

EFEITO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS NA ELETRODEPOSIÇÃO DE LIGAS Zn-Ni SOBRE AÇO*

Renier Pereira Oliveira¹
Denise de Castro Bertagnolli²
Ladário da Silva³
Elivelton Alves Ferreira⁴

Resumo

Compostos orgânicos adicionados em soluções eletrolíticas podem influenciar na eficiência do eletrodepósito, no aspecto visual do material, nas fases formadas, na topografia e na dureza do revestimento. Para analisar esses parâmetros, um aço baixo carbono foi revestido com ligas Zn-Ni, a partir de três banhos distintos contendo os seguintes compostos orgânicos, além de outros reagentes: sacarina, trietilamina e ácido p-toluenossulfônico, a fim de compará-los entre si e com o banho sem composto orgânico. Para isso, utilizou-se microscópio eletrônico de varredura, espectroscopia de dispersão de raios-x e microscópio óptico confocal para análise da superfície, além de ultra-microdurômetro para determinação da dureza dinâmica do revestimento. Os resultados mostraram que os compostos orgânicos alteraram as características do depósito. Conclui-se que ocorreram alterações na eficiência catódica, na porcentagem dos elementos de Zn e Ni no revestimento, nas características de rugosidade, porosidade e dureza.

Palavras-chave: Eletrodeposição; Ligas Zn-Ni; Componentes orgânicos.

EFFECT OF ORGANIC COMPOUNDS IN THE ELECTRODEPOSITION OF Zn-Ni ALLOYS ON STEEL

Abstract

Organic compounds added in electrolyte solutions can influence the deposit efficiency, the visual aspect of the material, the phase formation, topography and the coating hardness. Order to examine these parameters, low carbon steel was coated with Zn-Ni alloy from three separate baths containing the following organic compounds, and other reagents: saccharin, triethylamine and p- toluenesulfonic acid in order to compare them with each other and with the bath without organic compound. For this, was used a scanning electron microscope, energy dispersive x-ray and optical confocal microscope for surface analysis, ultra-microhardness tester to determine the dynamic hardness of the coating. The results showed that the organic compounds have altered characteristics of the deposit. It observed changes in the cathodic efficiency, in the percentage of the elements Zn and Ni in the coating, in the roughness, porosity and hardness characteristics.

Keywords: Electrodeposition; Zn-Ni alloys; Organic compounds.

¹ Engenharia química, estudante de mestrado em engenharia metalúrgica, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, UFF, Volta Redonda, RJ, Brasil.

² Química industrial, doutora em química analítica, professor adjunto III, departamento de química, Instituto de Ciências Exatas/UFF, Volta Redonda, RJ, Brasil.

³ Bacharelado em física, doutor em ciências físicas, professor adjunto IV, departamento de física, Instituto de Ciências Exatas/UFF, Volta Redonda, RJ, Brasil.

⁴ Bacharelado em química, doutor em ciências/físico-química, professor adjunto, departamento de química, Instituto de Ciências Exatas/UFF, Volta Redonda, RJ, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

As ligas Zn-Ni têm como principal aplicação a proteção catódica do aço, além de melhorar algumas propriedades mecânicas do material e aumentar a proteção contra corrosão em relação ao zinco puro [1].

Observa-se que compostos orgânicos, adicionados em pequenas quantidades em relação aos eletrólitos, em uma solução para eletrodeposição das ligas Zn-Ni, alteram as características do eletrodepósito. Eles podem influenciar no aspecto visual do material, nas propriedades mecânicas, na espessura do filme, na formação de diferentes fases de ligas Zn-Ni, na dureza do revestimento, entre outros [2].

Neste trabalho, revestiu-se um aço baixo carbono com ligas Zn-Ni por processo de eletrodeposição, fornecendo corrente constante (método galvanostático) a uma solução eletrolítica de sulfato de zinco e níquel, além de outros reagentes para auxiliar na deposição. Prepararam-se quatro soluções contendo três diferentes compostos orgânicos, e uma delas sem estes compostos. As substâncias orgânicas utilizadas foram: a sacarina, a trietilamina e o ácido p-toluenossulfônico.

