



ELETRODEPOSIÇÃO PULSADA DE UMA LIGA ZN-LA¹

*Natal Nerímio Regone²
Sheila Natalia Lump³
Ricardo Marques Barreiros²
Margarita Ballester³*

Resumo

O objetivo desta pesquisa foi fazer um estudo comparativo da eletrodeposição de uma liga Zn-La através da corrente pulsada e contínua. Neste trabalho utilizou-se uma solução eletrolítica básica de óxido de zinco e de sal de lantânio. A composição química dos filmes eletrodepositados foi analisada por espectroscopia de energia dispersiva (EDS). As propriedades eletroquímicas dos filmes foram avaliadas em solução salina através da técnica de polarização potenciodinâmica. Os resultados mostraram que os depósitos feitos por corrente pulsada tiveram maior teor de lantânio, e taxa de corrosão relativamente baixa quando comparada à corrente contínua.

Palavras-Chave: Eletrodeposição; Zinco; Lantânio; Pulsado.

PULSED ELECTRODEPOSITION OF ZN-LA ALLOY

Abstract

The aim of this work was to compare electrodeposition of Zn-La alloy through pulsed and direct current. This research used an electrolytic solution of zinc oxide and lanthanum salt. Chemical composition of deposited films was analyzed by energy dispersive X-ray (EDX). Electrochemical properties of films were evaluated in salt solution through potentiodynamic polarization. The results showed films deposited by pulsed current with higher content of lanthanum, and corrosion rate low when compared to direct current.

Key words: Electrodeposition; Zinc; Lanthanum; Pulsed.

¹ *Contribuição técnica ao 66º Congresso Anual da ABM, 18 a 22 de julho de 2011, São Paulo, SP, Brasil.*

² *PhD UNESP*

³ *PhD UNICAMP*

1 INTRODUÇÃO

Este trabalho pesquisou um processo de eletrodeposição em uma amostra de aço carbono. A eletrodeposição foi feita através de um retificador que opera em corrente contínua ou pulsada. A corrente pulsada foi ajustada pelo ciclo de trabalho, onde de acordo com o ciclo usado especificou-se o tempo que a corrente ficou ligada e desligada. A solução eletrolítica usada no banho de deposição é composta por sal de óxido de lantânio, óxido de zinco e hidróxido de sódio.

O objetivo desta pesquisa foi depositar por corrente pulsada e contínua um filme composto de Zn-La sobre um substrato de aço. Quantificou-se a quantidade de lantânio no filme por EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva) no MEV (microscópio eletrônico de varredura). Determinou-se a resistência a corrosão da camada Zn-La através da técnica de polarização potenciodinâmica. E verificou-se a morfologia do filme formado por microscopia eletrônica de varredura e por microscopia óptica.

O zinco tem como característica mais importante a sua resistência à corrosão, que ocorre em virtude de sua camada protetora. A camada que se formou sobre o substrato foi bem aderente. Esta camada formou com o substrato de ferro um anodo (que foi o eletrodo de dissolução), e o substrato de ferro foi o catodo. Com a camada de zinco sobre o substrato de aço ou ferro ocorreu a dissolução do zinco, e o substrato metálico não sofreu corrosão.⁽¹⁾

O zinco é um dos elementos mais utilizados para a proteção de um aço. O Zn tem grande aplicabilidade porque atua como o anodo sujeito à corrosão, tem baixo custo, e é facilmente depositado por eletrodeposição ou por imersão a quente.^(2,3) Na indústria a eletrodeposição do Zn é realizada em eletrólito com alta concentração de sulfato e cloreto, fato este que permite a utilização de altas densidades de corrente (acima de 100 A/dm²).⁽⁴⁾

A eletrodeposição apresentou como vantagens a determinação: estequiométrica do banho, da nucleação e crescimento cristalino da liga formada, espessura do filme formado, condições de operação, controle da temperatura do processo, e por ser economicamente viável em virtude de ser um processo relativamente barato e de fácil operação.⁽⁵⁾

