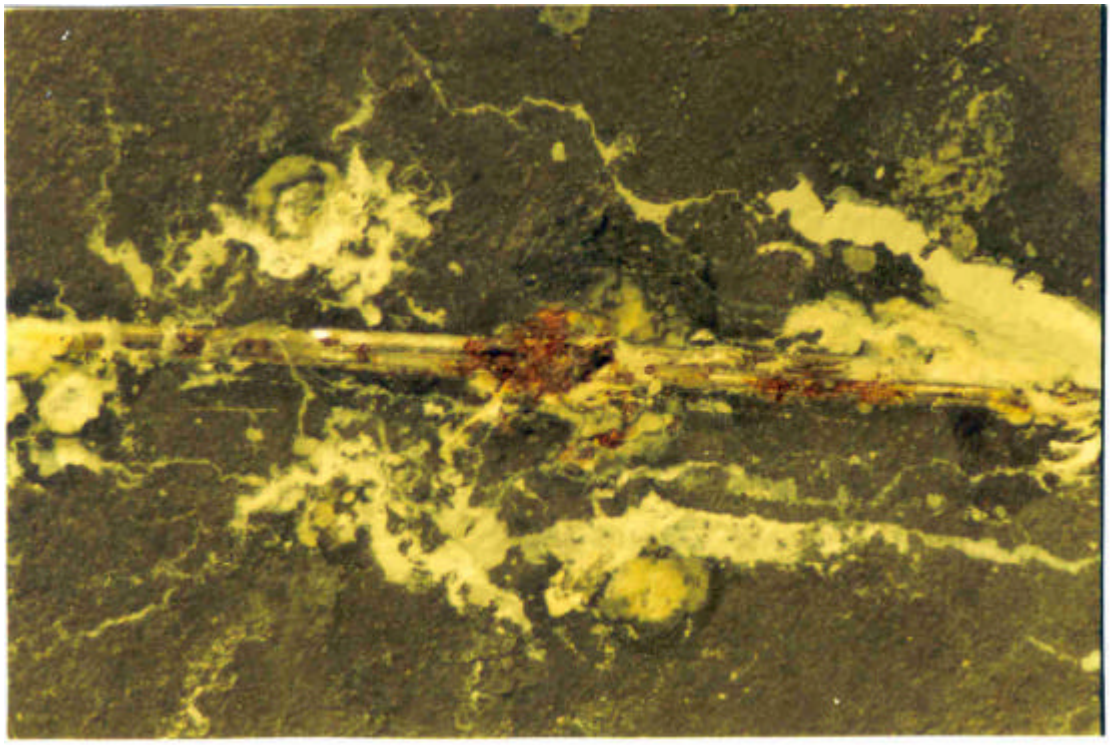
A seguir será feita uma descrição dos resultados obtidos do ensaio de exposição dos materiais em câmara de névoa salina. Alguns materiais tiveram tempo total de ensaio de 138 horas, enquanto que outros permaneceram na câmara por 950 horas.

Os corpos-de-prova de revestimento de **cádmio** com acabamento de cromato, sem risco, não apresentaram corrosão na câmara de névoa salina, nas 950 horas de exposição, exceto uma mudança de cor para verde mais claro e o aparecimento de algumas manchas escuras a partir de 374 horas. Por outro lado, o corpo-de-prova com risco já apresentou sinais de corrosão vermelha após 48 horas, corrosão esta que não se acentuou com o tempo, conforme mostram as fotos da **figura 4.8**.

O corpo-de-prova de **zinco** com acabamento de cromato, com risco, apresentou corrosão branca junto ao risco no tempo de 138 horas. Com 206 horas foram observados alguns pontos de ferrugem vermelha no corpo-de-prova de risco. Alguns corpos-de-prova sem risco apresentaram corrosão branca a partir de 374 horas e sinais de corrosão vermelha com 628 horas. A **figura 4.9** mostra o aspecto da superfície de 2 corpos-de-prova do revestimento de zinco do ensaio em câmara de névoa salina.

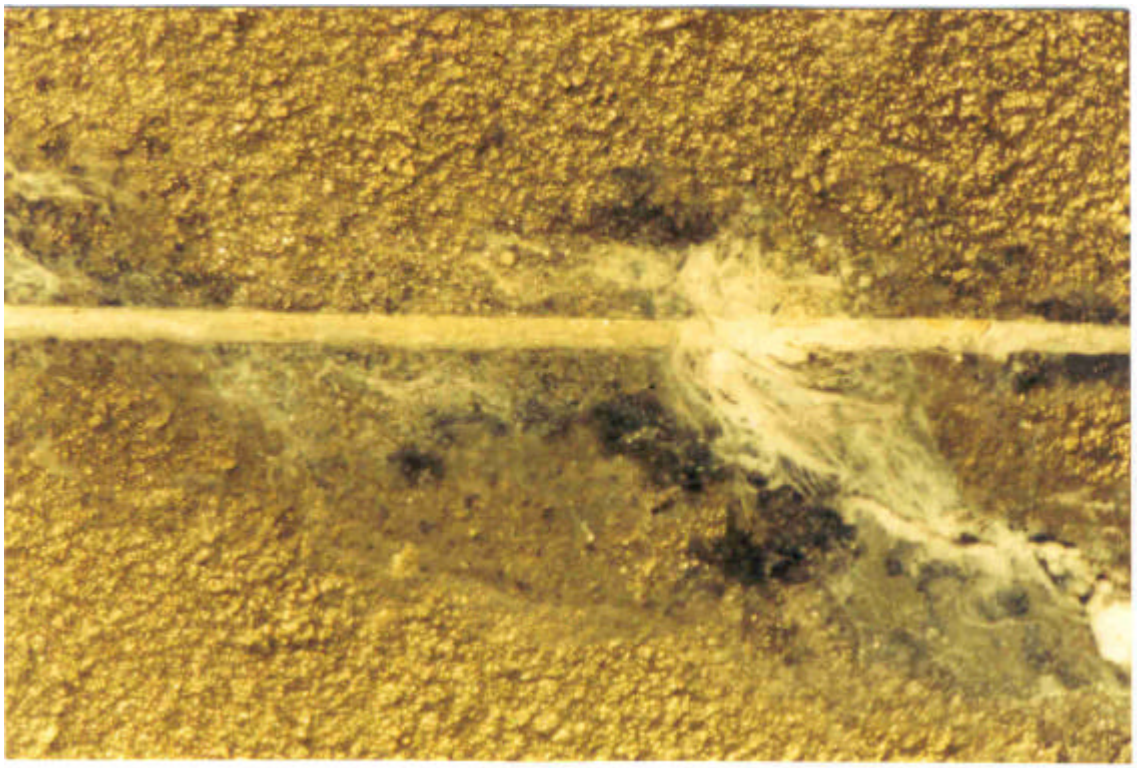


a) Cádmio com cromato, com risco. 48 horas.

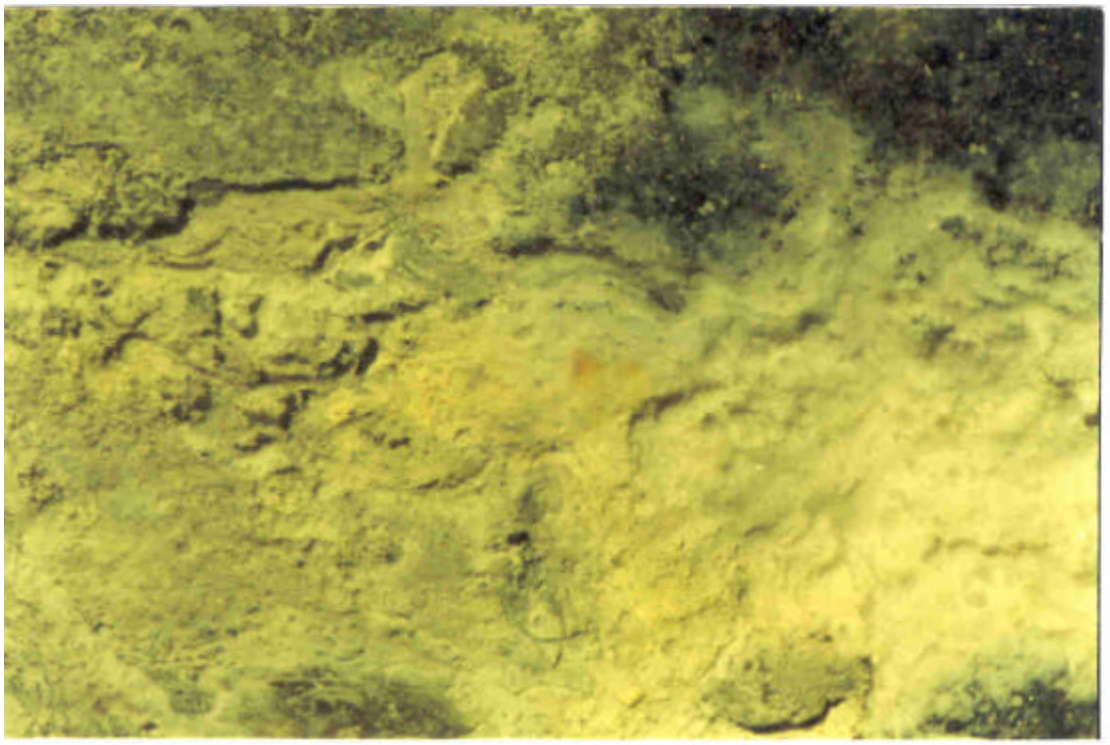


b) Cádmio com cromato, com risco. 950horas.

Figura 4.8 - Aspecto da superfície dos corpos-de-prova de revestimento de cádmio com cromato do ensaio de névoa salina (15 vezes).



a) Zinco com cromato, com risco. 138 horas.

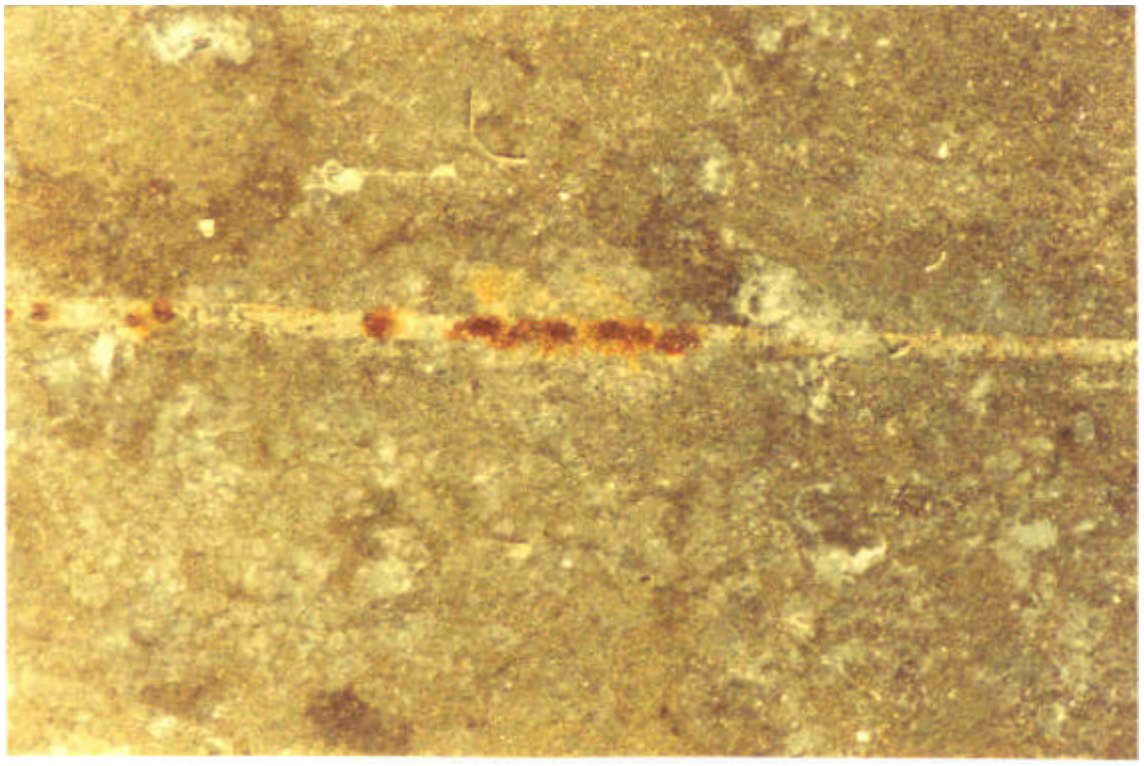


b) Zinco com cromato, sem risco. 950horas.