O objetivo do experimento foi avaliar a influência dos compostos orgânicos nas características do depósito. Para isso, analisou-se a superfície das amostras revestidas utilizando diferentes banhos através de um microscópio eletrônico de varredura e um microscópio óptico confocal. A análise semi-quantitativa dos elementos foi determinada por um espectrômetro de dispersão de raios-x. Por fim, verificou-se a dureza dinâmica do revestimento em cada amostra utilizando um ultra-microdurômetro.

1.1 Revestimento de Zn-Ni por Eletrodeposição

As principais ligas formadas durante o processo de eletrodeposição são: $Zn_{89}Ni_1$ (fase η), $Zn_{21}Ni_5$ (fase γ), Zn_2Ni_5 (fase α), $ZnNi$ (fase β) e $Zn_{22}Ni_3$ (fase δ). Entre as fases observadas na literatura, a fase γ destaca-se como uma das fases presentes na maioria dos experimentos envolvendo eletrodeposição, seguida das fases como δ e α , que aparecem nos revestimentos com frequência menor em comparação a fase γ . As fases menos observadas são a β e η [3- 8].

As características morfológicas dos depósitos de ligas Zn-Ni são dependentes das variáveis do processo de eletrodeposição, do tipo de solução eletrolítica, técnica utilizada na eletrodeposição, característica do substrato, geometria da célula eletroquímica e eletrodos, entre outros parâmetros [3, 7, 9].

As variáveis do processo de eletrodeposição das ligas determinam a espessura do revestimento, as fases formadas e as características do revestimento (presença de trincas, aderência do revestimento ao substrato, tamanho, orientação e geometria dos grãos, porosidade, além da possível presença de substâncias como hidróxidos e óxidos). Algumas dessas variáveis podem diminuir ou aumentar a resistência do material à deformação plástica [3, 10, 11].

1.2 Influência de Compostos Orgânicos no Eletrodepósito

A adsorção dessas substâncias na superfície do substrato durante a eletrodeposição pode ocorrer através de quimiossorção ou fisiossorção, promovendo: mudanças na estrutura das ligas depositadas (como orientação e tamanho dos grãos), alteração na relação entre o sobrepotencial e a corrente elétrica aplicada, diminuição da área do substrato (eletrodo) disponível para a transferência dos cátions em solução e

impedimento da difusão dos adátomos para a superfície do eletrodo a ser depositado [12,13].

As substâncias orgânicas utilizadas em soluções eletrolíticas de sulfato/cloreto de zinco e níquel têm geralmente alto peso molecular e diferentes funções orgânicas em suas estruturas, destacando os compostos sulfurados e nitrogenados, além de conter, em sua maioria, a presença de cadeias aromáticas. A sacarina, as aminas terciárias (trietilamina, trimetilamina, trietanolamina, etc) e os ácidos orgânicos, como o p-toluenossulfônico são exemplos desses compostos orgânicos [3,14-17].

A sacarina atua como um refinador de grão ou um branqueador para eletrodeposição de nanocristais de Ni [14]. Mosavat et al [14] estudou o efeito da sacarina em uma solução eletrolítica, a fim de se obter as ligas Zn-Ni por eletrodeposição. Observou as seguintes características: somente a presença da fase γ ($Zn_{21}Ni_5$) no revestimento para diferentes concentrações de sacarina no banho, a redução do tamanho dos cristais com o aumento da concentração da sacarina, que a rugosidade da superfície dos revestimentos nanocristalinos de liga Zn-Ni diminuiu com o aumento da concentração de sacarina no banho, e quanto maior a concentração da sacarina, menor o tamanho de nanocristais obtidos.

Aminas, principalmente as terciárias, como a trietilamina, a trimetilamina e a trietanolamina podem ser usadas como agentes de complexação em banhos alcalinos, embora a taxa de deposição e a eficiência de corrente de eletrólitos contendo essas substâncias no banho sejam muito baixas. Aditivos dessa natureza são freqüentemente utilizados em banhos para obtenção de ligas de Zn por eletrodeposição, melhorando as propriedades do revestimento e refino no tamanho de grão [14,15,17]. Revindran et al [15] estudou a influência da trietanolamina em banhos de sulfato de Zn/Ni para obtenção de ligas Zn-Ni por eletrodeposição. Obteve como resultado: aumento da eficiência de corrente catódica com o aumento da densidade de corrente aplicada utilizando a trietanolamina (TEA) em comparação a solução sem o aditivo; na ausência de TEA, o revestimento ficou uniforme de cor cinza escuro; na presença e com o aumento da concentração do composto orgânico foi obtido um revestimento uniforme e suave; os eletrodepósitos obtidos na sua ausência exibiram cristais maiores. Concluiu que a liberação de hidrogênio foi suprimida pelo TEA e, assim, a eficiência de corrente foi aumentada para a deposição da liga.