A técnica de corrente pulsada tem por base a relação tempo “on” (t_{on}) e tempo “off” (t_{off}). O tempo “on” ocorre quando a corrente está ligada gerando o pulso de corrente; no tempo “off” a corrente do retificador está desligada fazendo com que o pulso de corrente vá a zero.⁽⁶⁾ Neste processo, define-se o ciclo de trabalho (CT) como a razão

$$CT = (t_{on}/t_{on} + t_{off}) \quad \text{equação (1)}$$

e a corrente média

$$i_m = i_{pico} * CT \quad \text{equação (2)}$$

As ligas compostas por Zn-Ni têm grande aplicabilidade devido à sua resistência a corrosão e à sua baixa fragilização no substrato por hidrogênio. Pois o hidrogênio diminuiu a ductilidade do aço, e pode vir a gerar falha por fragilização quando o metal é tensionado. O revestimento de Zn-Ni surge como substituto ao

cádmio, pelo fato de prejudicar o meio-ambiente, fazer mal à saúde, e por razões legislativas ambientais.⁽⁷⁾

Ashassi-Sorkhabi, Moradi-Haghighi e Hosseini⁽⁸⁾ verificaram o efeito dos elementos terras raras (Ce, La) em um banho sem fonte de corrente elétrica na deposição de Ni-P. Neste trabalho constatou-se que os elementos terras raras usados em deposição de banhos podem aumentar a taxa de deposição comparando-se com um banho sem terras raras. Com a presença de terras raras pode-se conseguir a diminuição da evolução do hidrogênio no substrato. Os elementos Ce e La refinaram a microestrutura do filme e produziram uma camada lisa. A presença de fósforo no filme depositado diminuiu um pouco pela adição dos elementos terras raras.

Em um estudo comparativo das ligas Zn-Al e de Zn puro avaliou-se o efeito da corrosão atmosférica associada com a perda de massa com o tempo. Constatou-se que após 5 anos de exposição atmosférica o grau de corrosão da camada de Zn puro chega a ser 4,7 vezes maior que o filme de Zn-Al. As imagens morfológicas da microscopia eletrônica de varredura revelaram que ocorreu um ataque localizado nas regiões interdendríticas que são ricas em zinco.⁽⁹⁾

2 MATERIAL E MÉTODOS

As amostras utilizadas neste trabalho foram de aço comercial zincado, 2X2 cm². As amostras foram decapadas em uma solução de ácido hidrocloreto 40% em volume durante 30 segundos, em seguida foram lavadas em água destilada, depois neutralizadas em solução 1M de NaOH. Após estas etapas, a amostra foi colocada no banho eletrolítico com agitação mecânica. A composição da solução foi de: 135g/l de NaOH, 6 g/l de La₂O₃, 14 g/l de ZnO.

Os contra-eletrodos utilizados na eletrodeposição foram compostos de duas placas de Zn (5,5 cmX19,4 cmX1,4 cm). Os depósitos foram feitos à temperatura ambiente. Na tabela 1 estão apresentadas as condições de deposição das amostras. O ensaio de polarização foi efetuado através de um potenciostato EG&G263 e uma célula com três eletrodos. Uma lâmina de platina foi usada como contra-eleto, o eletrodo de referência foi de calomelano saturado. A solução de análise foi NaCl 3,33% em peso.

Tabela 1. Parâmetros utilizados no processo de Eletrodeposição dos filmes de Zn-La

| Amostra | Ciclo de Trabalho (%) | j (mA/cm ²) | T (°C) |
|-----------|-----------------------|-------------------------|--------|
| C5-CC | 100 | 20,00 | 22 |
| C2-CP 90% | 90 | 21,00 | 20 |
| C1-CP 80% | 80 | 21,00 | 20 |
| C3-CP 70% | 70 | 20,00 | 21 |

Onde, CC=corrente contínua e CP=corrente pulsada

A análise eletroquímica foi realizada à temperatura ambiente. A área de análise das amostras foi de 1 cm². Antes do início do ensaio de polarização, as amostras ficaram imersas por 10 minutos para estabilização do potencial de corrosão (E_{corr}).