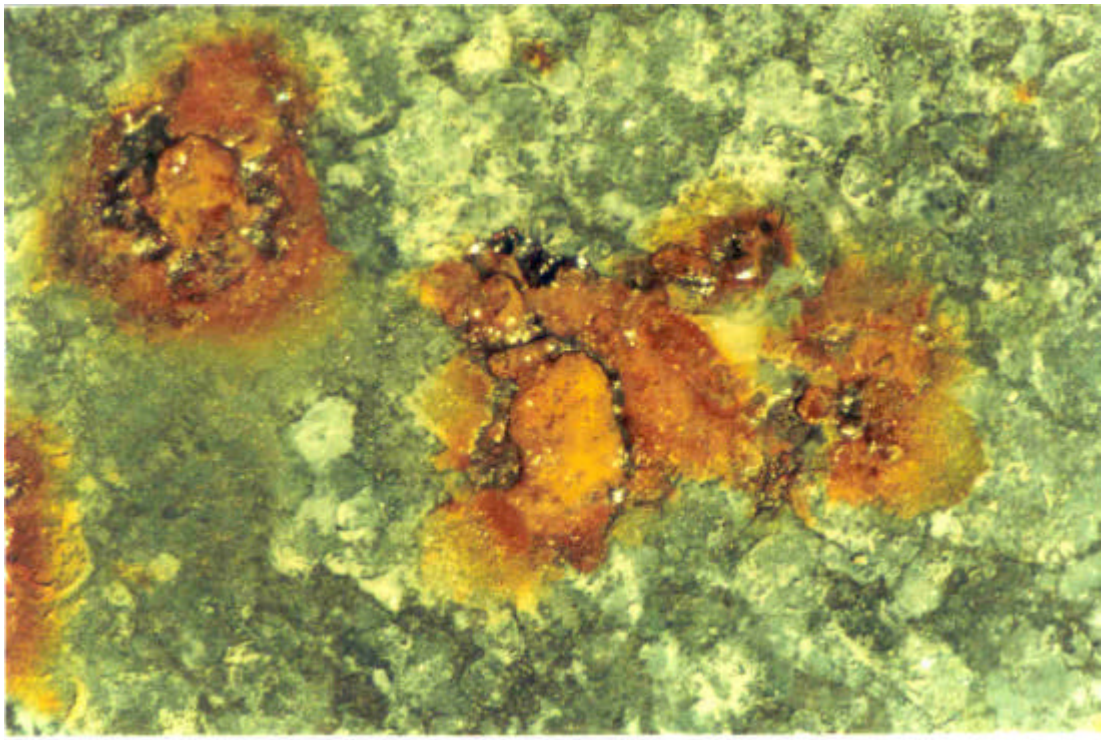
Figura 4.9 - Aspecto da superfície dos corpos-de-prova de revestimento de zinco com cromato do ensaio de névoa salina (15 vezes).

Os corpos-de-prova com revestimento de **Zn-Ni** sem cromato já apresentaram corrosão branca com 24 horas de ensaio, exceto no material riscado. Com 138 horas houve uma leve perda de brilho na superfície de risco do corpo-de-prova de risco. Com 302 horas de ensaio, houve um aumento da corrosão branca em todos os corpos-de-prova e o surgimento de corrosão vermelha na superfície de risco do corpo-de-prova de risco e também em alguns corpos-de-prova sem risco. A **figura 4.10** mostra dois exemplos de aspecto da superfície dos revestimentos de Zn-Ni.

O corpo-de-prova de **Zn-Ni** com acabamento de cromato com risco mostrou perda de brilho na superfície de risco com 138 horas e sinais de corrosão vermelha no risco com 374 horas. Os demais corpos-de-prova permaneceram sem sinais de corrosão branca e vermelha porém alguns deles apresentaram pequenas manchas escuras em ensaio de 950 horas. A **figura 4.11** mostra o aspecto da superfície do corpo-de-prova com risco nos tempos de 374 e 950 horas.

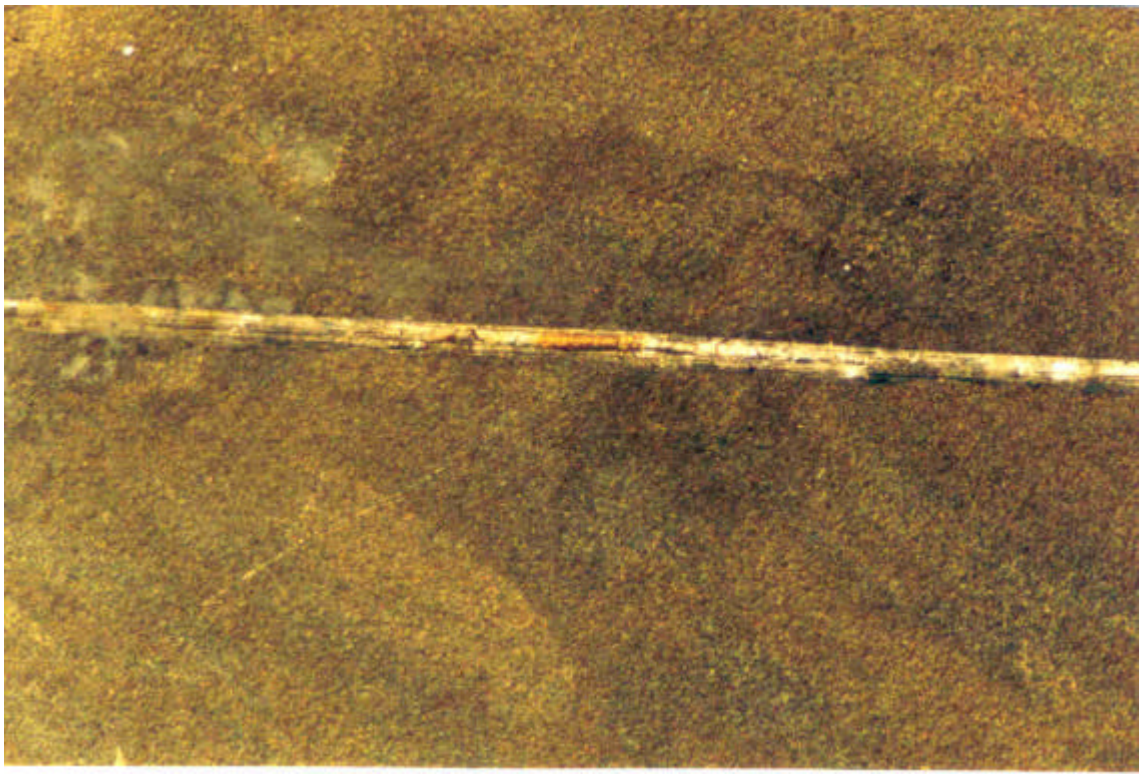


a) Zn-Ni sem cromato, com risco. 374 horas.

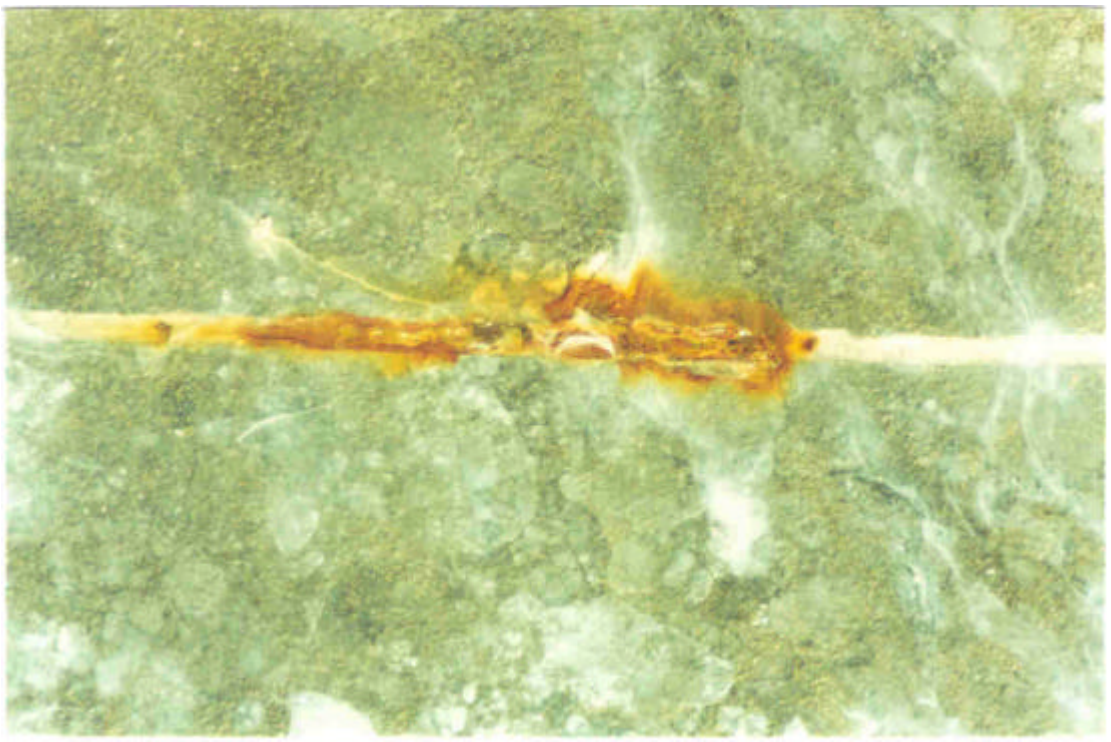


b) Zn-Ni sem cromato, sem risco. 950horas.

Figura 4.10 - Aspecto da superfície dos corpos-de-prova de revestimento de Zn-Ni sem cromato do ensaio de névoa salina (15 vezes).



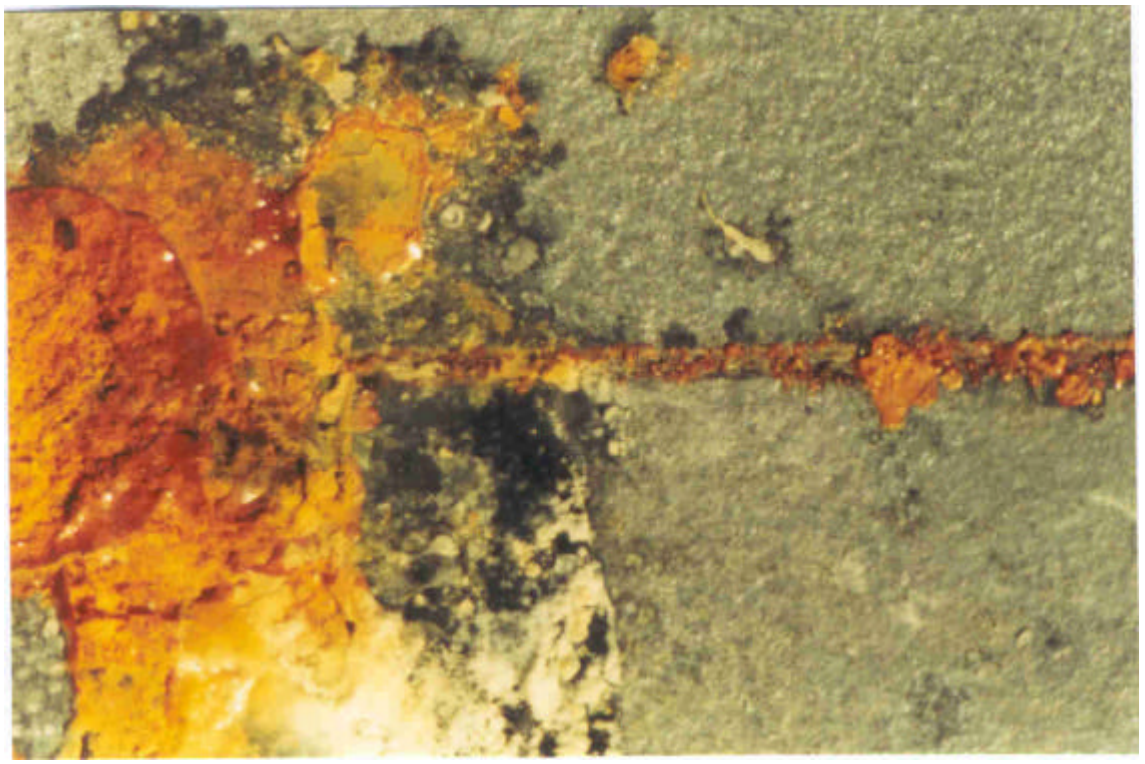
a) Zn-Ni com cromato, com risco. 374 horas.



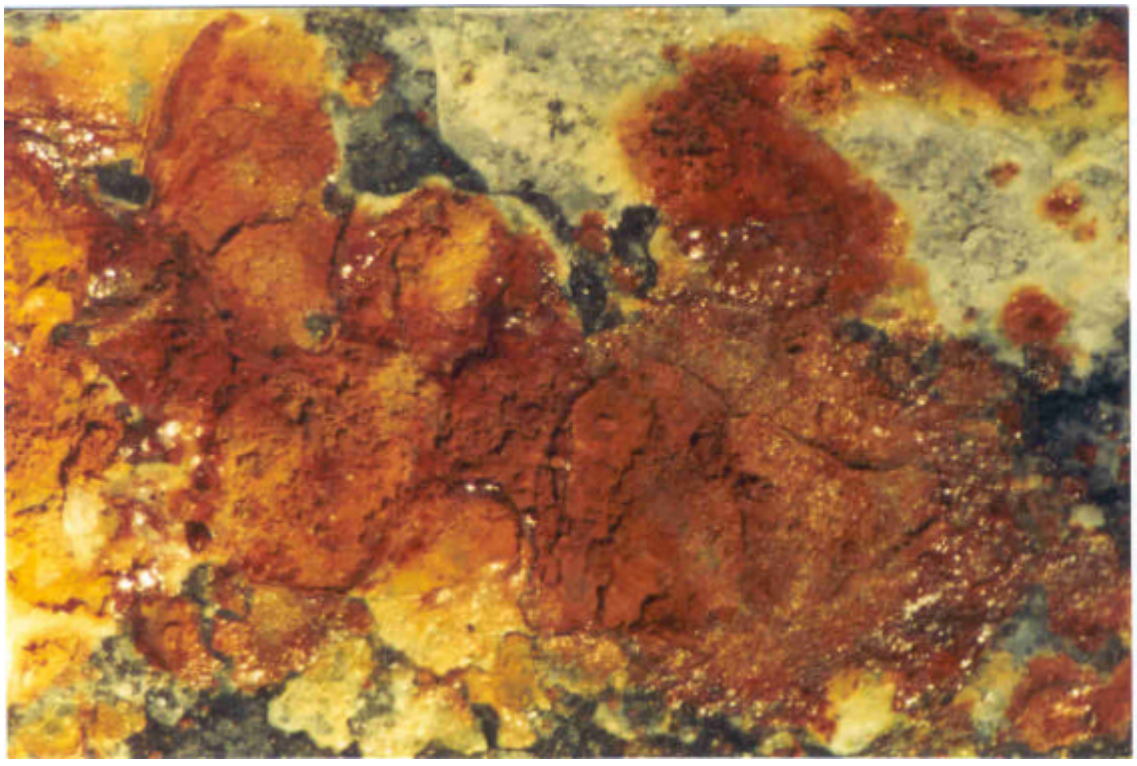
b) Zn-Ni com cromato, com risco. 950horas.