Os ácidos orgânicos, com características semelhantes ao ácido p-toluenossulfônico, são utilizados, assim como as aminas, em soluções eletrolíticas para deposição de metais, como as ligas de Zn, influenciando nas características do revestimento [13, 16]. Lehmberg et al [16] estudou a composição e a estrutura de uma camada fina de Zn-Ni eletrodepositada sobre o Fe utilizando o p-toluenossulfônico. Verificou que o depósito de liga Zn-Ni conteve relativamente alto teor de Ni na interface substrato/depósito, sendo esse efeito incrementado com a diminuição da densidade de corrente. Analisou também que a descarga do Ni no início da deposição foi maior que o Zn, sendo que essa tendência foi invertida à medida que o depósito cresceu e a superfície do catodo ficou toda recoberta. Concluiu que os revestimentos foram compostos da fase $Zn_{21}Ni_5$ (fase γ).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A Tabela 1 mostra as quatro soluções eletrolíticas utilizadas no experimento:

Tabela 1. Composição das soluções utilizadas no experimento

REAGENTES	SOLUÇÃO 1 (M)	SOLUÇÃO 2 (M)	SOLUÇÃO 3 (M)	SOLUÇÃO 4 (M)
ZnSO ₄ .7H ₂ O	0,2	0,2	0,2	0,2
NiSO ₄ .7H ₂ O	0,2	0,2	0,2	0,2
H ₂ SO ₄	0,01	0,01	0,01	0,01
Na ₂ SO ₄	0,4	0,4	0,4	0,4
H ₃ BO ₃	0,16	0,16	0,16	0,16
Sacarina	-	0,01	-	-
Trietilamina	-	-	0,01	-
Ácido p-toluenossulfônico	-	-	-	0,01

O aço utilizado foi o NBR6665 (Tabela 2). Foram cortados corpos de prova com 4 cm² (2x2cm) de área para acomodação na célula eletrolítica. O aço tem espessura de 0,27 mm. A superfície foi preparada com polimento, utilizando lixa de carbeto de silício.

Tabela 2. Composição do aço NBR6665

	C	Mn	P	S	Si	Cu	Ni	Cr	Al
COMPOSIÇÃO QUÍMICA (%)	0,13	0,60	0,02	0,03	0,02	0,20	0,15	0,10	0,20

A célula eletrolítica comporta 100 mL, possuindo compartimentos para conexão dos eletrodos de trabalho, contra-eletródo e referência. Neste experimento foram utilizados: o aço (catodo), o zinco (anodo) e Ag/AgCl (referência).

Os experimentos foram feitos em triplicata utilizando um galvanostato da marca Micro Química. Utilizaram-se correntes de 40, 25 e 10 mA/cm² com tempos de 10 e 20 min de eletrodeposição, a fim de depositar as ligas sobre o aço em áreas de 1cm² (circular).

Para a análise do revestimento foram utilizados um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) EVO MA10 da ZEISS com filamento LaB₆ e com espectrômetro de dispersão de raios-x (EDS) acoplado. As imagens da topografia em 3D foram obtidas através de Microscópio Óptico Confocal Interferométrico DCM 3D da LEICA. A dureza dinâmica foi determinada utilizando um Ultra-microdurômetro DUH-211 da SHIMADZU com indentador Vickers.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Densidade de Corrente e Tempo de Deposição

Densidades de corrente de 25 e 40 mA/cm² aplicadas nas diferentes soluções durante 10 e 20 min promoveram a formação de um revestimento de cor preta e muito poroso, independente da solução. Com a densidade de corrente de 10 mA/cm² por 10 min extinguiu-se a porosidade, mas o tempo foi insuficiente para se obter um depósito uniforme em toda a superfície. Após o aumento do tempo para 20 min chegou-se ao melhor resultado em termos de qualidade no depósito. Todas as amostras foram obtidas com esses parâmetros (10 mA/cm² e tempo de depósito de 20 min). O aspecto visual variou com o tipo de banho utilizado (Tabela 3):