Os testes de polarização tiveram uma taxa de varredura de 5mV/min, do potencial inicial de -1200mVSCE a -900mVSCE. As imagens superficiais dos filmes depositados sobre o substrato de aço foram obtidas através de elétrons secundários e a porcentagem de lantânio determinou-se através da técnica de EDS em um

microscópio eletrônico de varredura modelo Jeol JXA 840a no DEMA/FEM/UNICAMP. As imagens ópticas foram obtidas pelo microscópio óptico modelo DM 2500M.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As curvas de polarização dos revestimentos de Zn-La obtidas pelo método potenciodinâmico são apresentadas na Figura 1.

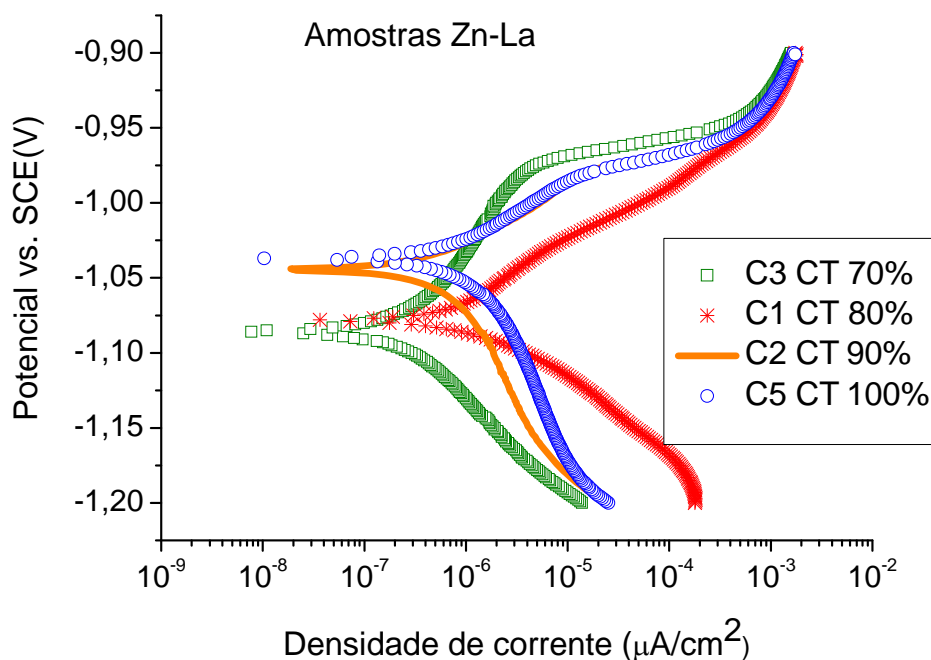


Figura 1. Curvas de polarização dos revestimentos Zn-La.

Através da figura 1, pela extrapolação da curva de Tafel obtiveram-se os valores da taxa de corrosão (i) e de potencial de corrosão (E) das amostras, que estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Valores de Potencial de corrosão e de Taxa de Corrosão das amostras de Zn-La

| Amostra | E (V) | i ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) |
|-----------|---------|-----------------------------------|
| C5-CC | -1,037 | 1,2 |
| C2-CP 90% | -1,044 | 0,6 |
| C1-CP 80% | -1,078 | 1,1 |
| C3-CP 70% | -1,086 | 0,3 |

Pelos valores de potencial de corrosão, a amostra que mostrou potencial mais nobre foi a amostra C5 processada por corrente contínua.

Entre as amostras depositadas pela corrente pulsada, a amostra processada com ciclo de trabalho de 90% teve maior rendimento por apresentar potencial de corrosão mais nobre.

3.1 Imagens Óticas dos Filmes de Zn-La

Foram feitas imagens óticas da região central dos revestimentos de Zn-La e estão apresentadas a seguir.