Figura 4.11 - Aspecto da superfície dos corpos-de-prova de revestimento de Zn-Ni com cromato do ensaio de névoa salina (15 vezes).

Os materiais revestidos de **Ni-P/Zn** com tratamento térmico de 1, 5 e 10 horas, de uma maneira geral, já apresentaram corrosão branca e vermelha com 24 horas de ensaio tanto no material riscado como nos materiais sem risco. Um corpo-de-prova sem risco de 5 horas de tratamento térmico apresentou corrosão com exposição do metal de base. Esses revestimentos sofreram intensa corrosão, o que levou à retirada de todos os corpos-de-prova com 138 horas de ensaio. A **figura 4.12** mostra dois exemplos de corpos-de-prova de revestimento **Ni-P/Zn** submetidos ao ensaio de névoa salina.



a) Ni-P/Zn com 5horas de tratamento térmico, com risco. 48 horas.



b) Ni-P/Zn com 1hora de tratamento térmico, com risco. 138 horas.

Figura 4.12 - Aspecto da superfície dos corpos-de-prova de revestimento de Ni-P/Zn do ensaio de névoa salina (15 vezes).

IV.2.2 - ENSAIO DE IMERSÃO TOTAL

Conforme indicado no item III.2.2, o ensaio de imersão consistiu na imersão total dos corpos-de-prova numa solução de NaCl 3% de pH = 5,4. As medidas de potencial de eletrodo foram feitas durante 52 dias, porém alguns materiais permaneceram imersos por um período total de 100 dias. Os corpos-de-prova do revestimento de **Ni-P/Zn** apresentaram sinais de corrosão com 8 dias de ensaio e foram retirados da solução após 21 dias por apresentarem intensa corrosão. Os três corpos-de-prova de **Zn-Ni** sem cromato apresentaram sinais de corrosão com 21, 28 e 35 dias, respectivamente, sendo que um deles permaneceu imerso até 52 dias. Os corpos-de-prova de revestimento de **cádmio** com cromato, **zinco** com cromato e **Zn-Ni** com cromato não apresentaram corrosão em 52 dias de ensaio e continuaram imersos por mais 48 dias. A **figura 4.13** mostra os resultados de potencial em função do tempo para os materiais estudados.

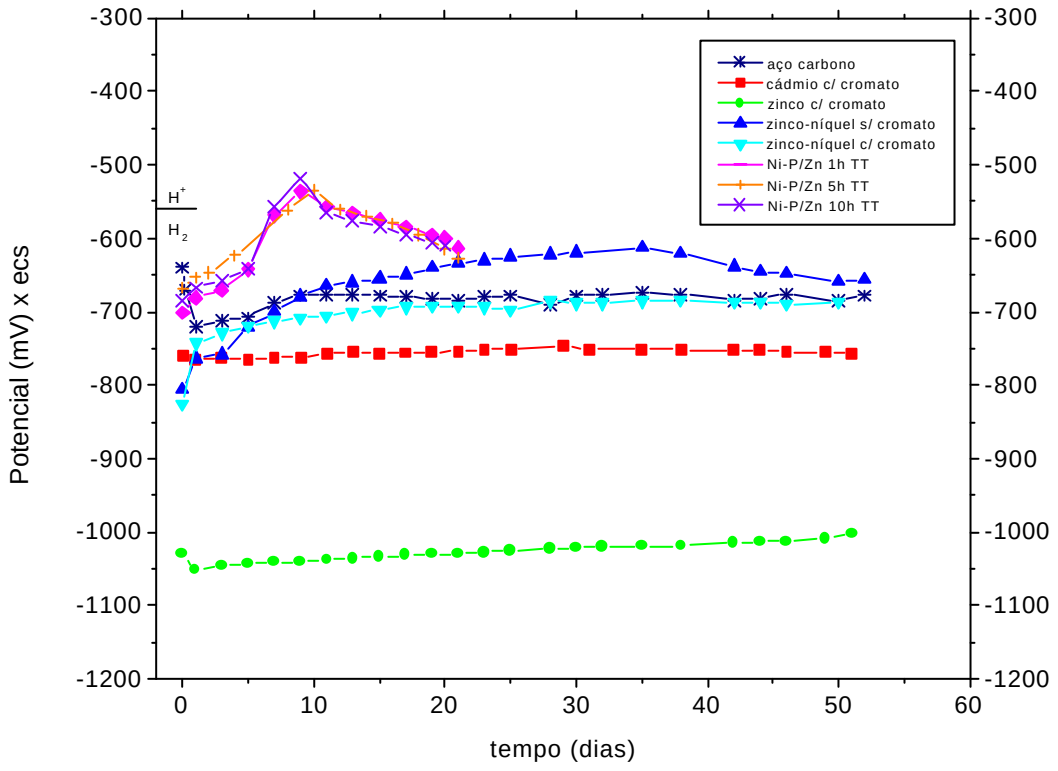


Figura 4.13 – Potencial de eletrodo em função do tempo no ensaio de imersão.

Conforme pode ser verificado na **figura 4.13**, o aço-carbono apresenta um potencial inicial de -640mV e, após o 5º dia, se estabiliza em aproximadamente -680mV.

Para o cádmio com cromato o potencial permaneceu na faixa de -755mV durante todo o período de imersão. Com relação ao zinco com cromato, o potencial inicial foi da ordem de -1050mV e evoluiu lentamente para -1000mV no tempo de 52 dias. Os corpos-de-prova permaneceram em imersão e, ao final de 100 dias, apresentaram corrosão vermelha com o potencial de aproximadamente -620mV. Os corpos-de-prova de Zn-Ni com cromato apresentaram, inicialmente, um potencial de -825mV que evoluiu para -690mV em 52 dias e atingiu -680mV no final de 100 dias.

Para o Zn-Ni sem cromato, o potencial inicial foi de -805mV seguido de um aumento para -610mV até 35 dias e, finalmente, atingiu -657mV com 52 dias de imersão. Os materiais Ni-P/Zn 1hora, 5horas e 10horas de tratamento térmico apresentaram praticamente a mesma evolução de potencial. Isto é, o potencial inicial foi de aproximadamente -680mV, em seguida aumentou para –540mV em 10 dias e finalmente atingiu -620mV no 21º dia.

As observações das superfícies dos corpos-de-prova revelaram a ocorrência de corrosão vermelha nos materiais Zn-Ni sem cromato e Ni-P/Zn para tempos inferiores a 35 dias. As **figuras 4.14 e 4.15** mostram, como exemplo, o aspecto da superfície destes materiais. Os revestimentos de cádmio e de Zn-Ni com cromato não sofreram corrosão, contrariamente aos revestimentos de zinco com cromato que apresentavam-se fortemente atacados ao final de 100 dias de imersão.

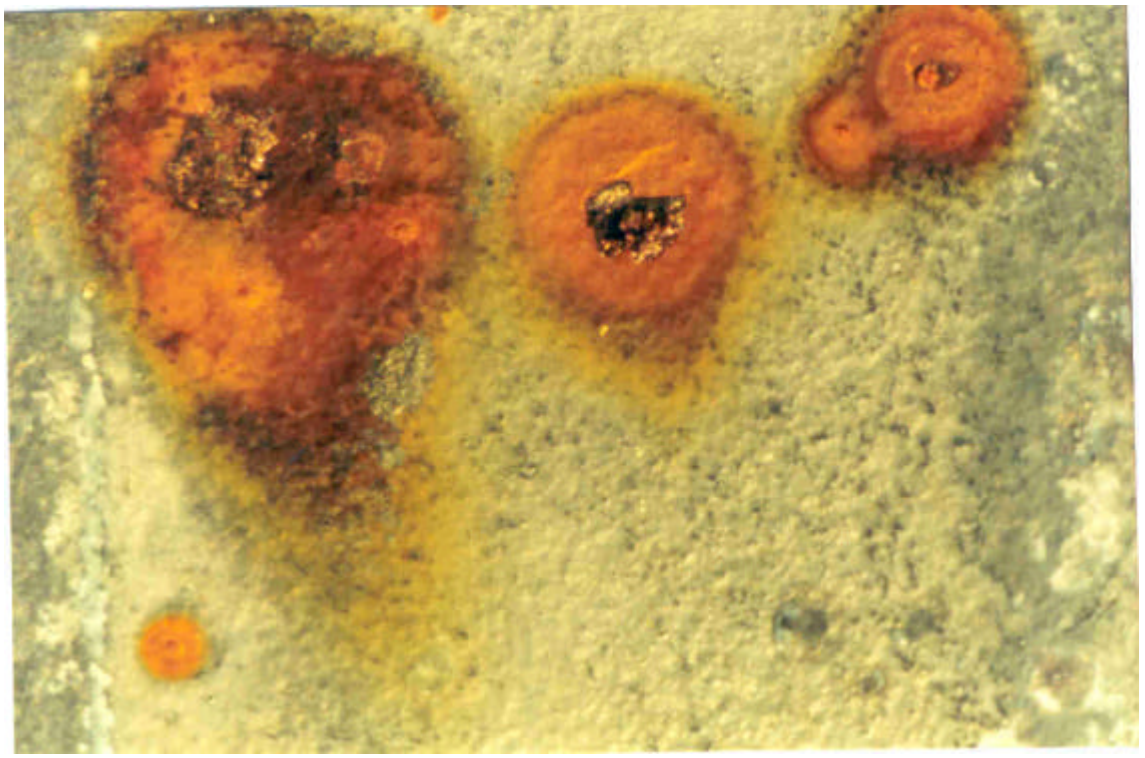


Figura 4.14 - Aspecto da superfície de um corpo-de-prova de Ni-P/Zn 1 h TT após 8 dias de imersão em NaCl 3%. As manchas escuras indicam corrosão do substrato (15 vezes).

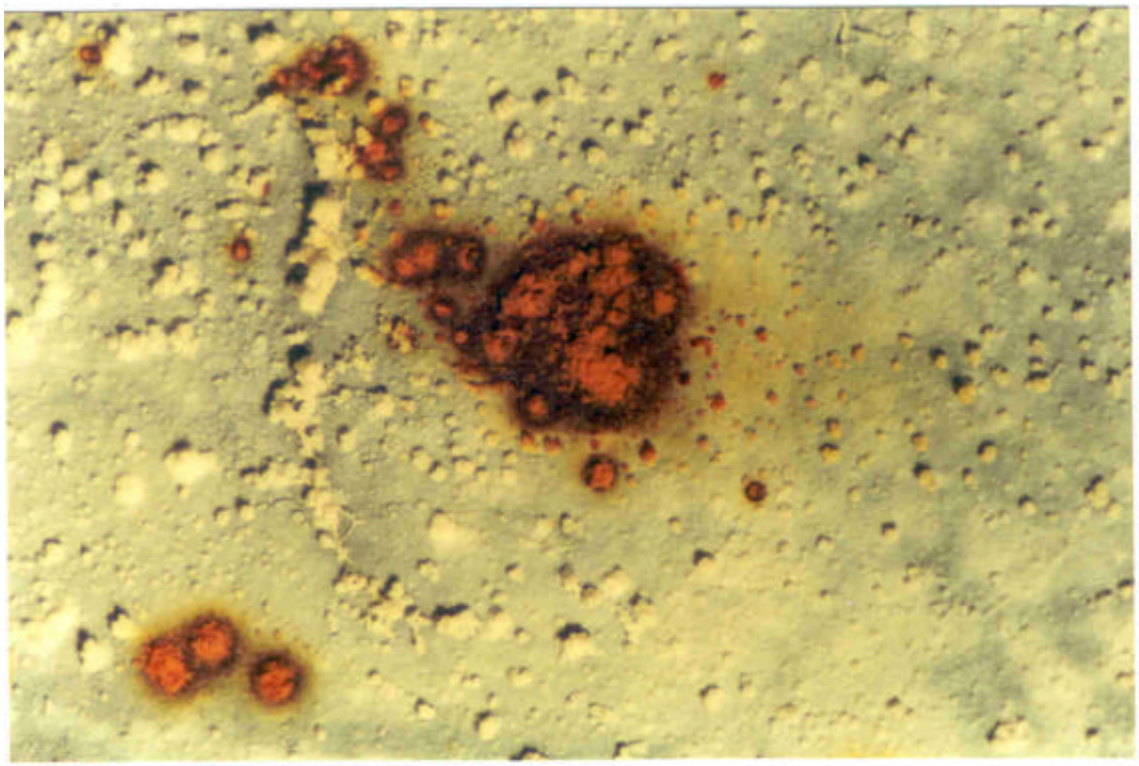


Figura 4.15 - Aspecto da superfície de um corpo-de-prova de Zn-Ni sem cromato após 28 dias de imersão em NaCl 3%. Corrosão do revestimento e ataque do substrato (15 vezes).