Tabela 3. Aspecto visual do revestimento

	SEM COMPOSTO ORGÂNICO	SACARINA	TRJETILAMINA	P-TOLUENOSSULFÔNICO
CARACTERÍSTICA VISUAL DO REVESTIMENTO	Branco com bordas pretas em forma “denteada”	Todo preto	Acinzentado com pontos pretos e bordas pretas grossas	Branco/cinza claro com bordas pretas e finas

3.2 Determinação da Massa do Revestimento

Fazendo a diferença entre a massa do aço antes e depois do revestimento para as amostras obtidas das 4 soluções (cada uma delas em triplicata, resultando em um total de 12 pesagens) obteve-se o resultado descrito na Tabela 4:

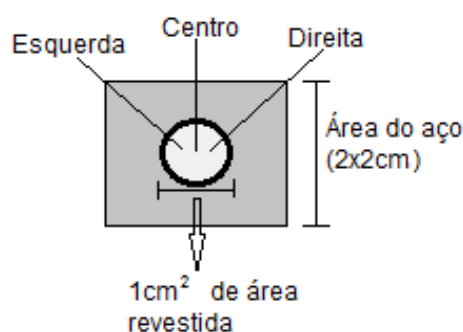
Tabela 4. Massa dos revestimentos

	SEM SUBSTÂNCIA ORGÂNICA	SACARINA	TRJETILAMINA	P-TOLUENOSSULFÔNICO
MASSA DO REVESTIMENTO (g)	0,0043	0,0039	0,0038	0,0036

A Tabela 4 mostra como os compostos orgânicos influenciaram na eficiência do depósito. Observa-se que a amostra sem aditivo resultou em maior massa de revestimento, evidenciando a influência dos compostos orgânicos no processo de inibição ao eletrodepósito. O ácido p-toluenossulfônico no banho acarretou na formação de um revestimento de menor massa, provavelmente por ter sido o mais influente na diminuição da eficiência catódica.

3.3 Determinação Semi-quantitativa dos Elementos

Analísaram-se 3 diferentes pontos de cada uma das 4 amostra - região central, entre o centro e a borda direita, e entre o centro e a borda esquerda (Figura 1).

**Figura 1.** Esquema do aço revestido com liga Zn-Ni.

As massas de Zn e Ni no revestimento foram obtidas pela média dos 3 pontos da amostra, determinadas de forma semi-quantitativa pelo EDS. O resultado das análises está na Tabela 5:

Tabela 5. análise das amostras no EDS

Amostras	Massa de Zn (%)	Massa de Ni (%)
Sem composto orgânico	91	9
Sacarina	96	4
Trietilamina	92	8
Ácido p-toluenossulfônico	93	7

As substâncias orgânicas inibiram a difusão dos cátions de Ni^{2+} para a superfície do catodo com posterior redução a metal. Na Tabela 5, isso fica evidente pela maior porcentagem de Ni da amostra sem composto orgânico. Das substâncias orgânicas, a que menos influenciou na inibição da difusão do Ni foi a trietilamina. A adição do Ni melhora o revestimento em termos de proteção contra corrosão [18]. Portanto, nesse aspecto, a sacarina pode ser considerada o pior composto, pois a porcentagem de Ni foi a menor entre todas as amostras. A diferença na porcentagem de Zn e Ni em cada amostra evidencia que houve a formação de diferentes fases das ligas Zn-Ni no revestimento.

3.4 Análise da Superfície

A Figura 2 mostra a comparação entre as imagens da região central das 4 amostras. Essas imagens foram obtidas com aumento de cerca de 3.000 vezes e com detector de elétrons secundários.