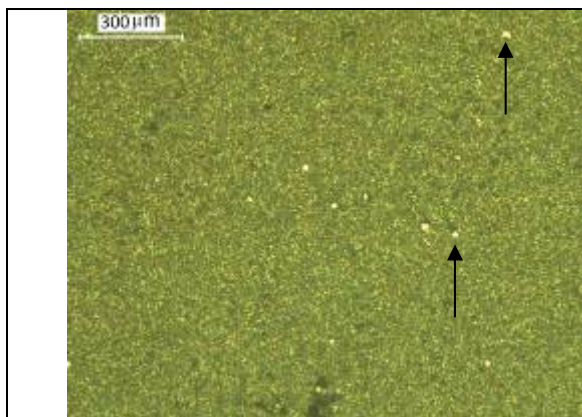


Figura 2. Imagem ótica com ampliação de 50X da superfície da amostra C5 depositada por corrente contínua com poucos pontos de corrosão localizada indicados pelas setas

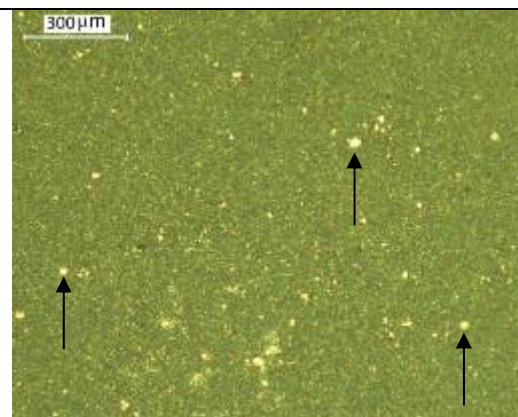


Figura 3. Imagem ótica com ampliação de 50X da superfície da amostra C2 depositada por corrente pulsada com ciclo de trabalho de 90% com poucos pontos de corrosão localizada indicados pelas setas

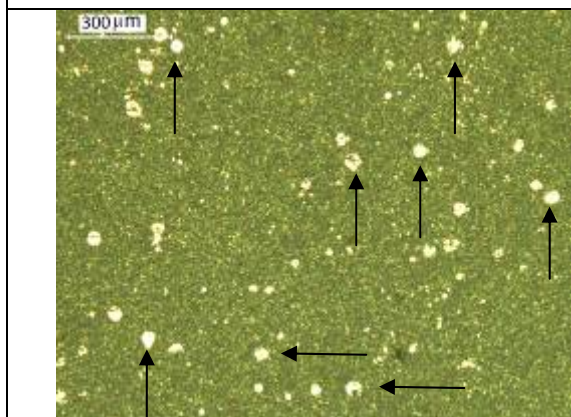


Figura 4. Imagem ótica com ampliação de 50X da superfície da amostra C1 depositada por corrente pulsada com ciclo de trabalho de 80% com pontos de corrosão localizada indicados pelas setas

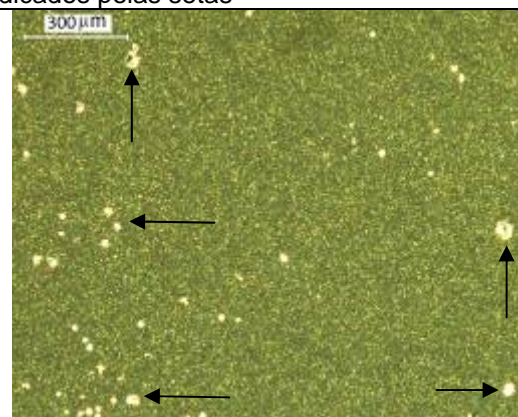


Figura 5. Imagem ótica com ampliação de 50X da superfície da amostra C3 depositada por corrente pulsada com ciclo de trabalho de 70% com alguns pontos de corrosão localizada indicados pelas setas

As imagens óticas apresentam a vantagem de mostrar os defeitos e características do filme na região central da área exposta à corrosão. As amostras que tiveram maior número de pontos brancos (C1 e C3) estão associadas a um potencial de corrosão mais corrosivo (menos nobre). Estes pontos brancos provavelmente estão associados ao processo corrosivo da solução salina sobre o filme de Zn-La.

3.2 Composição Química dos Filme Zn-La Obtida por EDS

A composição química das amostras está apresentada na Tabela 3.

Tabela 3. Composição química das amostras depositadas por corrente pulsada e contínua

| Amostra | Ciclo de Trabalho | % em peso de La | % em peso de Fe | % em peso de Zn |
|---------|-------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| C1 | 80% | 0,86 | 3,75 | 95,39 |
| C2 | 90% | 3,40 | 3,88 | 92,72 |
| C3 | 70% | 0,00 | 4,03 | 95,97 |
| C5 | 100% | 0,36 | 3,65 | 95,99 |

Quando foi usado um ciclo de trabalho de 90% verifica-se maior porcentagem em peso de lantânio no filme depositado por corrente pulsada. O ciclo de trabalho de 70% não mostra-se eficiente para conseguir lantânio em um filme que foi eletrodepositado por corrente pulsada em uma solução ZnLa.