IV.2.3 - ENSAIOS DE POLARIZAÇÃO

IV.2.3.1 - POLARIZAÇÃO ANÓDICA

Como foi citado no item III.2.3, o ensaio de polarização anódica consistiu na polarização dos corpos-de-prova numa solução de cloreto de sódio a 3%, aerada e sem agitação de pH 7,0. Foram levantadas três curvas de polarização para cada material sendo que apenas uma curva é representada na **figura 4.16**, tendo em vista a boa reprodutibilidade dos resultados.

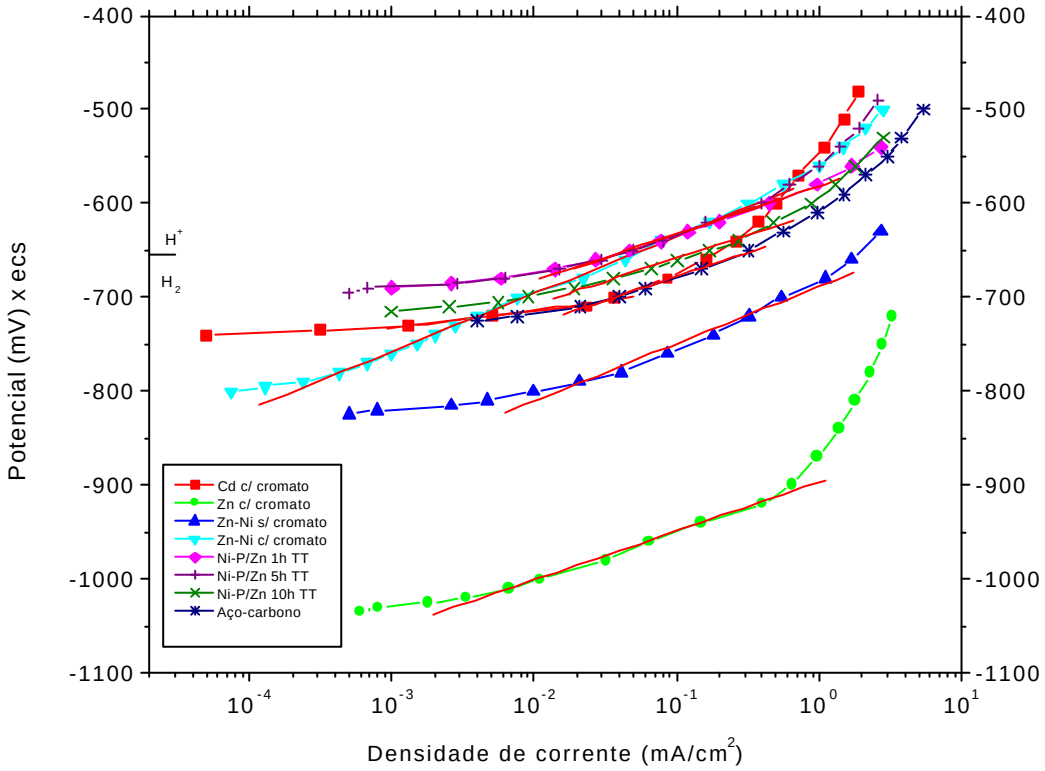


Figura 4.16 - Curvas de polarização anódica dos materiais estudados em solução de NaCl 3%, pH = 7,0.

Conforme mostra a **figura 4.16** os materiais apresentaram dissolução ativa no meio estudado, isto é, nenhum domínio de passivação foi encontrado na faixa de aproximadamente 300mV de polarização. Exceto para o zinco com cromato e para o Zn-Ni sem cromato, as curvas de polarização apresentaram trechos com superposição dificultando a diferenciação do comportamento dos materiais. Com o objetivo de se determinar os parâmetros relacionados com a relação de Tafel, essas curvas foram examinadas separadamente para cada material. O trecho linear indicado na curva foi obtido por regressão linear, que possibilitou a determinação da corrente de corrosão e da inclinação da reta. A **tabela 4.1** indica os valores de potencial de corrosão, densidade de corrente de corrosão e a inclinação da reta de Tafel anódica $\mathbf{b_a}$ encontrada para as três determinações de cada material.

TABELA 4.1 - Resultados de potencial de corrosão, corrente de corrosão e inclinação de Tafel anódica.

MATERIAL	E_{corr} (mV) x ecs	i_{corr} (mA/cm^2)	b_a (mV/dec)
1.Cd c/ cromato	-740	4.3×10^{-4}	19
	-755	3.3×10^{-4}	23
	-765	1.5×10^{-4}	21
2.Zn c/ cromato	-1035	2.2×10^{-3}	52
	-1035	2.2×10^{-3}	40
	-1040	2.0×10^{-3}	48
3.Zn-Ni s/ cromato	-825	5.7×10^{-3}	61
	-850	6.7×10^{-3}	55
	-880	1.0×10^{-2}	94
4.Zn-Ni c/ cromato	-810	1.4×10^{-4}	62
	-760	1.1×10^{-4}	46
	-755	7.4×10^{-5}	56
5.Ni-P/Zn 1hTT	-690	7.9×10^{-3}	52
	-680	2.6×10^{-3}	30
	-700	9.3×10^{-2}	72
6.Ni-P/Zn 5hTT	-695	5.7×10^{-3}	51
	-670	1.1×10^{-2}	103
	-680	6.7×10^{-3}	56
7.Ni-P/Zn 10hTT	-715	6.9×10^{-3}	49
	-680	1.3×10^{-2}	86
	-700	9.0×10^{-3}	61
8.Aço-carbono	-725	1.2×10^{-2}	51

Conforme já foi indicado, o revestimento de zinco com cromato apresenta potencial mais ativo (~-1035mV), seguido do Zn-Ni sem cromato (~-850mV). Com relação às correntes de corrosão, os menores valores foram obtidos para o Zn-Ni com cromato (~1,1 x 10^{-4} mA/cm^2) e cádmio com cromato (~3,0 x 10^{-4}mA/cm^2). O Zn-Ni

sem cromato e os revestimentos de Ni-P/Zn apresentaram praticamente as mesmas correntes de corrosão, da ordem de 8,0 x 10^{-3} mA/cm^2. Os valores de $\mathbf{b_a}$ variaram entre aproximadamente 47 e 70 mV/década, considerando as médias dos três ensaios para cada material. Uma exceção foi observada para o revestimento de cádmio com cromato, que apresentou valor médio de $\mathbf{b_a}$ = 21 mV/década.

IV.2.3.2 - POLARIZAÇÃO CATÓDICA

Os resultados da polarização catódica utilizando um corpo-de-prova de cada material estão indicados na **figura 4.17**. Inicialmente, o objetivo da polarização foi determinar os valores da inclinação catódica $\mathbf{b_c}$ para o cálculo da constante **B** da equação (3) referente à polarização linear (item III.2.4). Entretanto, algumas informações adicionais podem ser retiradas da figura. As curvas do revestimento Ni-P/Zn apresentaram, no início, um trecho linear limitado seguido de corrente constante numa faixa de aproximadamente 150mV. Por outro lado, os demais materiais apresentaram curvas com relação linear mais bem definida sem trecho de corrente constante.

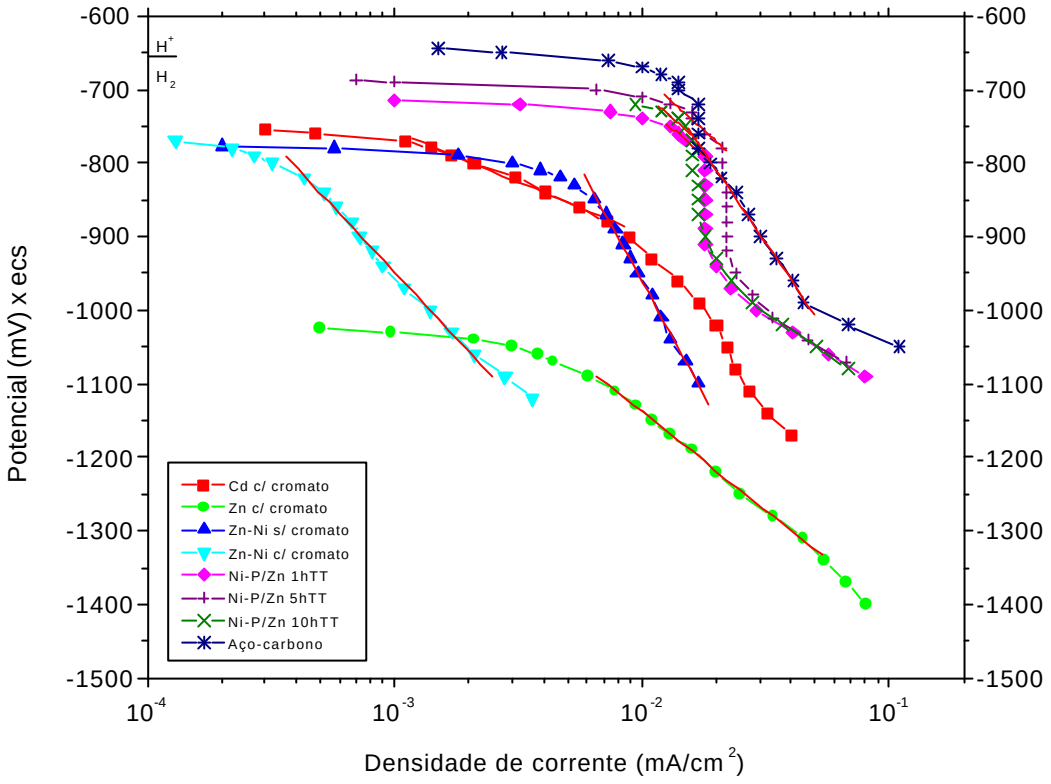


Figura 4.17 - Curvas de polarização catódica dos materiais estudados em solução de NaCl 3%, pH = 7,0.

Na **tabela 4.2** são apresentados os valores de potencial de corrosão e inclinação catódica $\mathbf{b_c}$ dos materiais estudados, referentes à **figura 4.17**. Os valores de $\mathbf{b_c}$ variaram consideravelmente de material para material desde –139 a –616 mV/década.

TABELA 4.2 - Resultados de potencial de corrosão e inclinação de Tafel catódica.

MATERIAL	E_{corr} (mV) x ecs	b_c (mV/dec)
1.Cd c/ cromato	-755	-139
2.Zn c/ cromato	-1025	-267
3.Zn-Ni s/ cromato	-777	-616
4.Zn-Ni c/ cromato	-755	-359
5.Ni-P/Zn 1hTT	-715	-281
6.Ni-P/Zn 5hTT	-687	-301
7.Ni-P/Zn 10hTT	-705	-295
8.Aço-carbono	-645	-495

IV.2.4 – ENSAIOS DE POLARIZAÇÃO LINEAR

Conforme indicado no item III.2.4, foram realizados ensaios para determinação da resistência de polarização de todos os materiais estudados em solução de NaCl 3% de pH = 7,0. A **figura 4.18** mostra a relação entre potencial e densidade de corrente resultante da polarização de ±5, ±10 e ±15 mV em torno do potencial de corrosão.