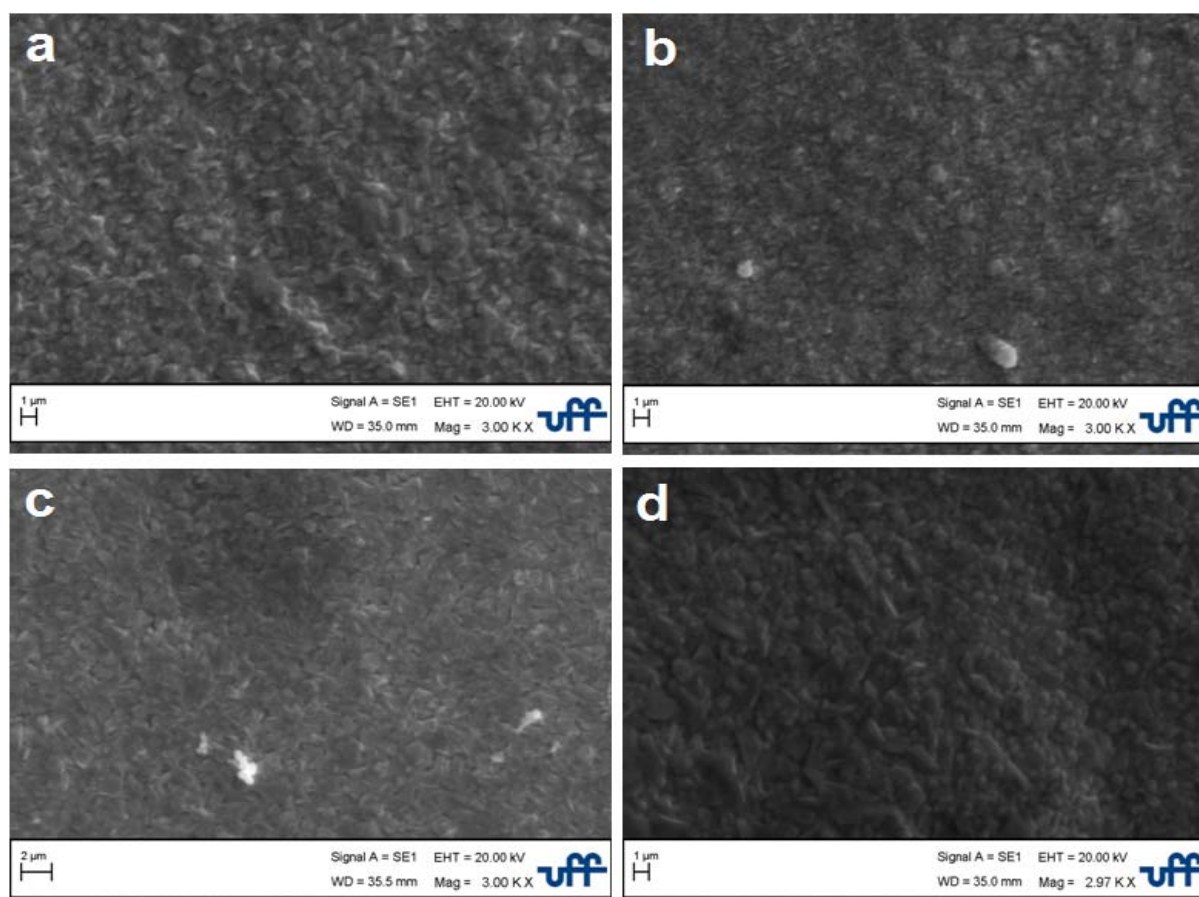


Figura 2. Comparação das amostra do MEV; sem composto orgânico (a), sacarina (b), trietilamina (c), ácido p-toluenossulfônico (d).

Na Figura 2, observa-se que a amostra sem composto orgânico (a) apresenta uma geometria mais irregular, com grãos orientados em direções distintas em comparação as outras amostras (principalmente a sacarina e a trietilamina). Com a sacarina (b) formaram-se grãos nodulares. A trietilamina (c) no banho promoveu à formação de um revestimento mais uniforme em comparação as outras amostras. Por fim, o ácido p-toluenossulfônico (d) resultou em um revestimento com grãos irregulares, assim como a amostra (a), mas com a presença de pequenos grãos esféricos.

3.5 Análise Topográfica

As imagens da topografia em 3D da região central das 4 amostras obtidas pelo microscópio óptico confocal estão na Figura 3.