O resultado da amostra C2 mostra que o fato de se conseguir um filme com alto teor de lantânio gera um filme com baixo teor de zinco. O alto teor de lantânio na amostra C2 depositada por corrente pulsada levou a amostra ter um potencial de corrosão mais nobre, de acordo com a Tabela 2.

3.3 Imagens de Microscopia Eletrônica dos Filmes de Zn-La

Foram feitas as imagens de microscopia eletrônica com aumento de 200 vezes obtidas por elétrons secundários para determinar a morfologia topográfica dos filmes de Zn-La, e são apresentadas a seguir.

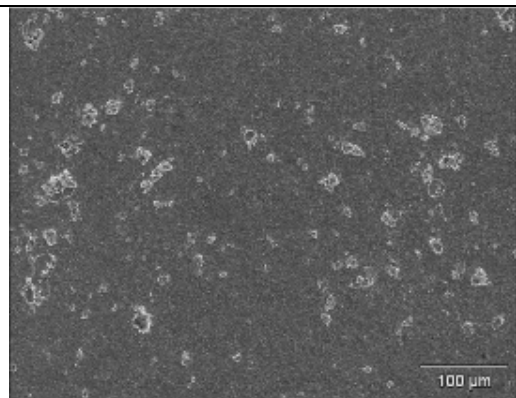


Figura 6. Imagem da amostra C5 processada por corrente contínua em aumento de 200X mostrando um filme não uniforme e com alguns defeitos.

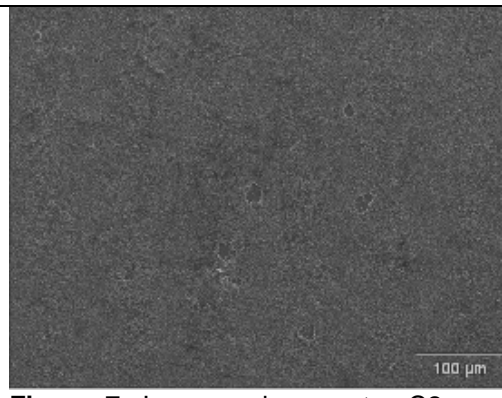


Figura 7. Imagem da amostra C2 processada por corrente pulsada em ciclo de trabalho de 90% mostrando um filme mais uniforme.

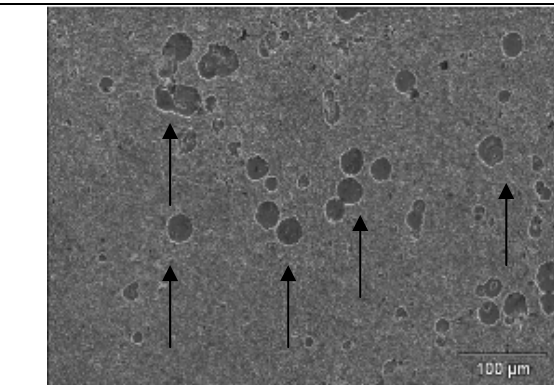


Figura 8. Imagem da amostra C1 processada por corrente pulsada em ciclo de trabalho de 80% mostrando um filme com algumas cavidades indicadas pelas setas.

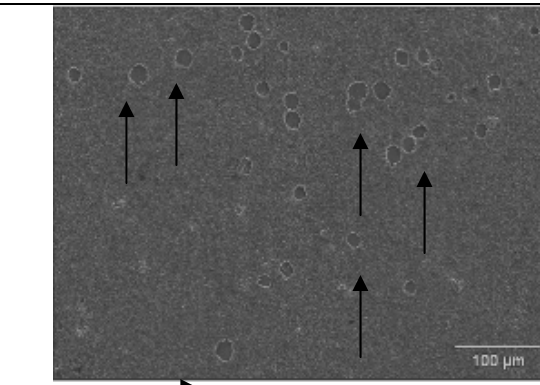


Figura 9. Imagem da amostra C3 processada por corrente pulsada em ciclo de trabalho de 70% mostrando um filme com algumas cavidades indicadas pelas setas.