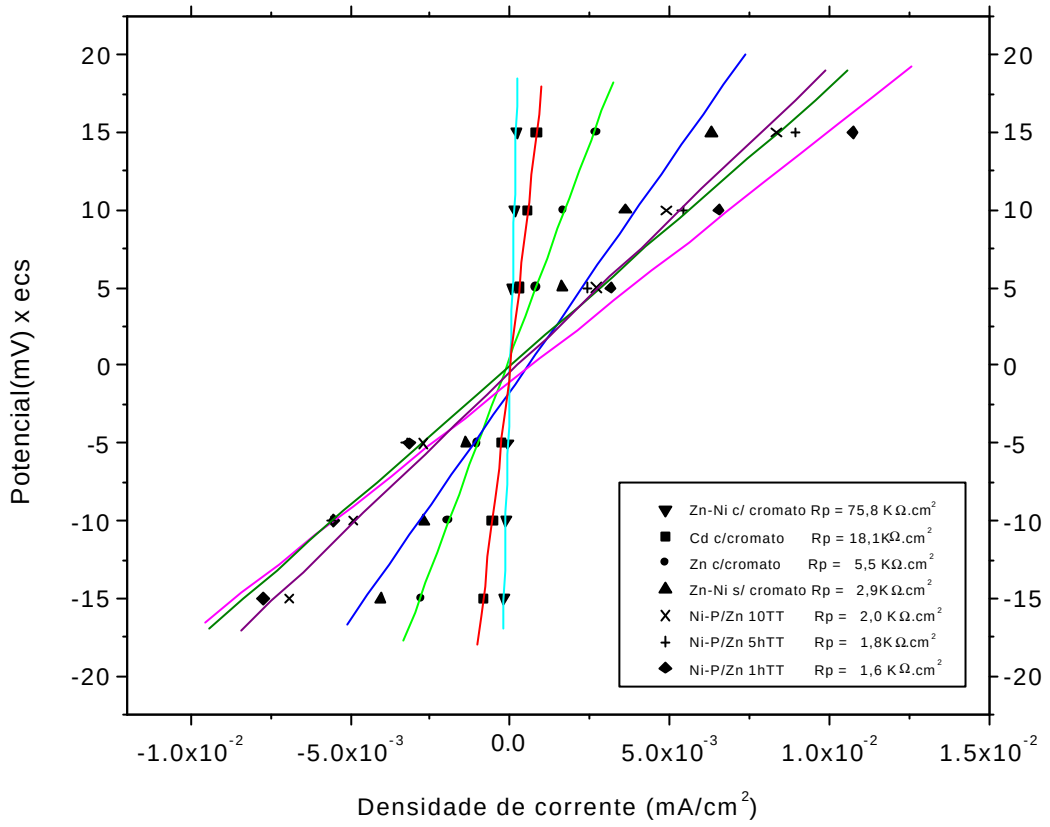


Figura 4.18 - Relação entre potencial e densidade de corrente resultante de polarização linear.

Na **tabela 4.3** são indicados os valores dos potenciais de corrosão e da resistência de polarização determinados pela inclinação das retas da figura 4.18. Na mesma tabela são indicados os valores de **B** e de $\mathbf{i_{corr}}$ calculados pelas equações (3) e (4) do item III.2.4.

TABELA 4.3 - Resultados de potencial de corrosão, resistência de polarização, constante B e corrente de corrosão.

REVESTIMENTO	POTENCIAL (mV) x ecs	RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO ($KW.cm^2$)	B(mV)	$i_{corr}(mA/cm^2)$
1.Cd com cromato	-758	18,1	7,3	4.0×10^{-4}
2.Zn com cromato	-1038	5,5	18,9	$3,4 \times 10^{-3}$
3.Zn -Ni sem cromato	-825	2,9	24,1	$8,2 \times 10^{-3}$
4.Zn -Ni com cromato	-809	75,8	23,0	$3,0 \times 10^{-4}$
.	-690	1,6	19,1	12×10^{-3}
6.Ni-P/Zn sem cromato 5h trat.	-668	1,8	19,0	10×10^{-3}
7.Ni-P/Zn sem cromato 10h trat.	-687	2,0	18,3	$9,3 \times 10^{-3}$

Conforme mostram a **figura 4.18** e a **tabela 4.3**, as resistências de polarização variaram de 75,8 $K\Omega.cm^2$ a 1,6 $K\Omega.cm^2$. Assim, os materiais se posicionaram na seguinte ordem decrescente de resistência: Zn-Ni com cromato (75,8 $K\Omega.cm^2$), cádmio

com cromato (18,1 KΩ.cm^2), zinco com cromato (5,5 KΩ.cm^2), Zn-Ni sem cromato (2,9 KΩ.cm^2), Ni-P/Zn 10h TT (2,0 KΩ.cm^2), Ni-P/Zn 5h TT (1,8 KΩ.cm^2) e Ni-P/Zn 1hTT (1,6 KΩ.cm^2). Exceto para o revestimento de cádmio cujo valor de **B** foi 7,3 mV calculado pela relação (3) do ítem III.2.4, os valores de **B** para os demais revestimentos são muito próximos entre si , entre 18,3 e 24,1 mV. Os valores de i_{corr} estão na mesma ordem de grandeza daqueles indicados na tabela 4.1, relativos aos ensaios de polarização anódica.

IV.2.5 - ENSAIOS DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

Conforme indicado no item III.2.5, os ensaios de impedância eletroquímica foram efetuados na mesma célula usada para os ensaios de polarização utilizando também uma solução de cloreto de sódio 3 %, aerada e sem agitação, de pH = 7,0. As medidas foram realizadas para 5 e 29 horas de imersão na solução, na faixa de freqüência de trabalho entre 10 KHz e 5 mHz, mantendo o eletrodo polarizado no potencial de corrosão. Foram então obtidos os diagramas de Nyquist para os materiais estudados **(figuras 4.19 e 4.20)**.

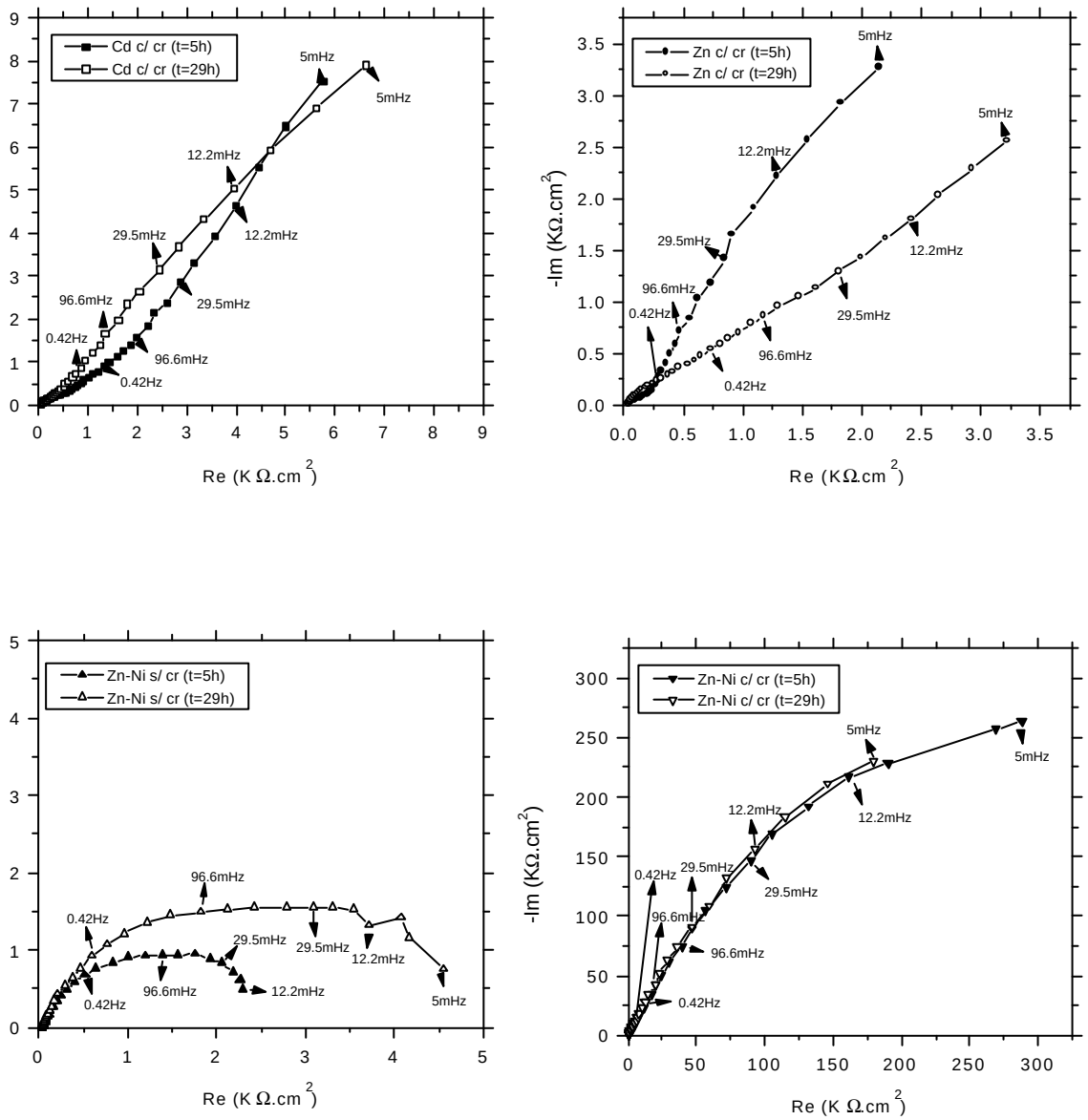


Figura 4.19 - Diagramas de Nyquist para os revestimentos de cádmio com cromato, zinco com cromato, Zn-Ni sem cromato e Zn-Ni com cromato, em solução de NaCl 3%.

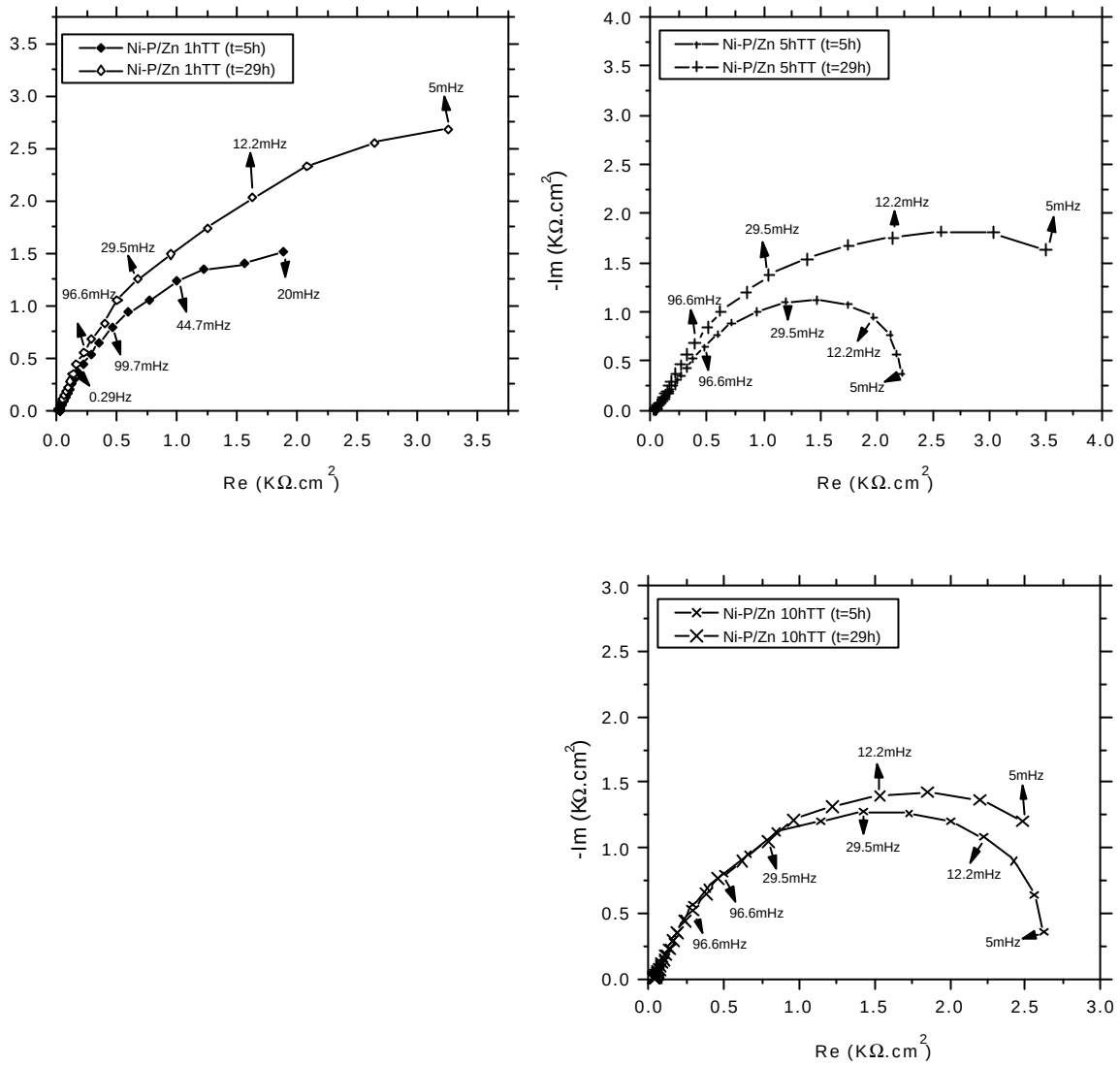


Figura 4.20 - Diagramas de Nyquist para os revestimentos de Ni-P/Zn com 1 hora, 5 horas e 10 horas de tratamento térmico, em solução de NaCl 3%.