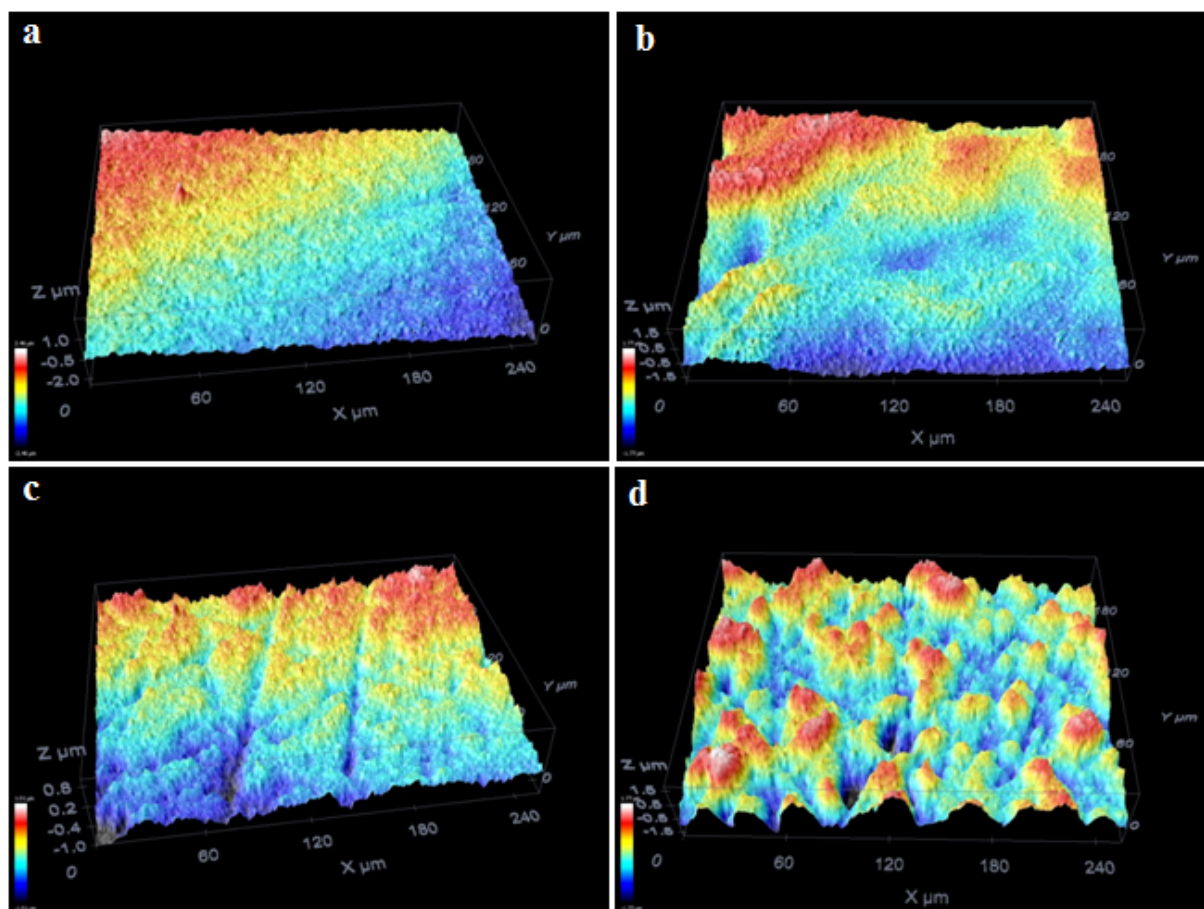


Figura 3. Comparação das amostras no confocal; sem composto orgânico (a), sacarina (b), trietilamina (c), ácido p-toluenossulfônico (d).

A amostra obtida sem a presença de composto orgânico (a) apresentou a uma topografia mais regular, praticamente plana e sem falhas de revestimento. O ácido p-toluenossulfônico (d) na solução promoveu a formação de um revestimento com topografia muito irregular, com elevada porosidade e rugosidade. A sacarina (b) resultou na formação de um revestimento com características mais próximas da amostra sem composto orgânico, apresentando poucas falhas de revestimento, mas com uma ondulação aparente. A trietilamina (c) no banho acarretou na formação de um depósito com muitas falhas (riscos verticais), possivelmente orientados pelas marcas de polimento do aço; verifica-se uma porosidade e rugosidade acentuadas,

mas em proporção muito menor em comparação ao ácido p-toluenossulfônico (d). Os compostos que resultaram em falhas mais acentuadas foram os que apresentarem menor eficiência catódica (Tabela 4), ou seja, inibiram o processo de eletrodeposição. Além disso, a trietilamina e o ácido p-toluenossulfônico (que apresentaram superfícies irregulares) também resultaram na formação de porcentagens próximas de Zn e Ni no revestimento (Tabela 5). Observa-se que, à medida que se aumenta a inibição ao processo de eletrodeposição, aumenta-se a liberação de hidrogênio no catodo, resultando no aumento da porosidade e falhas no revestimento.