O pulso de corrente de 90% forma um filme mais uniforme com poucas cavidades na superfície externa da camada de Zn-La. As camadas de Zn-La processadas com pulso de corrente de 70 e 80% geram mais cavidades sobre a camada de Zn-La. A camada produzida por corrente contínua forma um filme mais heterogêneo.

Associando-se o potencial de corrosão com as imagens de microscopia eletrônica constata-se que a amostra que teve potencial de corrosão menos nobre (amostra C3) apresenta uma imagem com algumas cavidades que podem ser oriundas de corrosão localizada.

Entre as amostras eletrodepositadas por corrente pulsada, a amostra C2 de potencial de corrosão mais nobre apresenta uma imagem superficial homogênea, indicando um processo de corrosão pouco profundo.

As próximas imagens mostram as estruturas cristalinas dos filmes de ZnLa formados sobre os substratos metálicos.

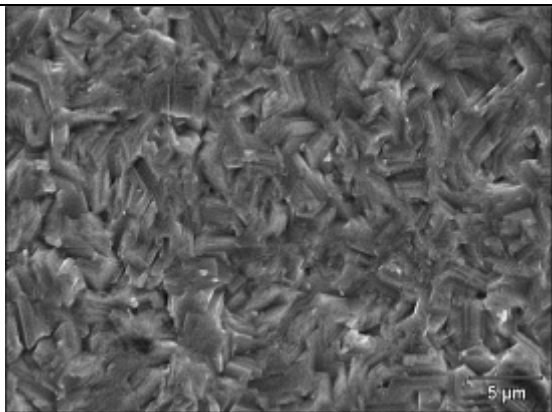


Figura 10. Fotografia em aumento de 3000 vezes da estrutura do filme de ZnLa (amostra C5) depositado por corrente contínua mostrando um aspecto sem formação definida.

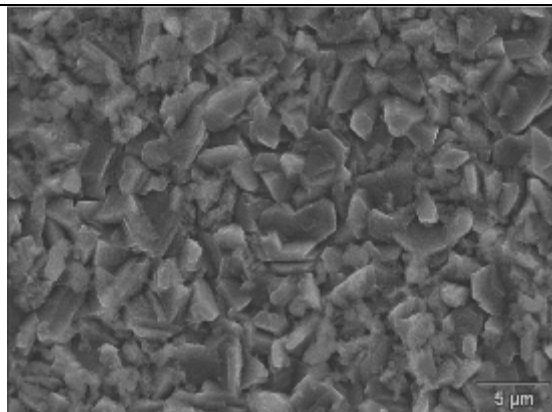


Figura 11. Fotografia em aumento de 3000 vezes da estrutura do filme de ZnLa (amostra C2) depositado por corrente pulsada com ciclo de trabalho de 90% mostrando um aspecto com formação retilínea.

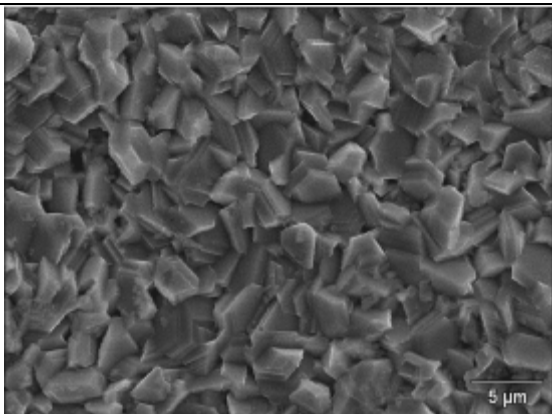


Figura 12. Fotografia em aumento de 3000 vezes da estrutura do filme de ZnLa (amostra C1) depositado por corrente pulsada com ciclo de trabalho de 80% mostrando um aspecto com formação retilínea.