Conforme pode ser observado nas **figuras 4.19 e 4.20**, os materiais com revestimento de Zn-Ni sem cromato e Ni-P/Zn com tratamento térmico apresentaram arcos capacitivos incompletos nos diagramas de Nyquist com baixos valores de impedância, enquanto que os revestimentos de Zn-Ni com cromato apresentaram arcos capacitivos também incompletos porém com valores de impedância da ordem de 100 vezes superior. A extrapolação em direção ao eixo dos reais das curvas dos diagramas para o revestimento de Zn-Ni sem cromato e Ni-P/Zn com tratamento térmico de 5 e 10 horas indica valores de impedância da ordem de 2,2 a 5,0 $K\Omega.cm^2$ para 5 e 29 horas de imersão. Para os revestimentos de cádmio e zinco com cromato, os diagramas de Nyquist não permitiram efetuar extrapolação das curvas, porém os valores de impedância encontrados para o cádmio são cerca de duas vezes superiores aos resultados do zinco. Com relação ao tempo de imersão, os diagramas de Nyquist do zinco-níquel com cromato mostram pouca diferença para 5 e 29 horas de ensaio. Por outro lado, os revestimentos de zinco com cromato, Zn-Ni sem cromato e Ni-P/Zn 5 horas de tratamento térmico apresentaram pequeno aumento da impedância com o acréscimo do tempo de imersão. Ao contrário, os revestimentos de Ni-P/Zn 1 hora e Ni-P/Zn 10 horas apresentaram pequena redução da impedância com o acréscimo do tempo de imersão.

Com o objetivo de melhor compreender os diagramas de impedância, foram analisados também os valores do módulo de impedância versus o logarítmo da freqüência e do ângulo de fase versus o logarítmo da freqüência (Diagrama de Bode), cujos resultados são indicados na **figura 4. 21** para o tempo de 29 horas de imersão.

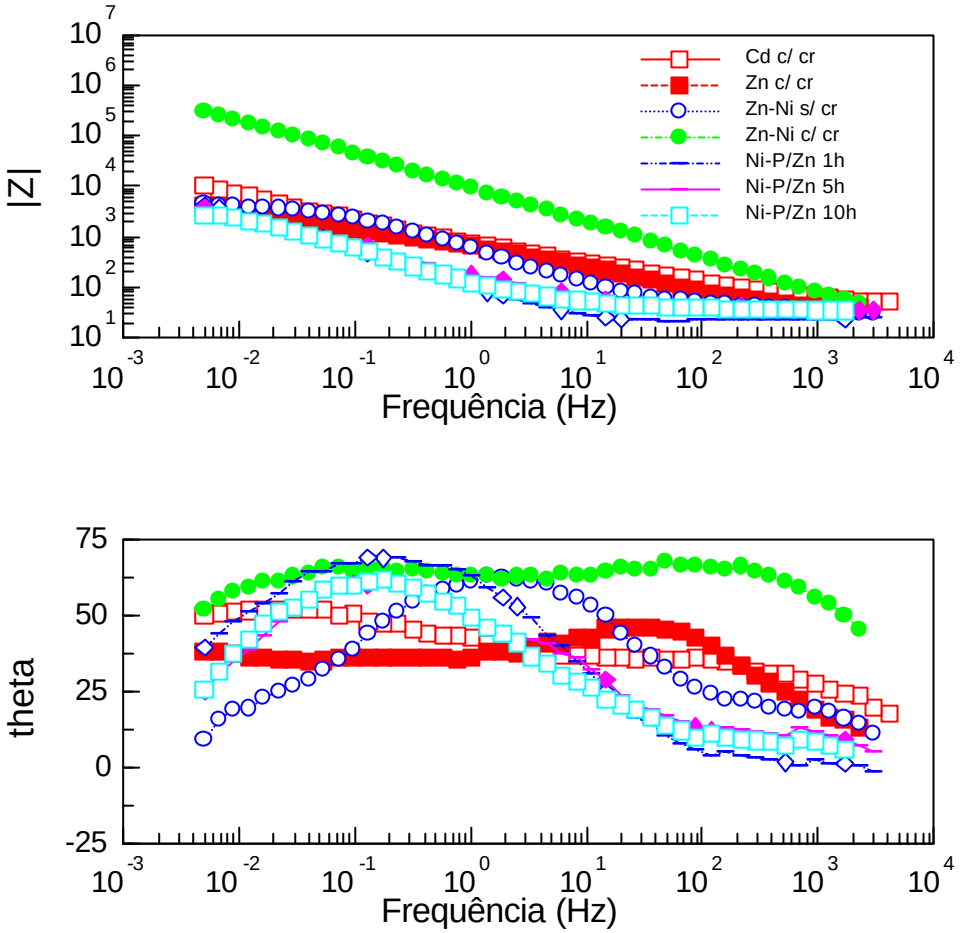


Figura 4.21 – Diagramas de Bode para os revestimentos estudados em solução de NaCl 3%, para o tempo de 29 horas de imersão.

A **figura 4.21** representa a relação entre o módulo de impedância e a freqüência para os revestimentos estudados após 29 horas de imersão na solução de NaCl 3%. Observa-se que o revestimento Zn-Ni com cromato apresenta módulo de impedância superior aos demais revestimentos. Por outro lado, o módulo de impedância dos demais revestimentos são muito próximos entre si para toda faixa de freqüência examinada. No valor de freqüência mais baixa (5mHz), os módulos de impedância são: 292,4 $K\Omega.cm^2$ para Zn-Ni com cromato, 10,3 $K\Omega.cm^2$ para o cádmio com cromato e entre 4,6 $K\Omega.cm^2$ e 2,8 $K\Omega.cm^2$ para os demais revestimentos.

CAPÍTULO V

DISCUSSÃO

V.1 - CONSIDERAÇÕES SOBRE AS CAMADAS DE REVESTIMENTO

Os revestimentos metálicos aplicados sobre uma superfície com o objetivo proteger o substrato contra a corrosão devem ser contínuos, aderentes, livres de defeitos como poros e trincas e quimicamente inertes ou consideravelmente resistentes ao meio de trabalho.

Se o revestimento apresenta defeitos que permitem a penetração do eletrólito até o substrato, a proteção ou não do metal vai depender das características eletroquímicas do par depósito/substrato no meio considerado. Se o revestimento é menos nobre que o substrato, caso do zinco e cádmio sobre o aço, a presença de poros ou trincas conduz à formação de um par galvânico no qual o revestimento protege catodicamente o substrato. Por outro lado, quando o depósito é mais nobre que o substrato, caso do níquel sobre o aço, ocorre a corrosão do substrato através dos defeitos. Nesse caso, tem-se um processo de corrosão localizada caracterizado por uma grande área catódica e uma pequena área anódica.

As observações e as análises microscópicas dos revestimentos estudados conduziram aos resultados indicados no item IV.1 do presente trabalho. A amostra com revestimento de **cádmio** examinada apresentou depósito uniforme com espessura total de 8,6μm, sendo cerca de 2μm de cromato **(figura 4.1.a)**. Nenhum defeito do tipo porosidade ou trinca foi observado no depósito que se apresentou liso e com grãos finos **(figura 4.1.b)**. Com relação ao revestimento de **zinco**, observou-se alguns defeitos na interface substrato/zinco e microtrincas no sentido da espessura, que foi de aproximadamente 14 μm **(figura 4.2.a)**. O revestimento apresentou grãos grosseiros e superfície lisa **(figura 4.2.b)**.

O revestimento de liga **Zn-Ni** sem tratamento de cromatização de espessura de 14,0μm, apresentou grãos grosseiros e trincas **(figuras 4.3.a e b)**, enquanto que o

revestimento de liga **Zn-Ni** com tratamento de cromatização, espessura de 10,0μm, apresentou alguns microvazios próximos à interface substrato/revestimento, grãos finos e superfície irregular **(figuras 4.4.a e b)**.

Os revestimentos obtidos por deposição de **Ni-P** seguido de **zinco**, e posterior tratamento térmico a 320^{o} C durante 1, 5 e 10 horas apresentaram microtrincas e porosidade tanto ao longo do depósito quanto na interface substrato/depósito **(figuras 4.5.a, 4.6.a e 4.7.a)**. As espessuras das amostras examinadas foram de 17,0, 5,0 e 14,0 μm para os tempos de tratamento térmico de 1, 5 e 10 horas, respectivamente. Ainda com relação aos revestimentos **Ni-P/Zn** observou-se que os microporos e microtrincas presentes na superfície do depósito aumentam em largura e profundidade com o tempo de tratamento térmico **(figuras 4.5.b, 4.6.b e 4.7.b)**.

Os processos de eletrodeposição assim como os de deposição química são acompanhados de reações secundárias que resultam na formação de hidrogênio atômico na superfície metálica. Na eletrodeposição, o substrato é polarizado catodicamente numa faixa de potencial onde a redução de hidrogênio é termodinamicamente possível, isto é, o íon hidrogênio é reduzido simultaneamente com o íon metálico resultando em hidrogênio adsorvido ($H^+ + e^- \rightarrow H_{ads}$). Por outro lado, nos processos de deposição química, o hidrogênio atômico resulta da reação de oxidação do agente redutor. No caso da deposição de níquel pelo processo do hipofosfito, a formação de hidrogênio atômico pode ocorrer conforme a reação, segundo citações de Riedel **[40]**:

$$\mathbf{H_2PO_2^- + H_2O \xrightarrow{cat} H^+ + HPO_3^- + 2H_{ads}}$$

O hidrogênio adsorvido pode combinar com outro hidrogênio formando o gás hidrogênio **(H_2)** que se desprende da superfície, ou ainda difundir no depósito e substrato. Neste último caso, os átomos de hidrogênio podem criar tensões internas e também combinar entre si dando o gás hidrogênio com formação de microporos e/ou trincas.

No caso dos revestimentos examinados, os microporos e trincas teriam sido formados como conseqüência do hidrogênio gerado na superfície seguido da difusão

para o interior do metal. A formação de hidrogênio gasoso teria ocorrido durante o processo de tratamento térmico de desidrogenação feito a 190^{o} C para todos os materiais. No caso dos tratamentos térmicos a temperaturas mais elevadas, esses defeitos seriam ainda maiores. De fato, os revestimentos tratados a 320^{o} C apresentaram grande quantidade de trincas, sendo que o seu número e o tamanho cresceu com o aumento do tempo de tratamento térmico.

A presença de microtrincas em depósitos de níquel químico tratados a 650^{o} C por 1 hora foi a causa da baixa resistência à corrosão de amostras submetidas a ensaio em câmara de névoa salina, segundo Jafar et al. **[41]**. Semelhantemente, Kalantary et al. **[42]** encontraram microtrincas em camadas alternadas de Zn e Ni obtidas por eletrodeposição. Os autores verificaram que o desempenho à corrosão melhora quando aumenta o número das multicamadas. Danos produzidos pelo hidrogênio foram também verificados por Fujinami e Honma **[43]** ao estudarem a deposição química de cobre sobre substratos cerâmicos. Os autores verificaram que o hidrogênio difunde para a interface substrato/depósito provocando empolamento. A presença de trincas produzidas pelo hidrogênio foi também observada por Gavrila et al. **[44]** ao estudarem depósitos de Zn-Ni em soluções salinas. Semelhantemente, Wright e colaboradores **[45]** encontraram trincas em depósitos de Zn-Ni e fragilização do substrato de aço de alta resistência mecânica. A formação de hidrogênio e os possíveis danos causados ao metal nos processos de revestimento foram tratados por Riedel **[40]** numa revisão bibliográfica sobre o assunto.

V.2 - ENSAIOS DE CORROSÃO:

O revestimento de cádmio com cromato apresentou bom desempenho quando exposto à névoa salina. A pouca corrosão vermelha observada num corpo-de-prova com risco após 48 horas não teve desenvolvimento ao longo de 950horas. Por outro lado, o revestimento de zinco com cromato apresentou corrosão branca com 138 horas e corrosão vermelha com 206 horas no corpo-de-prova com risco. Esses revestimentos são usualmente utilizados em meios atmosféricos e é conhecido que o cádmio apresenta melhor desempenho do que o zinco, em igual espessura, em atmosferas marinhas **[9,15,46]**. Isto se deve, segundo Cole e Roper **[9]** à formação de filmes de carbonatos, sendo que o carbonato de cádmio é insolúvel enquanto que o carbonato de zinco tem

solubilidade de 10^{-3} g/100 ml de H_2O. Quando forma cloretos, o cloreto de cádmio é menos solúvel (140g/100 ml) do que o zinco (432g/100ml) **[47]**. Resultados semelhantes foram obtidos por Ko et al **[48]** para o cádmio e zinco em ensaio de névoa salina por um período de 1000 horas. Os autores encontraram bom desempenho do revestimento de cádmio cromatado que apresentou corrosão branca com aproximadamente 130 horas, porém ausência de corrosão vermelha na exposição por 1000 horas. O revestimento de zinco cromatado apresentou corrosão branca com aproximadamente 170 horas e corrosão vermelha com aproximadamente 800horas.

O revestimento de liga Zn-Ni com tratamento de cromatização apresentou melhor desempenho que o revestimento de zinco cromatado, o que está de acordo com os trabalhos de Miranda et al **[18]**, Alfantazi e Erb **[19]**, Krishniyer et al. **[21]** e Ko et al **[48]**. Por outro lado, o revestimento de liga Zn-Ni sem tratamento de cromatização teve desempenho inferior ao zinco cromatado, o que indica a importância da cromatização na proteção do revestimento. Quanto aos revestimentos de Ni-P/Zn tratados termicamente, verificou-se baixo desempenho desses materiais, com o aparecimento de corrosão vermelha em apenas 24 horas de ensaio. Esse fato é devido, provavelmente, à presença de grande número de trincas e poros encontrados nos revestimentos. Esses defeitos constituem "caminhos" naturais para a névoa atingir o substrato e provocar corrosão vermelha.