3.6 Características da Dureza Dinâmica

Utilizando o ultra-microdurômetro, com taxa de 0,153mN/s, carga e tempo máximo de carregamento de 50mN e 20s respectivamente, foi possível obter a profundidade máxima de indentação e consequente dureza dinâmica Vickers (DHV) das 4 amostras, além do substrato (aço), medidas em 3 pontos distintos, como na Figura 1.

Tabela 6. Dureza dinâmica e profundidade máxima de indentação

SUPERFÍCIE	SOLUÇÃO ELETROLÍTICA	DHV (mN/μm²)	PROFUNDIDADE MÁXIMA (μm)
Zn-Ni	Sem composto orgânico	37,96	2,27
	Com sacarina	36,37	2,33
	Com trietilamina	40,56	2,20
	Com p-toluenossulfônico	50,28	1,98
SEM REVESTIMENTO (AÇO)		34,33	2,40

Na Tabela 6, observa-se que as amostras revestidas com Zn-Ni, independente da solução eletrolítica, têm maior dureza dinâmica em comparação ao aço baixo carbono NBR6665.

Entre as superfícies com revestimento, aquela obtida com ácido p-toluenossulfônico apresentou maior dureza. Na Figura 2 (d), observa-se a formação de grãos irregulares e com orientações distintas, que dificultam o movimento de discordância, aumentando a dureza do material, além disso, existe a presença de pequenos grãos esféricos (maior área de contorno de grão), influenciando também na dificuldade de movimentação de discordâncias. A Figura 2 (b) mostra a superfície da sacarina composta de grãos nodulares (diferentemente das outras amostras), o que favorece o processo de deformação em comparação aos grãos de geometrias irregulares e direções distintas, já que facilita a movimentação de discordâncias. Outro fator muito influente no processo de deformação é a fase formada; ligas Zn-Ni geralmente formam estruturas CCC, CFC e HC. Na Tabela 5 fica evidente a formação de diferentes fases em função dos compostos orgânicos, já que a análise semi-quantitativa resultou em diferentes frações de Zn e Ni no revestimento. A profundidade máxima de indentação atingida no revestimento obtido através da solução com ácido p-toluenossulfônico foi a menor, e com a sacarina foi a maior, sendo que a profundidade de indentação é inversamente proporcional a dureza dinâmica.

4 CONCLUSÃO

A densidade de corrente que promoveu o melhor depósito foi a de 10 mA/cm² em comparação as correntes de 25 e 40 mA/cm², pois resultou em um revestimento com aspecto visual superior, menos porosidade e mais uniformidade. Verificou-se que a liberação de hidrogênio foi suprimida, melhorando a eficiência do eletrodepósito.

Entre os compostos utilizados nos banhos, o ácido p-toluenossulfônico gerou um revestimento visualmente mais uniforme, com menos pontos pretos e uma borda preta menos espessa.

A eficiência no depósito foi diminuída pela adição dos compostos orgânicos (Tabela 4), destacando o ácido p-toluenossulfônico, que promoveu a formação de menos massa.

Os compostos orgânicos inibiram mais a deposição do Ni em comparação a amostra sem composto orgânico (Tabela 5). A sacarina no banho acarretou em um depósito com a maior porcentagem de Zn, o que gera uma menor proteção catódica, já que a adição do Ni em proporções maiores melhora a proteção contra corrosão.

No MEV (Figura 2) observou-se um revestimento de melhor qualidade (mais compacto) para a trietilamina. No entanto, é desejável um revestimento com grãos nodulares - como aquele resultante da sacarina em solução - em detrimento de grãos com geometrias irregulares.

O revestimento com topografia mais regular foi obtido da solução sem composto orgânico (Figura 3). O ácido p-toluenossulfônico resultou em uma superfície muito irregular, com grande rugosidade e porosidade.