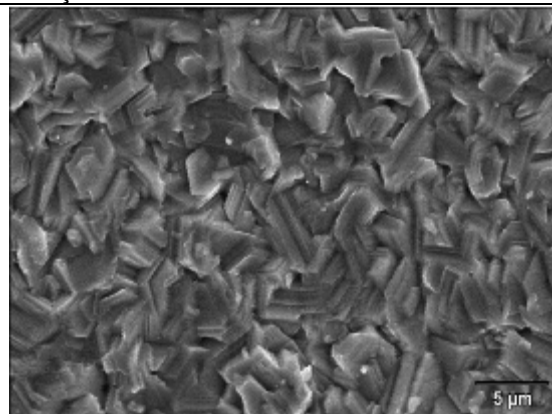


Figura 13. Fotografia em aumento de 3000 vezes da estrutura do filme de ZnLa (amostra C3) depositado por corrente pulsada com ciclo de trabalho de 70% mostrando um aspecto com formação retilínea.

Nota-se em aumento de 3000 vezes a formação cristalina do filme de Zn-La. Sua estrutura é semelhante a cubos que tiveram um crescimento aleatório. A



estrutura da amostra feita em corrente contínua não está muito retilínea, quando compara-se às estruturas dos filmes processados com corrente pulsada.

4 CONCLUSÃO

Quando se realizou o processo de eletrodeposição pulsado com ciclo de trabalho mais alto, obteve-se uma amostra que apresentou um potencial de corrosão mais nobre.

Pelas imagens ópticas notou-se que o processo corrosivo estava nas amostras que tinham potencial de corrosão menos nobre.

Quando se processou uma deposição por corrente pulsada mostrou a vantagem de obter um filme com alto teor de lantânio. O maior teor de lantânio na amostra feita por corrente pulsada gerou um filme mais resistente a corrosão. O processo feito em corrente contínua não mostrou alta eficiência de deposição de lantânio.

As imagens de microscopia eletrônica mostraram características morfológicas do filme crescido através de eletrodeposição por corrente pulsada e contínua.

Agradecimentos

À Fundunesp pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- 1 DETTNER, H.W., Galvanotécnica Prática. Zinco. Tradução Peter Albert Foldes. São Paulo: Ed. Polígono S.A., 1973.
- 2 YOUSSEF, KH.M.S., KOCH, C.C., FEDKIW, P.S., Improved corrosion behavior of nanocrystalline zinc produced by pulse-current electrodeposition, Corrosion Science, v. 46, p. 51-64, 2004.
- 3 RIVEROS, G.; GOMEZ, H.; HENRQUEZ, R.; SCHREBLER, R.; MAROTTI, R.E.; DALCHIELE, E.A., Electrodeposition and characterization of ZnSe semiconductor thin films, Solar Energy Materials & Solar Cells, v. 70, p. 255-268, 2001.
- 4 GANNE, F., GANNE, F.; CACHET, C.; MAURIN, G.; WIART, R.; CHAUVEA, E.; PETITJEAN, J., Impedance spectroscopy and modeling of zinc deposition in chloride electrolyte containing a commercial additive, Journal of applied Electrochemistry, v. 30, p. 665-673, 2000.
- 5 SILVA, P.S.G., Ligas de zinco de interesse tecnológico: estudo de revestimento anticorrosivo ZnAl e da eletrodeposição do semicondutor ZnTe. 2006. 121f. Dissertação (Doutorado em Química Inorgânica) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Ce, 2006.
- 6 REGONE, N.N., Anodização de Ligas de Alumínio por Corrente Pulsada. 2004. 175p. Dissertação (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, UNICAMP, Campinas, SP.
- 7 SPERB, A.L.F., Caracterização das ligas zinco-níquel eletrodepositadas a partir de solução de cloreto. 88 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2001.
- 8 ASHASSI-SORKHABI, H., MORADI-HAGHIGHI, M., HOSSEINI, M.G., Effect of rare earth (Ce, La) compounds in the electroless bath on the plating rate, bath stability and microstructure of the nickel-phosphorus deposits, Surface & Coatings Technology, v. 202, p. 1615-1620, 2008.
- 9 PALMA, E., PUENTE, J.M., MORCILLO, M., The atmospheric corrosion mechanism of 55%Al-Zn coating on steel, Corrosion Science, v. 40, p. 61-68, 1998.