As medidas de potencial no ensaio de imersão total mostraram que os revestimentos de zinco e cádmio foram os únicos que apresentaram potenciais inferiores ao potencial do substrato ao longo de 52 dias. Os revestimentos de liga Zn-Ni apresentaram potenciais inferiores apenas nos primeiros dias de imersão. Os revestimentos de Ni-P/Zn tratados termicamente, apresentaram potenciais acima do potencial do substrato.

Comportamento anódico dos revestimentos de cádmio e zinco em relação ao aço-carbono já é conhecido da literatura **[9,15,46]**. Esses metais são mais ativos do que o ferro e, quando o revestimento apresenta defeitos, como porosidades, trincas ou riscos, ocorre proteção galvânica do substrato. No caso do cádmio, o revestimento examinado não apresentou defeitos e então a proteção ocorreu por ação de barreira que se estendeu pelo período total de ensaio (100dias). É possível que o tratamento de cromatização

feito sobre o depósito de cádmio tenha contribuído para o seu excelente desempenho no meio estudado. Já no caso do zinco, o revestimento examinado apresentou algumas trincas **(figuras 4.2.a e b)** e sua ação protetora passou a ser, predominantemente, galvânica. De fato, até cerca de 90 dias de imersão não foi verificado corrosão vermelha, sugerindo que o zinco ainda presente na superfície era suficiente para proteger catodicamente o substrato. Após este período, observou-se corrosão no corpo-de-prova e o potencial atingiu -620mV com 100 dias de ensaio. Esse potencial é próximo ao potencial do substrato no mesmo meio (-680mV), o que indica perda total do revestimento de zinco.

Com relação aos revestimentos de liga Zn-Ni, a **figura 4.13** mostra valores iniciais de potencial de aproximadamente -820mV e valores finais de -680mV para o revestimento com cromato e -650mV para o revestimento sem cromato. Potenciais mais elevados em relação ao revestimento de zinco são explicados pela presença de níquel no depósito, que no caso das ligas estudadas é de 15,8 % de níquel para o revestimento sem cromato e 16,3% de níquel para o revestimento com cromato (medidas de potencial do níquel puro no mesmo meio indicaram valores de -170mV para 6 horas de imersão). Estes resultados estão de acordo com o trabalho de Kalantary **[22]**, que encontrou os seguintes valores de potencial após 24 horas de imersão em soluções de NaCl: Zn (-1000 a -1100mV); Zn-12% Ni (-950mV); Zn-até 10% de Ni (-1000 a -1100 mV). Por outro lado, a elevação do potencial em função do tempo de imersão estaria associada à dissolução do zinco num processo de dezincificação, segundo propõe Gavrila **[44]**. Isto é, a liga torna-se mais concentrada em fase ricas em níquel à medida que o zinco dissolve*. Krishniyer et al **[21]** estudaram ligas Zn-Ni e Zn-Ni-P com teores de níquel inferiores a 15% em meio $Na_2SO_4 + H_3BO_3$ de pH = 3,0 e encontraram três patamares de potencial nos valores de -1000mV, -700mV e -400mV para um tempo de imersão inferior a 1000 segundos. O primeiro patamar foi atribuído a dissolução do zinco ou uma fase rica em zinco; o potencial intermediário seria devido à

*De acordo com Swathirajan **[49]** as ligas eletrodepositadas de zinco-níquel apresentam três fases principais: as fases α (Ni), γ (Ni_5Zn_{21}) e η (Zn). A fase α é uma solução sólida de zinco em níquel e tem uma solubilidade de equilíbrio em torno de 30% de zinco. A fase γ é uma fase intermediária com composição química Ni_5Zn_{21}. Já a fase η é uma solução sólida de níquel em zinco com uma solubilidade menor que 1%.

dissolução da fase intermediária e o patamar final à dissolução do níquel ou uma fase rica em níquel. Com relação aos resultados do presente trabalho, os corpos-de-prova da liga Zn-Ni cromatada apresentaram potencial estacionário de -680mV, valor este igual ao do substrato, o que não possibilitaria proteção galvânica. Como estes corpos-de-prova não apresentaram defeitos, que permitissem o eletrólito entrar em contato com o substrato, a proteção observada ocorreu por processo de barreira. Ao contrário, os corpos-de-prova sem tratamento de cromatização apresentaram trincas e potenciais acima do substrato. Portanto, a presença de defeitos no revestimento e o fato do potencial ser catódico explicaria o aparecimento de corrosão vermelha em menos de 35 dias de imersão.

Os depósitos de liga Ni-P/Zn tratados termicamente apresentaram comportamento distinto dos demais revestimentos ensaiados no ensaio de imersão total. Isto é, o potencial inicial foi elevado, aproximadamente -680mV, passou por um valor máximo de -540mV e atingiu -620mV em 21 dias quando os corpos-de-prova foram retirados da solução por apresentarem forte corrosão. As análises de superfície dos revestimentos indicaram concentrações de níquel de aproximadamente 6% para 1 hora, 8% para 5 horas e 7% para 10 horas de tratamento térmico a 320^{o} C **(figuras 4.5.b, 4.6.b e 4.7.b)**. A presença de níquel na superfície é conseqüência dos tratamentos térmicos feitos após as operações de deposição de Ni-P seguida de Zn. É oportuno ressaltar que as análises de uma amostra submetida apenas ao tratamento de desidrogenação a 190^{o}C por 3 horas já apresentavam níquel na superfície (aproximadamente 4%), indicando que parte do níquel já havia difundido para a camada externa do zinco. Assim, é possível que os potenciais mais elevados desses materiais sejam atribuídos à presença de níquel na superfície conforme discutido anteriormente. Entretanto, estes potenciais estão acima daqueles registrados para os corpos-de-prova com depósito de liga Zn-Ni que contêm cerca de 16% de níquel. Como os depósitos Ni-P/Zn apresentaram grande quantidade de microtrincas, conforme apresentado anteriormente, é possível que o zinco tenha sofrido forte dissolução no início provocada pela ação galvânica de uma parte pela presença de fase rica em níquel e de outra parte pela exposição do substrato através das microtrincas. A elevação de potencial até um valor máximo estaria associada ao enriquecimento de fases Ni-Zn na superfície, enquanto que a queda de potencial corresponderia à corrosão do substrato. De fato, com

8 dias de imersão, já foi observada corrosão vermelha em alguns corpos-de-prova dos três tratamentos térmicos estudados.

É importante assinalar que os revestimentos estudados apresentaram potencial a circuito aberto inferiores ao potencial de equilíbrio H^+/H_2 no pH=5,4 (-555 mV_{ecs}) exceto para os depósitos Ni-P/Zn nos períodos de 7 a 13 dias. Isso significa que os revestimentos podem sofrer corrosão com desprendimento de hidrogênio. Por outro lado, a intensidade do processo corrosivo depende tanto da diferença de potencial E_H - E_{metal} como da densidade de corrente de troca do hidrogênio sobre o metal considerado. Com relação ao potencial, os resultados indicam que a corrosão deve ser maior para o revestimento de zinco por apresentar uma diferença em relação ao hidrogênio de aproximadamente 500mV enquanto que para o cádmio é de 200mV e para a liga Zn-Ni com cromato é de 125mV.

Conforme mostra a **figura 4.16**, os materiais estudados apresentaram dissolução ativa na solução de NaCl, isto é, nenhuma passivação ocorreu na faixa de potencial examinada. A taxa de corrosão a circuito aberto indicada na **tabela 4.1** foi consideravelmente baixa para o revestimento de cádmio com cromato (0,15 a 0,43 $\mu A/cm^2$) e Zn-Ni com cromato (0,07 a 0,14 $\mu A/cm^2$). O revestimento de zinco, apesar do tratamento de cromatização, apresentou uma taxa de corrosão (2 a 2,2 $\mu A/cm^2$)* cerca de 10 vezes superior àquelas do cádmio e Zn-Ni com cromato. Já os outros revestimentos apresentaram taxas de corrosão ainda superiores (2,6 a 13 $\mu A/cm^2$), próximas àquela do substrato (12 $\mu A/cm^2$).

É conhecido que, em meio marinho, os revestimentos de cádmio apresentam melhor desempenho do que os de zinco para a mesma espessura **[9,15,46]**. Quanto às ligas Zn-Ni com cromato, trabalhos diversos **[18,19,21,48]** têm indicado, também, desempenho superior desses revestimentos em relação ao zinco com cromato. Bates **[50]** assinala que revestimentos de ligas Zn-Ni produzidos em banhos ácidos permitem proteção do substrato 5 vezes superior ao zinco convencional e 3 vezes ao cádmio. Os resultados da **tabela 4.1** referentes à taxa de corrosão dos revestimentos de cádmio,

---

*Se o zinco corrói uniformemente pela ação de uma corrente de corrosão de 1 $\mu A/cm^2$ durante 1 ano, a perda de espessura equivalente é 15 μA/ano

zinco e Zn-Ni com cromato estão de acordo com os trabalhos citados acima; isto é, no presente trabalho foram encontradas taxas de corrosão inferiores para os revestimentos de cádmio e Zn-Ni com cromato em relação ao revestimento de zinco com cromato. A corrosão maior para o zinco é devido, provavelmente, à maior sobretensão do hidrogênio sobre este revestimento com relação aos outros revestimentos com igual tratamento de cromatização. Os demais revestimentos de liga Zn-Ni sem tratamento de cromatização apresentaram $\mathbf{i_{corr}}$ superior devido, provavelmente, à ausência de pós tratamento de cromatização e à presença de grande quantidade de trincas encontradas nesses depósitos.

Gavrila et al. **[44]** estudaram a taxa de corrosão de diferentes revestimentos em solução de cloreto de sódio + ácido bórico e fosfato ácido de sódio (pH 6,5-7,0). Os autores encontraram $\mathbf{i_{corr}}$ de 9,00 e 10,00 $\mu A/cm^2$ para o cádmio, 0,40 $\mu A/cm^2$ para o zinco e valores de 0,02 e 0,24 $\mu A/cm^2$ para 4 ligas Zn-Ni, sendo que estes resultados são referentes a depósitos com tratamento de cromatização. Para os revestimentos sem cromato, os autores encontraram valores de $\mathbf{i_{corr}}$ superiores, isto é, 17,5 e 35 $\mu A/cm^2$ para o cádmio, 3 $\mu A/cm^2$ para o zinco e 1,6 a 7 $\mu A/cm^2$ para as 4 ligas Zn-Ni. Conforme assinalam os autores, o tratamento de cromatização reduziu sensivelmente a taxa de corrosão desses materiais. No entanto, foi observado que a deterioração do filme de cromato ocorre mais rapidamente nos revestimentos de Zn-Ni do que sobre o cádmio e zinco. Com relação aos resultados da **tabela 4.1**, verifica-se que os valores de $\mathbf{i_{corr}}$ para o revestimento de cádmio são inferiores àqueles apresentados por Gavrila et al. **[44]**, enquanto que os demais resultados são da mesma ordem de grandeza.

Conforme indicado anteriormente, as curvas de polarização catódica foram levantadas com o objetivo de determinar $\mathbf{b_c}$ e, a partir dos resultados obtidos, permitir calcular o valor da constante **B** utilizada na relação $\mathbf{i_{corr} = B/R_p}$ estabelecida por Stern e Geary **[39]**. Conforme é conhecido, $\mathbf{R_p}$ é a resistência de polarização determinada em torno do potencial de corrosão. Sua determinação é simples e uma vez conhecido **B** pode-se calcular a taxa de corrosão. A técnica de resistência de polarização já é conhecida e usada com freqüência para controle da corrosão em instalações industriais. Entretanto, o valor de **B** varia com o material e o meio e nem sempre ele está disponível

na literatura. Neste sentido, A.Pourbaix **[38]** fez uma revisão bibliográfica sobre a técnica de resistência de polarização na qual o autor apresenta valores da constante **B** para diferentes materiais e meios. No caso de níquel em soluções de HCl, os valores de **B** indicados são 36,5, 16,5 e 21 mV, dependendo da concentração e temperatura do meio. Para o zinco, **B** = 43 mV em meios de H_2SO_4 e NH_4OH. Os valores de **B** encontrados no presente trabalho, e relacionados na **tabela 4.3**, se situam entre 18,3 e 24,1 mV para o zinco e as ligas Zn-Ni, o que está em concordância com a literatura para materiais similares.

Os valores de corrente de corrosão indicados na **tabela 4.3** foram calculados pela relação (4) a partir de $\mathbf{R_p}$ determinado experimentalmente e de **B** calculado pela relação (3) com os valores de $\mathbf{b_a}$ e $\mathbf{b_c}$ conhecidos. Como pode ser verificado, há uma boa concordância entre esses valores e aqueles apresentados na **tabela 4.1**, onde $\mathbf{i_{corr}}$ foi determinado por extrapolação do trecho linear da curva anódica ao potencial de corrosão. Desse modo, verifica-se que as duas técnicas eletroquímicas podem ser utilizadas com segurança para a determinação da taxa de corrosão dos materiais estudados.