O ácido p-toluenossulfônico em solução resultou em um depósito com maior dureza dinâmica. A sacarina acarretou em um revestimento com a menor dureza dinâmica entre as amostras analisadas.

REFERÊNCIAS

- 1 El Hajjami A, Gigandet MP, De Petris-Wery M, Catonne JC, Duprat JJ, Thierry L, et al. Characterization of thin Zn–Ni alloy coatings electrodeposited on low carbon steel. *Applied Surface Science*. 2007;254:480-489.
- 2 Lowenheim FA. *Modern Electroplating*. John Wiley & Sons. 1974;3:377-415.
- 3 Gnanamuthu RM, Mohan S, Saravanan G, Chang WL. Comparative study on structure, corrosion and hardness of Zn–Ni alloy deposition on AISI 347 steel aircraft material. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012;513:449-454.
- 4 Petrauskas A. Study of phase composition of Zn–Ni alloy electrodeposited in acetate-chloride electrolyte at a temperature of 50°C. *Electrochimica Acta*. 2006;51:4204-4209.
- 5 Chang LM, Chen D, Liu JH, Zhang RJ. Effects of different plating modes on microstructure and corrosion resistance of Zn–Ni alloy coatings. *Journal of Alloys and Compound*. 2009;479: 489–493.
- 6 Hammami O, Dhouibi L, Triki E. Influence of Zn–Ni alloy electrodeposition techniques on the coating corrosion behaviour in chloride solution. *Surface & Coatings Technology*. 2009;203:2863–2870.
- 7 Mortaga M, Abou-Krishna. Electrochemical studies of zinc–nickel codeposition in sulphate bath. *Applied Surface Science*. 2005;252:1035–1048.
- 8 Byk TV, Gaevskaya TV, Tsybulskaya LS. Effect of electrodeposition conditions on the composition, microstructure, and corrosion resistance of Zn–Ni alloy coatings. *Surface & Coatings Technology*. 2008;202:5817–5823.
- 9 Miranda FJ, Barcia E, Diaz SI, Mattos QR, Wiart R. Electrodeposition of Zn–Ni alloys in sulfate electrolytes. *Electrochimica Acta*. 1996;41(718):1041-1049.

- 10 Chitharanjan AH, Venkatakrishna K, Eliaz N. Electrodeposition of Zn–Ni, Zn–Fe and Zn–Ni–Fe alloys. *Surface & Coatings Technology*. 2010;205:2031–2041.
- 11 Szczygiel B, Laszczynska A, Tylus W. Influence of molybdenum on properties of Zn–Ni and Zn–Co alloy coatings. *Surface & Coatings Technology*. 2010;204:1438–1444.
- 12 Cardoso LJB. Estudo comparativo do efeito dos aditivos orgânicos ENSA-6 e Ronastan TP-SR na eletrodeposição de estanho a partir de banhos ácidos sobre aço [dissertação de mestrado]. Volta Redonda: Universidade Federal Fluminense; 2010.
- 13 Oliveira EM. Desenvolvimento de banhos ácidos na presença de poliálcoois para eletrodeposição de liga de Zn–Ni. Caracterização eletroanalítica do processo de deposição e caracterização química, física e morfológica dos filmes de Zn–Ni [tese de doutorado]. São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, São Carlos; 2008.
- 14 Mosavat SH, Bahrololoom ME, Shariat MH. Electrodeposition of nanocrystalline Zn–Ni alloy from alkaline glycinate bath containing saccharin as additive. *Applied Surface Science*. 2011;257: 8311–8316.
- 15 Ravindran V, Muralidharan VS. Zinc-Nickel alloy electrodeposition – influence of triethanolamine. *Portugaliae Electrochimica Acta*. 2007;25:391-399.
- 16 Lehmborg CE, Lewis DB, Marshall GW. Composition and structure of thin electrodeposited zinc–nickel coatings. *Surface & Coatings Technology*. 2005;192:269-277.
- 17 Suneesh PV, Satheesh TG, Ramachandran T. Electrodeposition of aluminium and aluminium-copper alloys from a room temperature ionic liquid electrolyte containing aluminium chloride and triethylamine hydrochloride. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. 2013;20(9):909-916.
- 18 Brenner A. *Electrodeposition of Alloys – Principles and Practice*. New York: Academic Press; 1963.