Os valores de resistência de polarização determinados pelo método de polarização linear **(tabela 4.3)** indicam que o revestimento de Zn-Ni com cromato apresenta melhor desempenho no meio estudado o que está de acordo com os resultados obtidos nos demais ensaios. Semelhantemente, as determinações de impedância eletroquímica revelaram módulo de impedância superior para o Zn-Ni com cromato em relação aos demais revestimentos. Isto é, dos materiais estudados, o revestimento de Zn-Ni com cromato é o mais indicado para substituir o cádmio no que diz respeito a sua resistência à corrosão. Entretanto, é oportuno ressaltar que o potencial eletroquímico deste revestimento determinado no ensaio de imersão total, é muito próximo ao potencial do substrato, o que significa que no caso de falha do revestimento não ocorreria proteção galvânica como acontece com o revestimento de cádmio.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES

Revestimentos de cádmio, zinco e ligas zinco-níquel aplicados sobre aço-carbono foram avaliados quanto a sua resistência à corrosão em soluções de cloreto de sódio. As análises microscópicas e as medidas eletroquímicas conduziram às seguintes conclusões:

- o revestimento de cádmio com cromato apresentou excelente desempenho nos ensaios de exposição à névoa salina e de imersão em soluções de NaCl 3%;
- o revestimento de zinco com cromato apresentou trincas e desempenho inferior ao de cádmio nos meios estudados;
- o revestimento de liga Zn-16,3% Ni com cromato teve desempenho superior ao de cádmio e de zinco;
- o revestimento de liga Zn-15,8% Ni sem tratamento de cromatização e os revestimentos de liga Ni-P/Zn tratados termicamente apresentaram microtrincas e baixo desempenho nos ensaios de corrosão;
- o revestimento de Zn-Ni com tratamento de cromatização é o que apresenta melhor alternativa ao cádmio com relação às suas propriedades de resistência à corrosão em meio marinho;
- o ensaio de imersão total mostrou ser um procedimento simples e eficiente para determinar o desempenho relativo dos materiais quanto a sua resistência à corrosão podendo, portanto, ser recomendado para o estudo de revestimentos metálicos.

CAPÍTULO VII

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A análise dos resultados dos ensaios de corrosão dos revestimentos comerciais estudados e o exame da literatura indicada permitem apresentar as seguintes sugestões:

1. Estabelecer novas condições de deposição metálica e/ou tratamento térmico que resulte em revestimentos livres de poros e trincas;

2. Estudar a resistência à corrosão de revestimentos de liga Zn-Ni com teores de níquel inferiores a 16% (aproximadamente 12%);

3. Estudar as propriedades de desgaste e lubricidade dos revestimentos examinados no trabalho;

4. Avaliar a resistência à corrosão dos materiais estudados em meio cloreto a temperaturas superiores à ambiente (entre 50 e 80^{o}C);

5. Pesquisar outros revestimentos alternativos ao cádmio como, por exemplo, Zn-Ni-P e/ou outros tratamentos posteriores à deposição.

CAPÍTULO VIII

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] PANOSSIAN, Z, "Revestimentos Alternativos para Zinco", *Publicação IPT 2502*, São Paulo, 1997.

[2] SHARIN, G. E., "Alloys are Promising as Chromium and Cadmium Substitutes", *Plating and Surface Finishing*, v.85, n.8, pp. 8 - 14, Ago.1998.

[3] PANOSSIAN, Z., "Alternativas para o Revestimento de Cádmio, Parte 2", *Tratamento de Superfície*, pp.16 -25 Jul/Ago 1998.

[4] SILVA, P. F., *Introdução à Corrosão e Proteção de Superfícies Metálicas*, Editora UFMG, Publicação n.049, 1981.

[5] LOWENHEIM, F .A., *Modern Electroplating*, 1ª Ed, Editora Wiley Interscience, 1942.

[6] FOLDES, P. A., *Galvanotécnica Prática*, 1ª Ed, Editora Polígono, 1973.

[7] INGLE, M. W., "Cadmium Elimination", ASM Handbook, v.5, *Surface Engineering*, 1ª Ed, Editora ASM International, pp. 918 – 924, 1994.

[8] PANOSSIAN, Z., "Alternativas para o Revestimento de Cádmio", *Tratamento de Superfície*, pp.34 - 44, Mai/Jun 1998.

[9] COLE, H. G.; ROPER, M., "Cadmium Coatings", *Corrosion,* v.2, Corrosion Control, 3ª Ed, Editora Butterworth Heinemann, pp 13.36 – 13.40, 1994.

[10] BIESTEK, T., "Proceedings of the First International Congress on Metallic Corrosion", London, 1961, 1ª Ed, Editora Butterworths, London 269, 1962, Referência nº 2 citado em **[9]**.

[11] CLARKE, S. G.; LONGHURST, E. E. - "Proceedings of the First International Congress on Metallic Corrosion", London, 1961, 1ª Ed, Editora Butterworths, London 254, 1962, Referência nº 3 citado em **[9]**.

[12] BADAWY, W. A.; AL - KHARAFI, F. M. e AL - HASSAN, E.Y., "Corrosion and Passivation Behaviour of Cadmium in Aqueous Solutions of Different pH", *Corrosion Prevention and Control* - v.45, n.4, pp 95-107, Ago 1998.

[13] BADAWY, W. A.; AL - KHARAFI, F. M. e AL - HASSAN, E. Y. - "The Effect of Chloride Ions on the Corrosion and Passivation Behaviour of Cadmium" - *Corrosion Prevention and Control*, v. 46 , n.3, pp. 51-62, Jun 1999.

[14] CHIVERS, A. R. L.; PORTER, F. C., "Zinc Coatings", Corrosion, Vol 2, *Corrosion Control*, 3ª Ed, Editora Butterworth Heinemann, pp. 13.41 – 13.53, 1994.

[15] SCHNEIDER, S., "Zinc Plating", *Plating and Surface Finishing*, v.89, n.8, pp 58-59, Ago 2001.

[16] RAJENDRAN, S.; BHARATHI, S.; KRISHNA, C. e VASUDEVAN, T., "Corrosion Evaluation of CN and Non-CN Coatings Using Electrochemical Polarization", *Plating and Surface Finishing*, v.84, n. 3, pp 59-62, Mar 1997.

[17] RAMANAUSKAS, R., JUSKENAS, R., GLADKOVAS, M, "Relationship Between Corrosion Behavior of Chromated Zinc Electrodeposits and Their Micostructure", *Plating and Surface Finishing* - v.83, n.7, pp. 54-57, Jul 1996.

[18] MIRANDA, F.J.F, MAGARIT, I.C.P, MATTOS, O.R, BARCIA, O.E, WIART, R., "Corrosion Behavior of Zinc-Nickel Alloy Electrodeposited Coatings", *Corrosion* - v.55, n.8, pp.732-742, Ago 1999.

[19] ALFANTAZI, A. M., ERB, U., "Corrosion Properties of Pulse-Plated Zinc-Nickel Alloy Coatings", *Corrosion*, v.52, n.11, pp 880-888, Nov 1996.

[20] WANG, P. S, LIANG, M. R, LEE, S. L., LIN, J. C., "The Properties of Zn-Ni Electrodeposition on Aluminium Alloys", *Corrosion Prevention and Control*, v.46, n.2, pp. 27-31, Abr 1999.

[21] KRISHNIYER, A., RAMASUBRAMANIAN, M., POPOV, B. N., WHITE, R. E., "Electrodeposition and Characterization of a Corrosion Resistant Zinc-Nickel-Phosphorus Alloy", *Plating and Surface Finishing*, v.86, n.1, pp. 99-103, Jan 1999.

[22] KALANTARY, M.R., "Zinc Alloy Electrodeposition for Corrosion Protection", *Plating and Surface Finishing*, v.81, n.-6, pp.80-88, Jun 1994.

[23] RAJENDRAN, S., BHARATHI, S., KRISHNA, C. e VASUDEVAN, T., "Electrodepositon of Zinc-Cobalt Alloy From Cyanide-Free Alkaline Plating Bath", *Plating and Surface Finishing*, v.84, n.10, pp 53-56, Out 1997.

[24] GIGANDET, M. P., MAILLARD, H., TACHES, N., "Characterization of Black Chomating: Optimization By Experimental Scheme", *Plating and Surface Finishing*, v.86, n.10, pp.71-76, Out 1999.

[25] DI BARI, G. A., "Nickel Plating", *Plating and Surface Finishing*, v.89, n.8, pp 38-41, Ago 2001.

[26] CHENG, D. H., XU, W. Y., HUA, L. Q., ZHANG, Z. Y., WAN, X. J., "Electrochemical Preparation and Mechanical Properties of Amorphous Nickel-SiC Composites", *Plating and Surface Finishing*, v.85, n.2, pp.61-64, Fev 1998.

[27] BAUDRAND, D., "Electroless Processes", *Plating and Surface Finishing*, v.89, n.8, pp.34-35, Ago 2001.

[28] DAS, L., CHIN, D. T., EVARTS, G.L., ZELLER III, R. L., "Electrochemical Porosity Measurement of Electroless Nickel Coatings on Ferrous Substrates", *Plating and Surface Finishing*, v.84, n.7, pp.66-73, Jul 1997.

[29] BATES, J., "Why use Electroless Nickel Today?", *Plating and Surface Finishing* v. 85 – N º 5 - pp.14 -16, Mai 1998.

[30] FELDSTEIN, M. D., "Composite Electroless Nickel Coatings for the Aerospace and Airline Industries", *Plating and Surface Finishing*, v.85 n.11, pp. 248-252, Nov 1998.

[31] LI, Y., "Investigation of Electroless Ni-P-SiC Composite Coatings", *Plating and Surface Finishing*, v.84, n.11, pp 77-81, Nov 1997.

[32] BEER, C. F., LONGFIELD, P. D., SADEGHI, M., "The Effect of Heat Treatment on the Corrosion Resistance of Electroless Nickel-Phosphorous Deposits", *EN Electroless Nickel Conference III*, Ed. Gardner Publications, pp. 1-23, 1983.

[33] DUNCAN, R. N., "The Metallurgical Structure of Eletroless Nickel Deposits: Effect on Coating Properties", *Plating and Surface Finishing*, v.83, n.11, pp 65-68, Nov 1996.

[34] CARVALHO,H.; MENZEL, A.R.; WAICHMAN, M. e LUCIANO, M. - "Revestimentos Metálicos - Uma Opção de Engenharia" - *Publicação NIQUEM/PETROBRAS*, Mar 1995.

[35] NORMA ASTM B117-97, “Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus”.

[36] NORMA NBR 8094, "Material Metálico Revestido e Não-Revestido Corrosão por Exposição à Névoa Salina", Jul. 1983.

[37] CLERBOIS, L., "Determination de la Vitesse de Corrosion par Mesure de la Resistance de Polarization", Rapports Techniques CEBELCOR, RT.155, Jan 1969.

[38] POURBAIX, A., "Determination de la Vitesse Instantanée de Corrosion par la Mesure de la Résisitance de Polarization, ou de Corrodance", Rapports Techniques CEBELCOR, RT.219, Abr.1974.

[39] STERN, M., GEARY, A. L., "Electrochemical Polarization. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves", *Journal of The Electrochemical Society*, v.104, n.1, pp 56-63, jan.1957.

[40] RIEDEL, W., *Electroless Nickel Plating*, v.1-2, Editora ASM International, 1991.

[41] JAFAR, M. I., BROADHURST, M., ASHTON, S.A., "Some Factors Affecting Corrosion Resistance of Elestroless Nickel", *British Corrosion Journal*, v.31, n.3, pp 239-240, Fev.1996.

[42] KALANTARY, M.R., WILCOX, G.D., GABE, D.R., "Alternative Layers of Zinc and Nickel Electrodeposited to Protect Steel", *British Corrosion Journal*, v.33, n.3, pp. 197-201, Jun 1998.

[43] FUJINAMI, T., HONMA, H., "Electroless Copper Plating on PZT Ceramic", *Plating and Surface Finishing*, v.85, n.5, pp 100-104, Mai 1998.

[44] GAVRILA, M., MILLET, J.P., MAZILLE, H., MARCHANDISE, D., CUNTZ, J.M., "Corrosion Behaviour of Zinc-Nickel Coatings, Electrodeposited on Steel", *Surface and Coatings Technology*, v.123, pp 164-172, 2000.

[45] WRIGHT, D.A., GAGE,N., WILSON, B.A., "Zinc-Nickel Electroplate as a Replacement for Cadmium on High Strength Steels", *Plating and Surface Finishing*, v.81, n.7, 18-21, Jul 1994.

[46] SAFRANEK, W.H., "Cadmium Plating", *Plating and Surface Finishing*, v.89, n.8, pp 26-27, Ago 2001.

[47] "Handbook of Chemistry and Physics", 55th ed., Editora CRC Press, 1974.

[48] KO, C.H., CHANG, C.C., CHEN, L.C., LEE, T.S., "A Comparison of Cadmium Electroplate and Some Alternatives", *Plating and Surface Finishing*, v.78, n.10, pp 46-50, Out 1991.

[49] SWATHIRAJAN, S., "Potenciodynamic and Galvanostatic Stripping Methods for Characterization of Alloy Electrodeposition Process and Product", *Journal of The Electrochemical Society*, v.33, n.4, pp 671-680, 1986.

[50] BATES, J.A., "Comparison of Alkaline Zn-Ni and Acid Zn-Ni as a Replacement Coating for Cadmium", *Plating and Surface Finishing*, v.81, n.4, pp 36-40, Abr 1994.

[51] WESTING, E. V., *Determination of Coating Performance with Impedance Measurements*, Editora TNO, 1992.